

UTILIZAÇÃO DE ESPECTROMETRIA GAMA PARA ANÁLISE DE ^{228}Ra NAS ÁGUAS

Luís Henrique Mancini¹ e Daniel Marcos Bonotto²

Resumo - Implementou-se uma metodologia para a determinação nas águas do isótopo natural de rádio, o ^{228}Ra , a qual foi utilizada na caracterização de águas subterrâneas e superficiais provenientes da área de mineralização de tório e terras raras situada no Morro do Ferro, planalto de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil. Os valores determinados para as atividades de ^{228}Ra nas águas de 5 furos de sondagem perfurados na área variaram de 0,5 a 391,2 pCi/l, enquanto que para as águas superficiais a variação foi de 1,0 a 13,9 pCi/l.

Palavras-chave - rádio, água, Morro do Ferro.

INTRODUÇÃO

A presença de rádio na fase líquida pode estar associada à interação das águas com rochas, minerais, solos, corpos mineralizados, onde as atividades de mineração e processamento de materiais de importância comercial como fosfatos, apatita, cobre, ouro, lignita, carvão ou bauxita podem causar enriquecimento de Ra nos recursos hídricos em superfície e subsuperfície.

O comportamento geoquímico do rádio em nosso clima, envolvendo sua mobilização para as águas, é pouco conhecido, o que em parte se deve às dificuldades analíticas existentes para a sua quantificação. O ^{226}Ra e o ^{228}Ra são os isótopos de rádio de ocorrência natural mais abundantes, sendo o primeiro descendente do ^{238}U e o segundo do ^{232}Th . O presente trabalho descreve as etapas analíticas desenvolvidas para

¹ Pós-graduando em Geociências e Meio Ambiente - IGCE - UNESP - RC - e-mail - lmancini@caviar.igce.unesp.br.

² Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE - UNESP - RC - e-mail - dbonotto@dpm.igce.unesp.br

implementar metodologia no LABIDRO (Laboratório de Isótopos e Hidroquímica - Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE - UNESP - Rio Claro) - destinada à determinação de ^{228}Ra nas águas, tendo em vista que a quantificação de ^{226}Ra já foi descrita por MANCINI & BONOTTO (1997). A técnica implantada foi utilizada na análise de amostras de águas subterrâneas e superficiais coletadas no Morro do Ferro, situado no planalto de Poços de Caldas, estado de Minas Gerais, área bastante conhecida devido à ocorrência de mineralização de tório e terras raras em presença de diques de magnetita encaixados em camadas argilosas, constituindo, portanto, uma importante fonte natural de ^{228}Ra .

Para a realização do trabalho, foram coletadas amostras de águas subterrâneas provenientes de 5 furos de sondagem perfurados no Morro do Ferro (IPT, 1982; HOLMES *et al*, 1992) e de águas superficiais do Córrego Sul (LEI, 1984), que recebe a maior parte da drenagem da área. Armazenou-se em frasco de polietileno um volume de 15 a 20 litros para cada amostra coletada.

METODOLOGIA

Em laboratório, as amostras foram filtradas em membrana Millipore de $0,45\ \mu\text{m}$ e divididas em duas alíquotas de igual volume, adicionando-se a uma delas o traçador radioativo ^{133}Ba , com atividade correspondente a 1324 pCi. As duas alíquotas foram, então, evaporadas até se atingir um volume final de 100 ml.

Para a extração do Ra, utilizou-se o método de precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ descrito por HANCOCK & MARTIN (1991), onde, ao sal $\text{Pb}(\text{Ra})\text{SO}_4$ adicionou-se EDTA amoniacal 0,1 M (pH 10) para a sua solubilização. Para separar o Ra do Ac e do Th, empregou-se uma resina de troca aniônica (AG1-X8 de 100 a 200 mesh na forma cloreto).

