

BR9533240
INIS-BR--3519



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE ^{210}Pb EM ÁGUAS MINERAIS
DA CIDADE DE ÁGUAS DA PRATA**

SANDRA REGINA DAMATTO MOREIRA

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de "Mestre
em Ciências" na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Barbara Paci Mazzilli

**São Paulo
1993**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

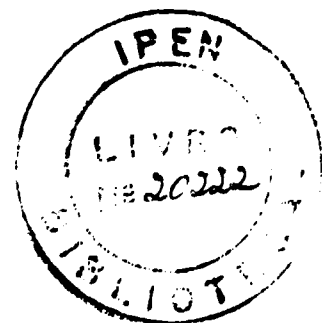
DETERMINAÇÃO DE ^{210}Pb EM ÁGUAS MINERAIS
DA CIDADE DE ÁGUAS DA PRATA

SANDRA REGINA DAMATTO MOREIRA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de "Mestre em Ciências" na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Barbara Paci Mazzilli

SÃO PAULO
1993



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

DETERMINAÇÃO DE ^{210}Pb EM ÁGUAS MINERAIS
DA CIDADE DE ÁGUAS DA PRATA

SANDRA REGINA DAMATTO MOREIRA

RESUMO

A concentração de ^{210}Pb foi determinada em doze fontes de água mineral da cidade de Águas da Prata.

O ^{210}Pb foi determinado por meio do ^{210}Bi , pela medida da atividade beta total de um precipitado de $^{210}\text{PbCrO}_4$, após separação de elementos interferentes por complexação com ácido nitrilo tri-acético em pH básico.

A medida beta total do ^{210}Bi foi realizada em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo.

Foram observadas concentrações na faixa do limite inferior de detecção a 1240mBq/L. O procedimento radioquímico adotado apresentou um rendimento em torno de 85% e um limite inferior de detecção de 4,9mBq/L.

A dose equivalente comprometida efetiva e a dose equivalente comprometida no osso (órgão considerado crítico para a ingestão de ^{210}Pb) foram estimadas com o objetivo de avaliar a importância deste radionuclídeo na exposição à radiação decorrente da ingestão destas águas.

Foram observadas doses equivalentes comprometidas efetivas de até 1,1mSv/a e doses equivalentes comprometidas no osso de até $1,7 \times 10^1$ mSv/a.

DETERMINATION OF ^{210}Pb IN MINERAL SPRING WATERS
OF ÁGUAS DA PRATA CITY

SANDRA REGINA DAMATTO MOREIRA

A B S T R A C T

Concentration levels of ^{210}Pb have been analyzed in 12 mineral spring waters of Águas da Prata city.

The ^{210}Pb concentration was determined through ^{210}Bi , by measuring the gross beta activity of the $^{210}\text{PbCrO}_4$ precipitate after separation from interfering elements by complexation with nitrilo tri acetic acid at basic pH.

The ^{210}Bi beta activity was carried out in a low background gas flow proportional counter.

Concentrations ranging from lower limit of detection to 1240mBq/L were observed for ^{210}Pb .

The radiochemical procedure adopted presented a chemical yield around 85% and a lower limit of detection of 4,9mBq/L.

Dose calculations were performed in order to evaluate the importance of this radionuclide to the radiation exposure due to the ingestion of these waters.

Based upon measured concentrations, committed effective doses up to 1,1mSv/y and committed doses to the bone up to 1.7×10^1 mSv/y were observed for ^{210}Pb .

ÍNDICE

Página

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Radioatividade natural.....	5
1.2 - Radioatividade das águas.....	12
1.3 - As fontes de água mineral de Águas da Prata.....	13
1.4 - Classificação das águas minerais radioativas.....	19
1.5 - Objetivos do trabalho.....	20

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES SOBRE O CHUMBO

2.1 - A química do chumbo.....	21
2.2 - Características radiológicas do chumbo.....	23
2.3 - Fontes de ^{210}Pb no meio ambiente.....	24
2.2.1 - Ar atmosférico.....	24
2.2.2 - Precipitação pluviométrica.....	26
2.2.3 - Água potável.....	27
2.2.4 - Alimentos.....	27
2.4 - Distribuição e excreção de ^{210}Pb do corpo humano.....	28

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Metodologias disponíveis para determinação de ^{210}Pb ...	31
3.2 - Procedimento experimental adotado.....	33

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 - Coleta das amostras.....	38
4.2 - Determinação da eficiência de contagem.....	41
4.3 - Determinação do background.....	43
4.4 - Determinação do limite inferior de detecção.....	44
4.5 - Determinação da concentração de ^{210}Pb	46

4.6 - Estimativa da dose equivalente comprometida efetiva no
corpo inteiro e dose equivalente comprometida no osso 49

CAPITULO 5

CONCLUSÕES..... 51

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS..... 53

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Radioatividade natural

O homem, no ambiente em que vive, está exposto a vários graus de exposição à radiação natural dependendo de sua atividade e localização.

A radiação cósmica, interagindo com a atmosfera e crosta da Terra e produzindo radionuclídeos, é um tipo de radiação natural a que o homem está exposto. Outra fonte de radiação natural são os minerais encontrados na crosta da Terra que possuem na sua composição um ou mais radioisótopos.

Todas estas exposições, exceto aquelas da radiação cósmica direta, são produzidas pela radiação que vem dos radionuclídeos naturais do meio ambiente. Estes radionuclídeos são classificados em duas classes, os cosmogênicos e os primordiais⁽¹⁾.

Os radionuclídeos cosmogênicos são produzidos através de reações entre raios cósmicos e núcleos na atmosfera, solo e água. São emissores de raios gama, raios-X e partículas beta e o intervalo de meia vida varia de milhões de anos a uma fração de segundos.

Em termos de exposição do homem, os quatro radionuclídeos cosmogênicos que mais contribuem são o carbono-14, trítio (^3H), sódio-22 e berílio-7 sendo que os três primeiros são

isótopos de elementos abundantes no corpo humano⁽²⁾.

Os radionuclídeos primordiais são aqueles que são associados com a formação da Terra e são na sua maioria isótopos de elementos pesados que pertencem a três séries radioativas encabeçadas pelo urânio-238, urânio-235 e tório-232 (figuras 1, 2 e 3, respectivamente).

Quando os membros destas séries não são submetidos a nenhuma separação química ou física eles atingem um estado de equilíbrio radioativo onde a taxa de decaimento de cada nuclídeo é muito próxima à do nuclídeo cabeça da série⁽²⁾.