A espectrometria gama foi utilizada neste trabalho para a quantificação de ^{228}Ra , que se baseou no princípio do equilíbrio radioativo entre o ^{228}Ra e seu descendente imediato, isto é, o ^{228}Ac , que ocorre em aproximadamente 45 horas (Figura 1).

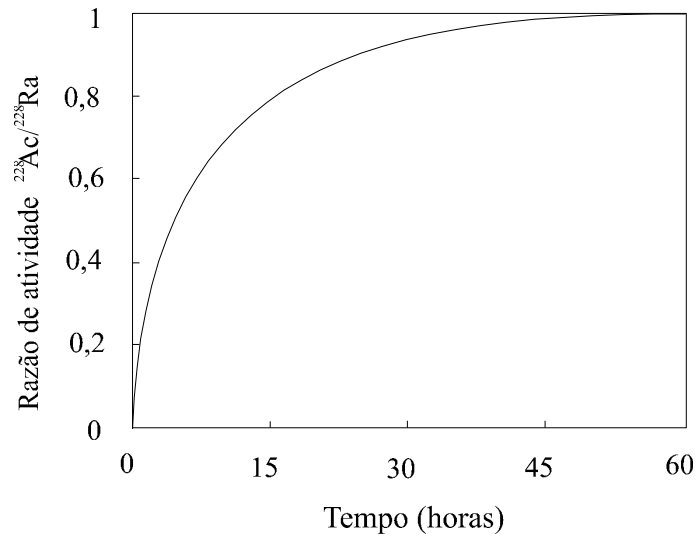


Figura 1. Equilíbrio radioativo do ²²⁸Ac com seu "pai" o ²²⁸Ra.

O sistema utilizado para detecção da radiação gama é composto de um detector de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço, pré-amplificador, amplificador, e computador possuindo uma placa ACE 2k da EG&G Ortec, controlada por um software simulador de analisador multicanal (1024 canais).

Após a definição das emissões gama de interesse para a quantificação do ²²⁸Ac, procedeu-se a calibração do sistema espectrométrico por intermédio de diferentes fontes radioativas unielementares, inclusive o próprio ¹³³Ba (Figura 2).

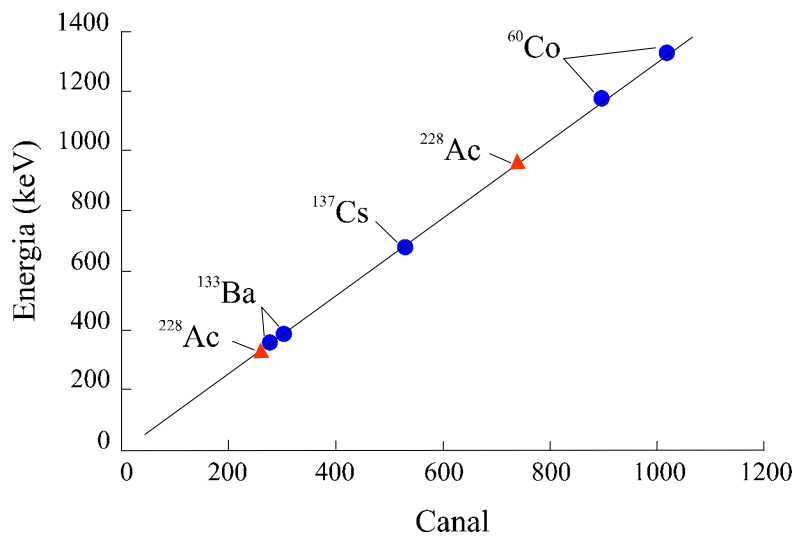


Figura 2. Curva de calibração do espectrômetro gama para mensuração do ²²⁸Ac.