A série do urânio-238 pode ser dividida em quatro sub-séries. Em cada sub-série a atividade do pai imediato controla a atividade dos produtos. As sub-séries são:

- a) ^{238}U e ^{234}U , que se encontram em equilíbrio radioativo;
- b) ^{226}Ra que está frequentemente separado de seu precursor e se distribui na natureza de maneira diferente do urânio e tório;
- c) ^{222}Rn , que é um gás inerte e deve emanar de seu pai, mais seus filhos de meia vida curta ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi e ^{214}Po ;
- d) Os produtos de decaimento do radônio de meia vida longa ^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po .

A série do actínio (^{235}U) possui menos importância uma vez que a porcentagem de ^{235}U na composição do urânio natural é pequena (0,73%) quando comparada com a do ^{238}U que é 99,27%.

A série do ^{232}Th pode ser dividida em três sub-séries:

- a) Apenas ^{232}Th ;
- b) A sequência ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th e ^{224}Ra ;
- c) O gás inerte ^{220}Rn e seus filhos de meia vida mais longa ^{212}Pb e ^{212}Bi .

Fora dos membros das séries de decaimento radioativo natural, encontram-se ainda muitos outros nuclídeos radioativos, como o potássio que tem além de dois isótopos estáveis, um isótopo

radioativo, o ^{40}K com meia vida de $1,28 \times 10^9$ anos e uma abundância relativa de 0,012%⁽³⁾.

Os radionuclídeos naturais são encontrados na crosta da Terra em todo o meio ambiente, como solo, água e atmosfera. Sua concentração varia com a localização geográfica, origem geológica dos solos e história climática, hidrológica e agrícola. O uso de fertilizantes em várias situações na agricultura afeta a concentração dos radionuclídeos, como no caso do ^{40}K quando são usados fertilizantes que possuem potássio.

Alguns dos fertilizantes usados têm altas concentrações de outros radionuclídeos naturais, particularmente urânio natural e isótopos de rádio. Os fertilizantes afetam, portanto, o transporte físico e absorção biológica dos radionuclídeos do solo para as plantas⁽⁴⁾.

Como resultado da distribuição dos radionuclídeos no solo, estes também são encontrados em fontes de água natural e, portanto, estas águas seriam uma fonte de absorção dos radionuclídeos naturais na dieta humana.

Mas geralmente estas águas naturais são processadas extensivamente, nos países mais desenvolvidos da América do Norte e Europa, antes de serem utilizadas como água potável e com isso espera-se que o tratamento reduza as concentrações dos radionuclídeos.

A dieta humana é a fonte principal de absorção da radioatividade natural e de exposição interna do homem. A concentração dos radionuclídeos naturais nos alimentos varia muito com a localização e situação local de cultivo, como práticas agrícolas (uso ou não de fertilizantes), e manufatura dos alimentos.

Além de serem encontrados no solo, água e alimentos, os radionuclídeos naturais são encontrados também na atmosfera. Os

isótopos de radônio, por serem um gás inerte, difundem facilmente do solo para a atmosfera. O ^{222}Rn , por ter uma meia vida (3,82 dias) maior que os outros isótopos de radônio, juntamente com seus filhos, é o que mais contribui para a exposição do homem através da inalação.

O radônio é liberado como produto de decaimento do solo, rochas e águas. Está também presente no gás natural e outros combustíveis fósseis.

Dos filhos do radônio os radionuclídeos que merecem maior atenção são os que formam a última sub série da série do urânio-238 e que possuem maior meia vida: ^{210}Pb com meia vida de 22,3 anos, ^{210}Bi com meia vida de 5,013 dias e ^{210}Po com meia vida de 138,38 dias.

Estes radionuclídeos, por serem emissores alfa e beta, são importantes sob o ponto de vista de proteção radiológica, pois contribuem com uma dose significativa devido à irradiação interna. Quando os três radionuclídeos estão em equilíbrio radioativo, a dose do ^{210}Po é muito maior que a do ^{210}Pb e ^{210}Bi e com isso o ^{210}Po é considerado separadamente⁽⁴⁾.

No entanto a atividade de ^{210}Po , no meio ambiente como também no homem, é em geral rigorosamente relacionada à do ^{210}Pb que é o seu precursor de meia vida mais longa e age como um carregador. Já o ^{210}Bi tem uma meia vida muito curta quando comparada com a do ^{210}Pb e assim quase sempre assume-se que ele está em equilíbrio com o ^{210}Pb nos vários compartimentos do meio ambiente e no corpo humano.

Ultimamente tem aumentado o interesse em se estudar os radionuclídeos das séries naturais nos locais que apresentam uma radiação de fundo elevada, devido ao fato deles serem predominantemente emissores alfa e beta e portanto serem considerados relevantes para a irradiação interna devido à ingestão e inalação.

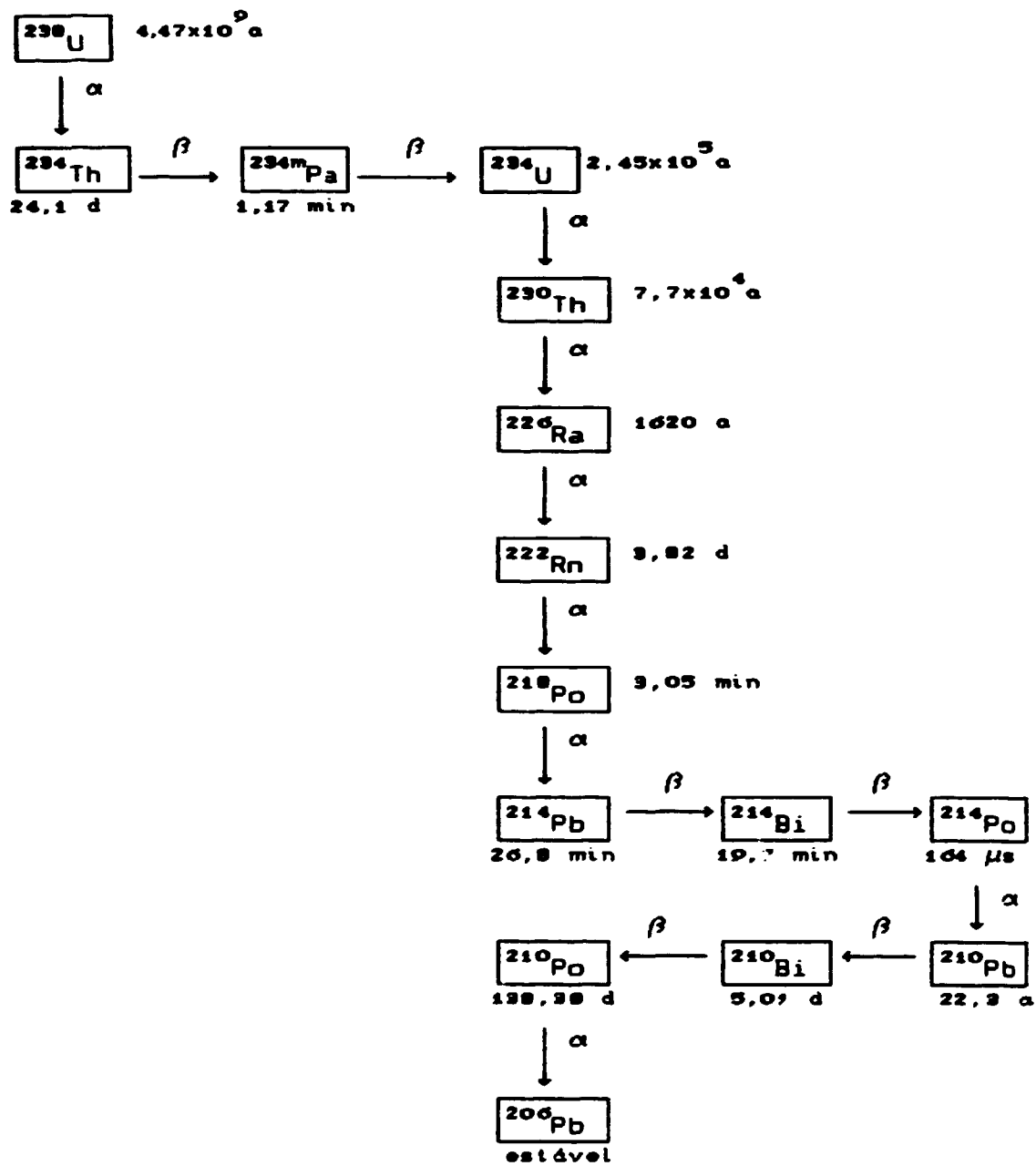


Figura 1 - Esquema da família radioativa natural do ^{238}U (5)

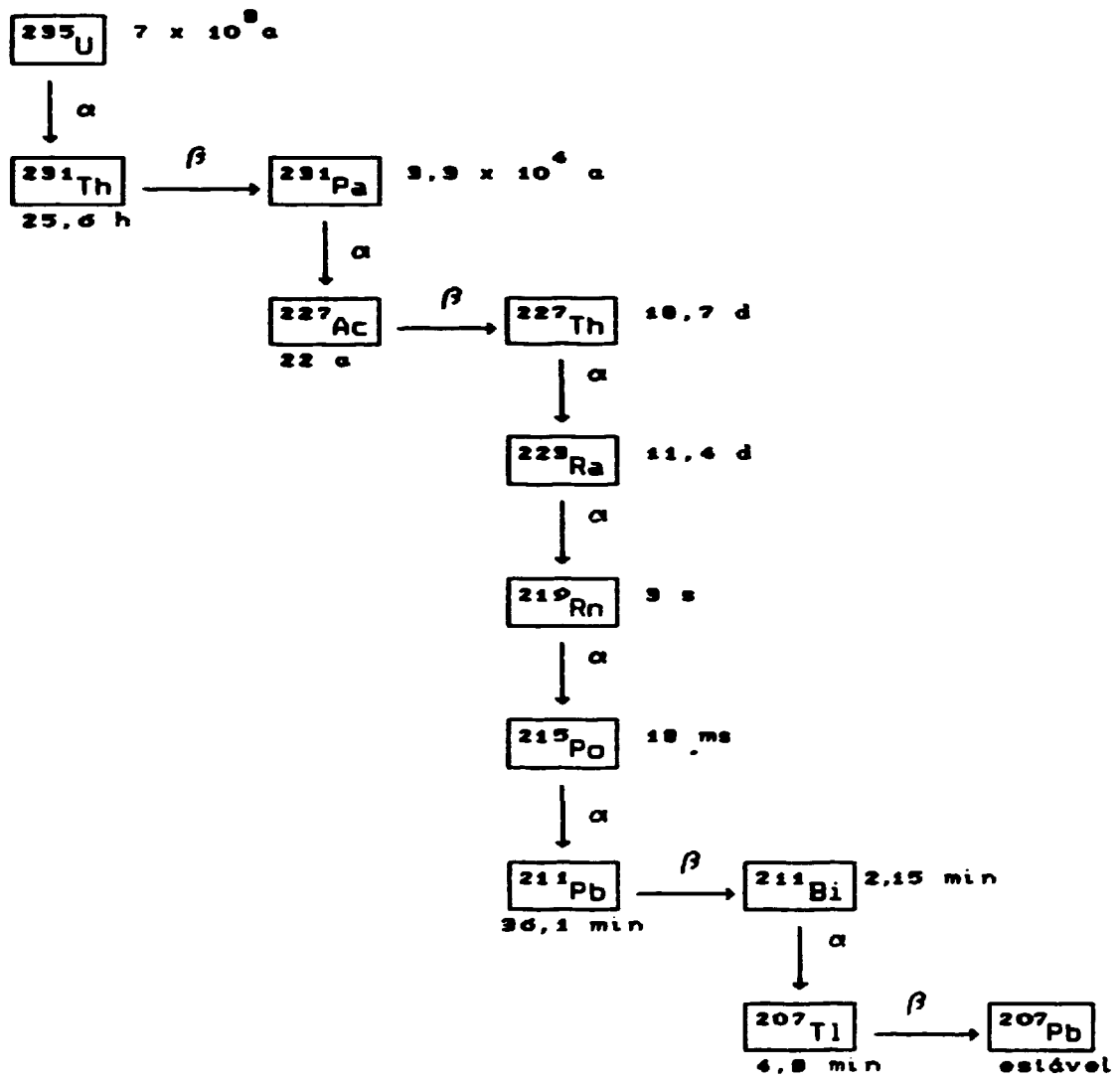


Figura 2 - Esquema da família radioativa natural do ^{235}U (5)