Devido a sobreposição dos picos do ^{133}Ba com o pico de baixa energia do ^{228}Ac , foi necessário que se processasse quimicamente as amostras em duplicata. As taxas de contagens para cada pico foram calculadas usando o procedimento descrito no manual do software Maestro versão A65-BI da EG&G Ortec. Determinou-se, então, a razão de atividade (RA) entre o pico do ^{228}Ac de menor energia (1) e o pico de maior energia (2), para o espectro sem o traçador radioativo (^{133}Ba) (Figura 3a). Para o espectro contendo ^{133}Ba , a razão foi efetuada entre o pico do ^{133}Ba sobreposto ao pico do ^{228}Ac (3) e o pico de maior energia do ^{228}Ac (4) (Figura 3b).

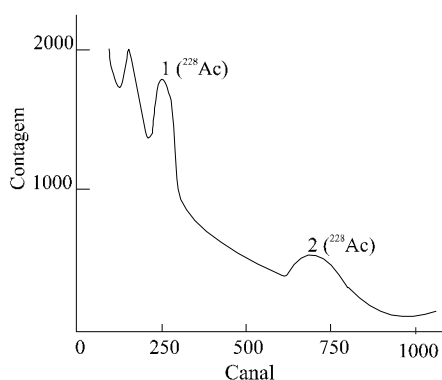


Figura 3a.. Espectro gama ilustrativo dos picos de ^{228}Ac para o cálculo da razão de atividade (RA).

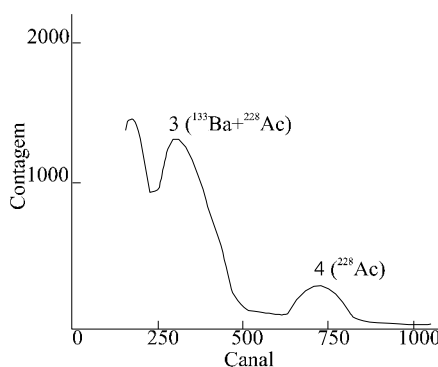


Figura 3b. Espectro gama ilustrativo dos picos de ^{133}Ba e ^{228}Ac , para o cálculo da razão de atividade (RA).

As razões são representadas da seguinte maneira:

$$RA_{1/2} = \frac{Tc_1}{Tc_2} \quad (01), \quad RA_{3/4} = \frac{Tc_3}{Tc_4} \quad (02)$$

(onde, Tc = taxa de contagem).

Como Tc_3 é a somatória da taxa de contagem de dois picos sobrepostos, então, pode-se escrever que:

$$Tc_3 = Tc_{Ba} + Tc_{Ac} \quad (03),$$

onde, Tc_{Ba} é a taxa de contagem para bário e Tc_{Ac} é a taxa de contagem para o actínio.

Substituindo-se Tc_3 na equação 02:

$$RA_{3/4} = \frac{Tc_{Ba} + Tc_{Ac}}{Tc_4} \quad (04).$$

Remanejando a Eq.(04) é possível escrever:

$$Tc_{Ba} = \left(RA_{3/4} - \frac{Tc_{Ac}}{Tc_4} \right) \cdot Tc_4 \quad (05)$$

Porém,

$$\frac{Tc_{Ac}}{Tc_4} = RA_{1/2} \quad (06).$$

Portanto:

$$Tc_{Ba} = (RA_{3/4} - RA_{1/2}) \cdot Tc_4 \quad (07).$$

Finalmente, a atividade medida Tc_{Ba} é comparada com a atividade do traçador colocado na amostra (1324 pCi), de maneira a levar em conta o rendimento químico do processo de extração, chegando-se à seguinte equação:

$$At_{Ra} = \frac{Tc_4 \cdot 1324}{Tc_{Ba}} \quad (08),$$

onde At_{Ra} corresponde à atividade do ^{228}Ra na amostra, em pCi. Para a uniformização dos dados, dividiu-se o valor da atividade At_{Ra} pelo volume de água analisado e para a averiguação se baixas taxas de contagem realmente corresponderam a valores da amostra determinou-se o nível crítico estabelecido por Currie (1968) para as regiões de leitura do ^{228}Ac .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas taxas de contagem situaram-se abaixo do limite crítico de detecção (Lc), não tendo sido possível a caracterização do pico do ^{228}Ac , motivo pelo qual definiu-se a mínima atividade possível de detecção, Am , expressa pela relação $Am = \frac{Lc \cdot 1324}{Tc_{Ba}}$. Na