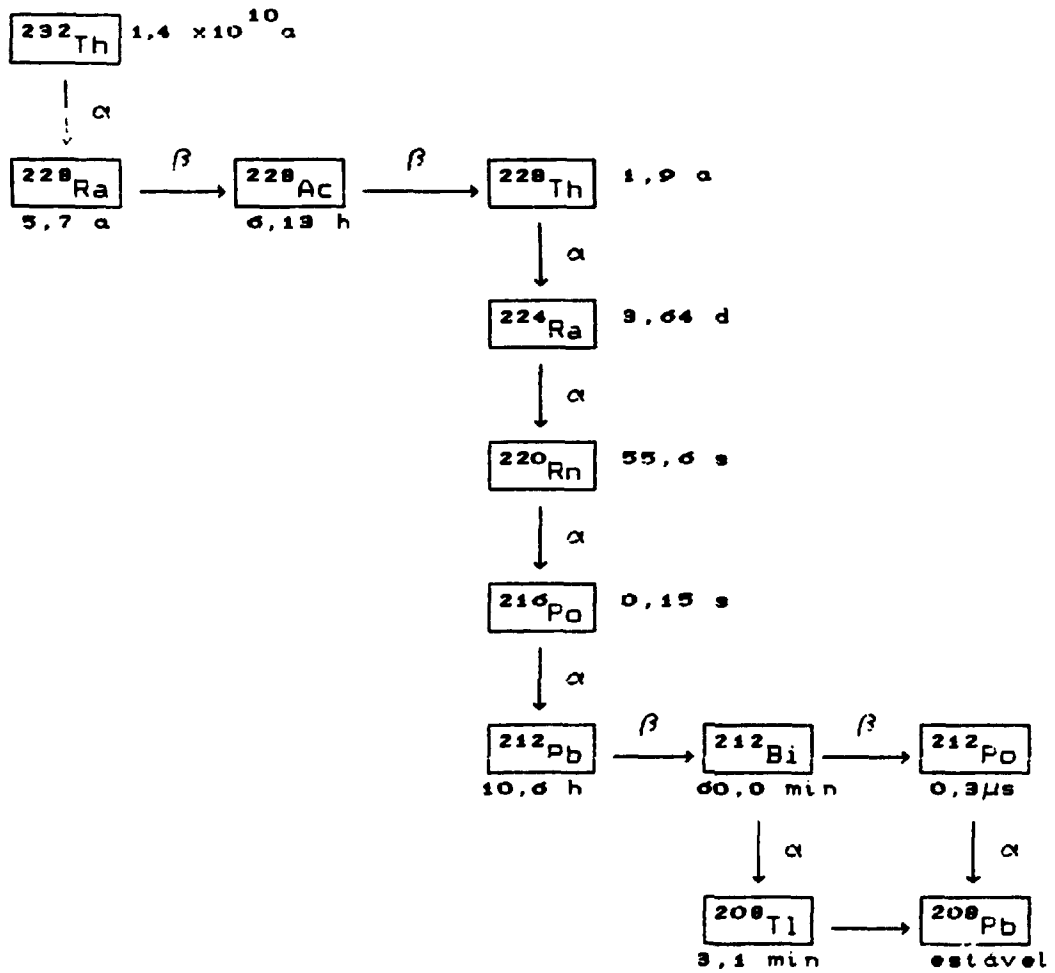


Figura 3 - Esquema da família radioativa natural do ²³²Th (5)

1.2 - Radioatividade das Águas

A radioatividade natural das águas é proveniente dos elementos radioativos nela dissolvidos e dos gases de alguns elementos radioativos difundidos das rochas subterrâneas. Todos estes elementos radioativos, em princípio, podem ser arrastados pelas correntes subterrâneas, porém nem todos podem ser observados na emergência das fontes^(6,7).

Dentre os elementos radioativos encontrados nas águas minerais, os isótopos de radônio são os mais abundantes.

Como o gás radônio é quimicamente inerte, não forma compostos químicos, apresentando grande solubilidade. Ele pode ser detectado por suas propriedades radioativas, tanto por seu decaimento com emissão de partículas alfa de energia bem definida, quanto pelo seus produtos de decaimento⁽⁷⁾.

O isótopo radioativo do gás radônio que é encontrado nas fontes em maior proporção é o ^{222}Rn , membro da família do ^{238}U . Os outros isótopos radioativos existentes são o ^{220}Rn de meia vida de 54,5 segundos e o ^{219}Rn de meia vida de 3,9 segundos, difíceis de serem encontrados devido às suas meias vidas muito pequenas quando comparadas com a do ^{222}Rn .

Como o ^{222}Rn possui meia vida mais longa dentre os três isótopos existentes, este pode migrar maiores distâncias a partir da sua origem, sendo o nuclídeo que melhor caracteriza a radioatividade nas águas. Sua distribuição na natureza está diretamente relacionada com seu antecessor imediato, o ^{226}Ra (meia vida de 1622 anos). O equilíbrio entre esses isótopos é estabelecido em cerca de 25 dias⁽⁸⁾.

A incorporação de ^{222}Rn na água ocorre quando esta atravessa uma zona portadora de ^{226}Ra , com ou sem presença de urânio e também quando o ^{222}Rn emanado por esta zona atinge um lençol localizado dentro do alcance de difusão do gás.

Em suma a radioatividade das águas minerais é devida ao radônio e seus ascendentes e descendentes (figuras de 1 a 3), em particular o ^{226}Ra e ^{210}Pb .

Embora o ^{222}Rn seja o responsável pela maior parte da radioatividade presente nas águas minerais na fonte, por ser um gás inerte que emana facilmente da água e devido à sua meia vida relativamente pequena, sua atividade costuma decair de várias ordens de grandeza decorrido algum tempo.

No Brasil a radioatividade das águas minerais na fonte foi objeto de estudos desde o início do século, segundo histórico realizado por Szikszay⁽⁹⁾. Os radionuclídeos detectados com maior frequência nestes estudos são o ^{228}Ra , ^{226}Ra e ^{222}Rn ⁽⁶⁻⁹⁾. No Estado de São Paulo existem várias fontes cujas águas minerais radioativas são engarrafadas para o consumo humano⁽⁷⁾. Dentre estas, as fontes da cidade de Águas da Prata são classificadas como as mais radioativas.

1.3 - As fontes de água mineral de Águas da Prata

A cidade de Águas da Prata situa-se na borda ocidental do Planalto de Poços de Caldas, na porção noroeste do Estado de São Paulo a uma altitude de 843 metros e é conhecida como estância hidromineral^(6,9).

O Planalto de Poços de Caldas, localizado a sudoeste do Estado de Minas Gerais, representa a maior intrusão alcalina do Brasil. Esta intrusão de forma quase circular, possui área de 780km^2 , diâmetro de 30 a 36 km e altitude média de 1300 metros acima do nível do mar⁽⁶⁾.

Os limites deste planalto são circundados por uma cadeia

ininterrupta de montanhas cujas altitudes variam de 1500 a 1700 metros. O pico mais alto no seu interior é o Morro do Ferro com 1541 metros. As altitudes das áreas circundantes situam-se em torno de 800 metros.

Essas montanhas circundando as rochas intrusivas, assemelham-se a um dique anelar. Erosões causadas por intemperismo ocorreram na parte interna do planalto, provocando um rebaixamento drástico das áreas internas, destacando assim as montanhas do contorno evidenciando o anel delimitante.

A conformação do Planalto, visualizado através de fotografias aéreas, identifica o que se poderia chamar de um grande vulcão extinto. Na realidade, através das formações geológicas existentes, presume-se que seja um vulcão, no qual não chegou a haver afusão pronunciada nas extremidades do dique anelar, ou melhor, que não houve nenhuma atividade explosiva durante o vulcanismo.

Este fato aconteceu há cerca de 60 a 80 milhões de anos, quando uma volumosa massa intrusiva de rochas alcalinas emergiu da Terra, rompendo a crosta numa área de aproximadamente 800km², a uma altura de 500m acima da altitude média circundante⁽⁶⁾.

Após este movimento de rochas intrusivas ocorreu um rebaixamento da área central deixando a superfície diversas jazidas de minerais raros, sobressaindo-se os radioativos, assim como ocorreram também intensas ações hidrotermais, fazendo com que toda a região tivesse um nível de radiação de fundo maior que o normal.

Devido ao fato de apresentar uma radiação de fundo elevada diversos pesquisadores tem estudado a região, determinando os principais radionuclídeos das séries naturais⁽¹⁰⁻¹⁷⁾ e também avaliando⁽¹⁸⁻²⁰⁾ o acréscimo de dose a que está sujeita a população que vive no local.

Os minérios de alto valor encontrados no planalto são: bauxita, argilas refratárias (aluminosas), zircônio, urânio, tório, molibidênio, elementos terras raras, vanádio, potássio, manganês e ferro⁽⁶⁾.

Fazem parte do planalto as cidades de Caldas, Andradas, Poços de Caldas e Águas da Prata, sendo que a única cidade que está totalmente dentro do Planalto é a cidade de Poços de Caldas (figura 4). Em todas as cidades são encontradas fontes de água mineral.

A cidade de Águas da Prata é uma cidade pequena com uma população de cerca de 6000 habitantes, que tem sua população triplicada nos finais de semana devido à presença de visitantes que utilizam suas águas para fins terapêuticos⁽²¹⁾.

Tanto a população local quanto os visitantes têm livre acesso a todas as fontes, pois em cada uma delas há bicas à sua disposição.

A figura 5 apresenta um esquema da cidade de Águas da Prata com a localização das fontes de água estudadas que foram: fonte Vilela (com três pontos de coleta: Vilela I, Vilela II e Vilela III), fonte São Bento, fonte Vitória, fonte do Padre, fonte Prata Radioativa, fonte Prata Nova, fonte Prata Antiga, fonte Paiol, fonte Platina e fonte do Balneário Teotônio Vilela.

As fontes Prata Radioativa, Prata Nova, Prata Antiga e Platina são da Empresa Águas Prata S/A e somente as três primeiras são usadas para fins comerciais.

A fonte Paiol é de propriedade particular e juntamente com a fonte Platina era antigamente engarrafada, entretanto, hoje ambas encontram-se fechadas e somente a fonte Paiol possui uma bica com acesso à população e aos visitantes.

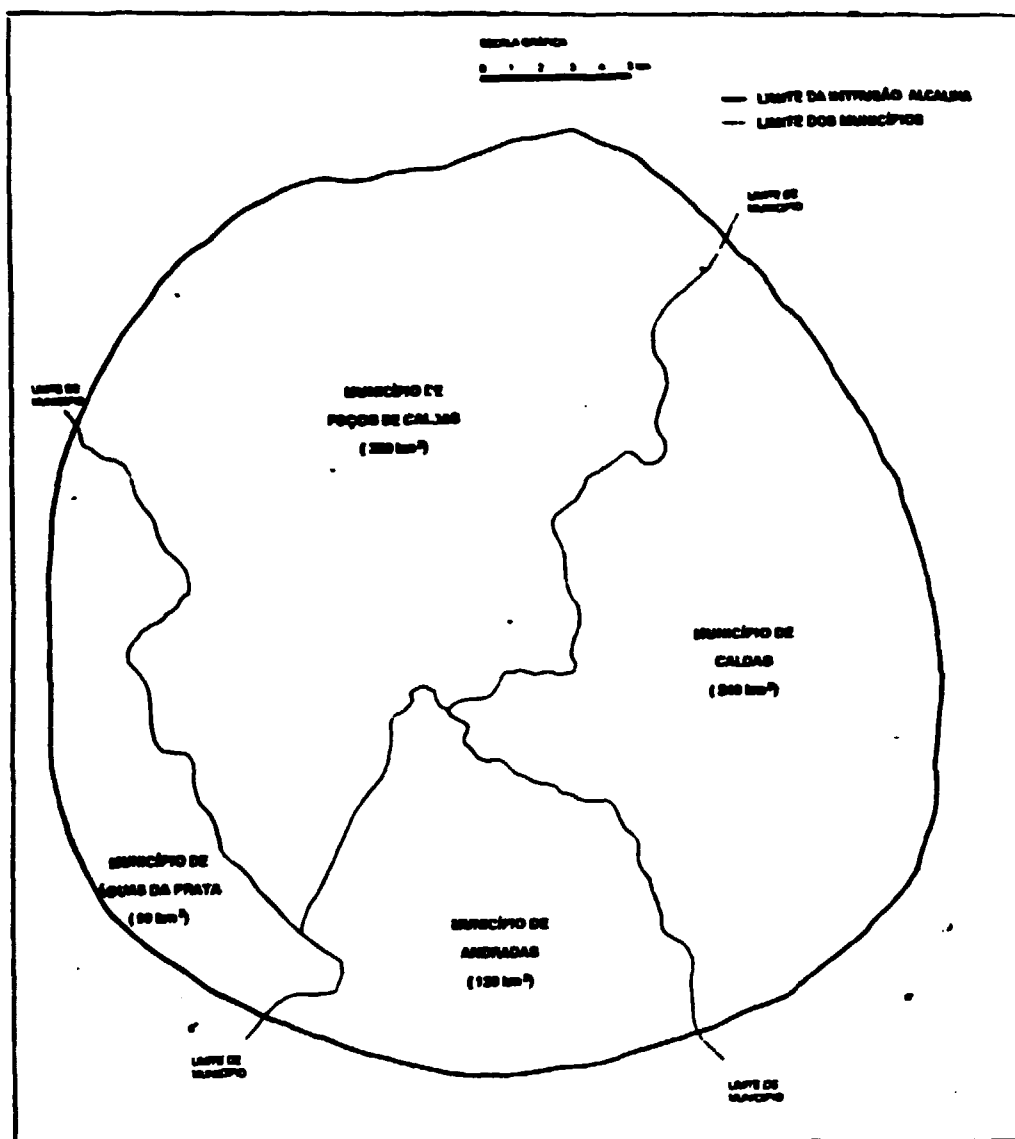


Figura 4 - Esquema do Planalto de Poços de Caldas⁽⁶⁾

A fonte Vitória está localizada na propriedade da Empresa Águas Prata S/A, com local de acesso ao público sob os cuidados da Prefeitura da cidade.

As fontes São Bento, Vilela e Padre são de propriedade

particular, mas também apresentam livre acesso ao público sob os cuidados da Prefeitura da cidade.