Tabela 1 constam todos os valores determinados para a atividade de ^{228}Ra , onde os códigos das amostras são os mesmos utilizados por IPT (1982) e HOLMES *et al.* (1992), isto é, Vert. corresponde ao vertedouro construído para se medir a vazão do córrego Sul e Pr. Vert., refere-se ao ponto de coleta a cerca de 100 m a montante do vertedouro.

Quando comparados os valores de atividade de ^{228}Ra determinados por FRANCA (1983) para águas subterrâneas e superficiais do Morro do Ferro com os resultados obtidos neste trabalho, observa-se uma razoável correspondência entre os mesmos,

sendo necessária a realização de mais análises para interpretar apropriadamente as diferenças.

Tabela 1 - Atividade de ^{228}Ra para as amostras de águas subterrâneas e superficiais, provenientes do Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG), para as duas etapas de coleta.

Amostra	Coleta de 24 e 25/07/96			Coleta de 06/01/97		
	Volume (l)	Atividade (pCi)	Ativ./vol. (pCi/l)	Volume (l)	Atividade (pCi)	Ativ./vol. (pCi/l)
MF-12	8,00	453,2	56,6	8,50	50,4	5,9
SR-4	9,50	< 6,0	< 0,6	7,75	< 5,1	< 0,7
SR-5	6,50	1.095,1	168,5	7,25	2.836,2	391,2
SR-6	7,25	< 3,6	< 0,5	7,50	36,4	4,9
SR-9	7,50	61,7	8,2	8,50	1.227,4	144,4
Pr. Vert.	8,30	< 12,3	< 2,5	9,00	125,5	13,9
Vert.	8,00	< 8,6	< 1,1	8,60	< 8,8	< 1,0

Dessa forma, os resultados obtidos denotam que a metodologia implementada é apropriada para a quantificação de ^{228}Ra nas águas, onde o nível crítico de detecção auxiliou na identificação de sinais próximos ao da radiação de fundo, assegurando confiabilidade no método, que para ser utilizados na análise de amostras com baixo teor de rádio, requer o processamento químico de um volume de material maior que 20 l.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp, pelo apoio financeiro e à Capes pela bolsa de mestrado concedida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. **Anal. Chem.** v.40, p. 586-593, 1968.
- FRANCA, E. P. ^{228}Ra and ^{226}Ra data in surface waters and groundwaters from the Morro de Ferro. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Unpublished report, 1983.
- HANCOCK, G. J. & MARTIN, P. Determination of Ra in Environmental Samples by α -particle Spectrometry. **Appl. Radiat. Isot.** v.42, n.1, p. 63-69 1991.

- HOLMES, D. C., PITTY, A. E. & NOY, D. J. Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas Caldera and the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Brazil. Uppsala, Swedish nuclear fuel and waste management Co. Poços de Caldas Project, series Rep. 5: 1992, 55p.
- IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) S/A **Estudos para caracterização do comportamento do lençol freático na área do Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG)**. São Paulo, DMGA. Relatório, 16423 (22): 1982, 16p.
- LEI, W. **Thorium mobilization in a terrestrial environment**. New York, New York University Medical Center, Ph.D. Thesis, 414p, 1984.
- MAESTRO FOR WINDOWS- MCA emulator for microsoft windows. Software user's manual software version 3.2- usa. ortec 761590 manual revision D- 41360596.
- MANCINI, L. H. & BONOTTO, D. M. O ^{226}Ra em águas superficiais e subterrâneas do Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG). 5º Congresso da Internacional Sociedade Brasileira de Geofísica, São Paulo, out. 1997.