A fonte do Balneário Teotônio Vilela é de propriedade particular sendo usada no balneário para fins terapêuticos, mas também possui uma bica com acesso à população e aos visitantes.

Algumas fontes de água mineral da cidade de Águas da Prata, já foram estudadas por vários autores^(9,14,15).

Longo⁽¹⁴⁾ estudou três nascentes localizadas na jazida chamada "Soli-Deo", onde existe minério de urânio com teores médios de 0,30% de U_3O_8 , denominadas fonte Vilela, fonte São Bento e fonte São Miguel.

Segundo Longo estas três fontes são as mais radioativas do Estado de São Paulo e, no Brasil talvez sejam inferiores apenas à fonte Beija, localizada em Araxá, Minas Gerais.

Segundo Szikszay⁽⁹⁾ e Szikszay e Sampa⁽¹⁵⁾, a origem da radioatividade nas águas das diversas fontes estudadas em Águas da Prata está relacionada com os minerais radioativos encontrados nas rochas da região como: zircão, baddeleyita, minerais de tório, monazita e outros nas quais os elementos radioativos estão contidos na forma de impurezas.

A maioria das águas minerais destas fontes também já foi classificada quanto à sua composição química⁽⁹⁾.

As águas das fontes Prata Antiga, Prata Nova, Prata Radioativa, Platina e Paiol são classificadas como bicarbonatadas e as fontes Vilela, São Bento, Hotel Balneário Teotônio Vilela, do Padre e Vitória como oligominerais.

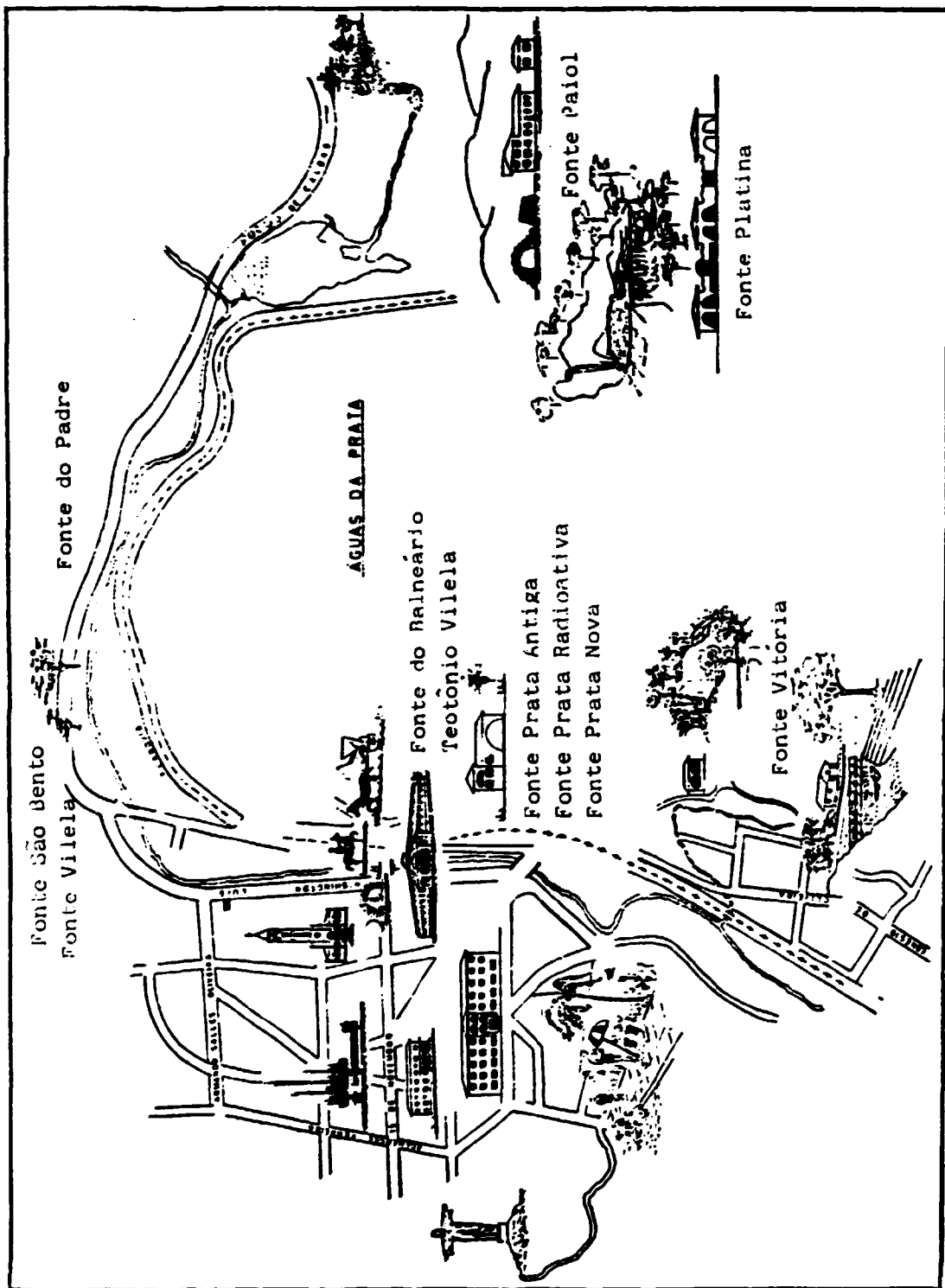


Figura 5 - Localização das fontes de água mineral estudadas da cidade de Águas da Prata.

1.4 - Classificação das águas minerais radioativas

A legislação brasileira classificou as águas radioativas em função do teor de radônio da seguinte maneira⁽⁷⁾:

- a) fracamente radioativa : 5 a 10 maches por litro;
- b) radioativas : 10 a 50 maches por litro;
- c) fortemente radioativas : mais de 50 maches por litro.

A unidade mache, utilizada no Brasil para análise de águas minerais de acordo com o decreto lei n^o 7841 de 8 de agosto de 1945, é definida como: "Um mache é a atividade de radônio contida num litro de água, sem levar em consideração seus produtos de decaimento e supondo que todas as partículas alfa emitidas fossem utilizadas, produzindo uma corrente de ionização igual a milésima parte de uma unidade eletrostática."

A utilização desta unidade de concentração não é recomendável pelas dificuldades práticas envolvidas na sua medição precisa e, por esse motivo, há tempos foi abolida internacionalmente. A unidade mais recomendável e normalmente utilizada em vários países para expressar as concentrações dos elementos radioativos nas águas é o Bq/L (1 Bq equivale aproximadamente a 0,07 maches).

Transformando a unidade mache em Bq, as águas podem ser classificadas como:

- a) abaixo de 71,4 Bq/L não radioativa;
- b) de 71,4 Bq/L a 142,9 Bq/L fracamente radioativa;
- c) de 142,9 Bq/L a 714,3 Bq/L radioativa;
- d) acima de 714,3 Bq/L fortemente radioativa.

Szikszay e Sampa⁽¹⁵⁾ estudaram algumas fontes de água mineral radioativa de Águas da Prata quanto ao teor de radônio e as classificaram como:

- a) as fontes Prata Antiga com média de 1607pCi/L (59,5Bq/L) e Paiol com média de 530pCi/L (19,6 Bq/L), não radioativas;
- b) as fontes Prata Radioativa com média de 3500pCi/L (129,6 Bq/L).

Platina com média de 3400pCi/L (125,9Bq/L) e Prata Nova com média de 2304pCi/L (85,3Bq/L), fracamente radioativas:

c) a fonte do Boi com média de 14342pCi/L (531,2Bq/L), radioativa:

d) as fontes Vilela com média de 34337pCi/L (1271,7Bq/L) e Vitória com média de 26197pCi/L (970,3Bq/L), fortemente radioativas.

Além destes estudos da concentração de radônio, já foram determinados também nestas águas minerais a concentração de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th e ^{228}Th ^(16,17) sendo que não existem na literatura dados a respeito da concentração de ^{210}Pb nestas fontes de água mineral.

1.4 - Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho é implantar a nível de rotina uma metodologia para a determinação de ^{210}Pb em amostras ambientais e aplicá-la em particular na análise das águas minerais das fontes de Águas da Prata.

Com os resultados obtidos será feita uma avaliação da dose na população da região devido à ingestão do ^{210}Pb presente nas águas locais.

Este trabalho faz parte de uma pesquisa mais ampla cujo principal objetivo é avaliar o risco decorrente da ingestão de água contendo ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{222}Rn e ^{228}Ra em regiões de radiação de fundo elevada.

A metodologia proposta é, portanto, adequada pois permite a determinação sequencial do ^{226}Ra e ^{228}Ra além do ^{210}Pb .

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES SOBRE O CHUMBO

2.1 - A química do chumbo⁽²²⁻²⁵⁾

O chumbo é um elemento químico de número atômico 82 e peso atômico 207.21 que pertence ao quarto grupo do sistema periódico. Tem características nitidamente metálicas e se encontra raramente no estado elementar.

O mineral mais importante de chumbo é a galena (sulfeto de chumbo), outros minerais de importância comercial são a cerussita (carbonato de chumbo) e anglesita (sulfato de chumbo).

O chumbo é considerado um mineral raro pois, sua abundância na crosta da Terra é aproximadamente $1.6 \times 10^{-3}\%$, no entanto ele se encontra na natureza concentrado em depósitos ricos o bastante para permitir a sua mineração. Geralmente o mineral ocorre associado com prata e zinco.

É largamente empregado na indústria para a fabricação de: acumuladores de chumbo em baterias elétricas, antidetonantes para carburantes como o chumbo tetraetila, projéteis para armas de pequeno calibre, como material de construção na forma de liga, como pigmentos e outros.

O chumbo metálico é azulado brilhante mas por prolongada exposição ao ar fica cinza opaco. É um metal de alta densidade

(11.34 g/cm³ à 20°C), maleável, flexível, apresenta baixo ponto de fusão(327,4°C) e baixa dureza. Estas características junto com sua alta resistência à corrosão são a base da maioria das muitas aplicações do chumbo metálico.

Normalmente apresenta dois estados de oxidação: +4 e +2, sendo que em soluções aquosas o estado mais importante é o +2 pois o +4 é instável ou insolúvel. Devido à estabilidade do estado de oxidação +2 em soluções aquosas, as reações de óxido redução não são importantes nos processos de separação e determinação do chumbo.

O chumbo metálico pode ser dissolvido facilmente em concentrações moderadas de ácido nítrico (8M), mas é resistente a ação de ácido sulfúrico moderadamente concentrado. Porém pode ser dissolvido em ácido sulfúrico concentrado e é oxidado por oxigênio na presença de ácido orgânico fraco como ácido acético. Forma numerosos sais, óxidos e compostos organometálicos pouco solúveis e alguns deles são apresentados na tabela 1.

O chumbo pode ser determinado por gravimetria, volumetria, colorimetria, polarografia, extração com solventes, troca iônica, cromatografia de papel e outros. De todos estes métodos o gravimétrico é um dos mais utilizados fornecendo resultados satisfatórios.

Tabela 1 - Sais insolúveis de chumbo⁽²³⁾

Fórmula	Solubilidade em água [*] g/100 mL H ₂ O
PbBr ₂	0.4554 ; 0,844 ²⁰ ; 4.71 ¹⁰⁰
PbCO ₃	0,0001 ²⁰
PbCl ₂	0.673 ⁰ ; 0.99 ²⁰ ; 3.34 ¹⁰⁰
PbCrO ₄	5,8 x 10 ⁻⁶⁽²⁰⁾
PbF ₂	0.064 ²
Pb(OH) ₂	0.0155 ²⁰
Pb(IO ₃) ₂	0,0012 ; 0,003 ²⁵
PbI ₂	0.044 ⁰ ; 0,063 ²⁰ ; 0,41 ¹⁰⁰
Pb ₂ O ₄	0.00016 ¹⁸
PbO	0.0017 ²⁰
Pb ₃ (PO ₄) ₂	0.000014
PbSO ₄	0,00425 ²⁵ ; 0.0056 ⁴⁰
PbS	0.00086
Pb(SCN) ₂	0.05 ²⁰
PbS ₂ O ₃	0.03
PbWO ₄	0.03

* temperatura em °C no índice

2.2 - Características radiológicas do chumbo

O ²¹⁰Pb junto com seu progenitor o ²²⁶Ra, ambos membros da família do urânio, é um dos radionuclídeos naturais que contribue com a mais alta dose de radiação para o homem^(26,27).

Além do ²¹⁰Pb (meia vida de 22.3 anos), existem ainda mais três isótopos do chumbo que ocorrem como membro das três séries radioativas naturais, são eles: ²¹⁴Pb (meia vida de 26.8

minutos) da família do urânio-238, ^{211}Pb (meia vida de 36.1 minutos) da família do urânio-235 e ^{212}Pb (meia vida de 10,64 horas) da família do tório-232 (figuras 1, 2 e 3, respectivamente).

Estes isotopos, entretanto, por possuírem meias vidas relativamente curtas quando comparadas com a do ^{210}Pb , não são considerados relevantes em termos de proteção radiológica.

A maior fonte de ^{210}Pb natural e seus filhos no meio ambiente se origina do decaimento do gás nobre ^{222}Rn , que se difunde do solo para atmosfera.

O ^{210}Pb pode se concentrar em vários compartimentos do meio ambiente e em organismos vivos podendo resultar em dose de radiação para o homem devido aos processos de inalação e ingestão.

As maiores fontes de ^{210}Pb que contribuem para a dose de radiação no homem são o ar atmosférico, os alimentos e a água potável. Outras fontes como o decaimento do ^{226}Ra no esqueleto e decaimento do ^{222}Rn atmosférico dissolvido nos fluidos do corpo podem ser considerados desprezíveis⁽²⁶⁾.

2.3 - Fontes de ^{210}Pb no meio ambiente

2.3.1 - Ar Atmosférico

A principal fonte de ^{210}Pb na atmosfera é decorrente da emissão de ^{222}Rn que se difunde do solo. A quantidade de ^{210}Pb atmosférico produzido desta maneira é estimada em 0,6 MCi/a ($2,22 \times 10^{10}$ MBq/a)⁽⁴⁾.

A concentração do ^{210}Pb no ar depende principalmente da

taxa de emissão do ^{222}Rn do solo e da distribuição latitudinal dos continentes e oceanos^(4,28). Algumas medidas experimentais da concentração do ^{210}Pb no ar em alguns locais do mundo mostram que os valores mais altos de concentração ocorrem em latitudes subtropicais e temperadas do hemisfério norte⁽⁴⁾.

Além da emissão do ^{222}Rn da superfície da Terra há também outras possíveis fontes de ^{210}Pb na atmosfera, natural ou artificial. O chumbo estável da atmosfera pode ser uma destas fontes. A concentração de ^{210}Pb no chumbo estável varia de $1,5\text{pCi}^{210}\text{Pb/g}$ chumbo ($0,06\text{Bq}^{210}\text{Pb/g}$ chumbo) a $501\text{pCi}^{210}\text{Pb/g}$ chumbo ($18,6\text{Bq}^{210}\text{Pb/g}$ chumbo), com um valor médio excluindo-se estes extremos, de $22\text{pCi}^{210}\text{Pb/g}$ chumbo ($0,8\text{Bq}^{210}\text{Pb/g}$ chumbo)⁽²⁶⁾.

A concentração natural de chumbo estável no ar atmosférico é de $5,43 \times 10^{-4} \mu\text{gPb/m}^3$. Usando o maior valor da concentração de ^{210}Pb no chumbo, tem-se que a atividade do ^{210}Pb existente no chumbo estável da atmosfera pode alcançar valores de até $2,7 \times 10^{-7} \text{pCi/m}^3$ ($0,1 \times 10^{-7} \text{Bq/m}^3$). Se for usado o valor médio da concentração, será obtido uma concentração de $1,2 \times 10^{-8} \text{pCi/m}^3$ ($0,044 \times 10^{-8} \text{Bq/m}^3$) que é um valor que pode ser considerado desprezível quando comparado com a concentração de ^{210}Pb ao nível do solo de latitudes médias que é $1,4 \times 10^{-2} \text{pCi/m}^3$ ($52 \times 10^{-3} \text{Bq/m}^3$)⁽²⁶⁾.

A combustão do chumbo tetraetila de motores a gasolina também pode ser considerada como uma fonte de ^{210}Pb na atmosfera, assim como a queima de combustível fóssil, como o carvão, em operações industriais^(26,28,29).

As explosões nucleares provenientes de testes de armas nucleares que ocorreram nas décadas passadas, principalmente nas regiões do Ártico, podem ser consideradas como uma possível fonte de ^{210}Pb na atmosfera^(26,28).

Jaworowski^(30,31) sugere que o ^{210}Pb que está naturalmente presente na atmosfera pode ser carregado pelo ^{210}Pb

artificial formado pela reação nuclear $^{208}\text{Pb}(\text{Zn},\gamma)^{210}\text{Pb}$ que ocorre com a explosão nuclear.

2.3.2 - Precipitação Pluviométrica

Todo o ^{210}Pb existente na precipitação pluviométrica é proveniente da atmosfera e retorna a Terra principalmente pela ação de limpeza da chuva em altitudes de 1 a 10 km^(28,32).

A distribuição global da concentração de ^{210}Pb na precipitação pluviométrica é similar à concentração ao nível do solo, tornando-se mais alta em latitudes médias. A média anual da concentração de ^{210}Pb em precipitação pluviométrica varia entre 0.2 pCi/L (7.4mBq/L) e 7 pCi/L (0.3Bq/L)^(4,33).

Algumas flutuações na concentração de ^{210}Pb são encontrados no gelo glacial da Europa e Antártica. Estas flutuações são causadas por influências naturais e atividade humana como testes de armas nucleares que ocorreram em décadas passadas. Alguns trabalhos determinam a idade do gelo e neve glacial pela medida de seu conteúdo de ^{210}Pb ⁽²⁶⁾.

A neve e a precipitação pluviométrica são raramente usadas para consumo humano. Porém em algumas regiões, como o Ártico, esta é a principal fonte de água, contribuindo de forma significativa para a absorção diária de ^{210}Pb na dieta alimentar⁽²⁶⁾. Um valor típico da concentração de ^{210}Pb em precipitação pluviométrica no hemisfério norte é 3pCi/L (0.1Bq/L)^(5,33).

2.3.3 - Água Potável

A água potável, junto com os alimentos e ar atmosférico, é uma das principais fontes de ^{210}Pb no meio ambiente que contribue com uma fração da dose recebida pelo homem⁽³⁴⁾.

A contribuição na dose é pequena porque geralmente a água utilizada para consumo humano passa por extensos tratamentos químicos, nos países desenvolvidos, o que reduz o teor de ^{210}Pb ⁽³⁵⁾.

O teor de ^{210}Pb em diferentes sistemas de abastecimento de água de vários países do mundo, varia de $0,011\text{pCi/L}$ ($0,41\text{mBq/L}$) a $0,127\text{pCi/L}$ ($4,7\text{mBq/L}$). Alguns sistemas de abastecimento de água pode conter concentrações de ^{210}Pb comparáveis aquelas da precipitação pluviométrica. O teor de ^{210}Pb de águas de poços profundos é mais baixo do que os de águas de poços mais rasos⁽²⁶⁾.

De acordo com Holtzman⁽³⁵⁾ 40% a 90% de ^{210}Pb é removido da água que passa por um tratamento químico. Em seu trabalho ele obteve um valor de concentração de ^{210}Pb em águas tratadas igual a $0,020 \pm 0,018 \text{ pCi/L}$ ($0,74 \pm 0,67 \text{ mBq/L}$) e em águas não tratadas $0,127 \pm 0,054\text{pCi/L}$ ($4,7 \pm 2,0 \text{ mBq/L}$).

Tomando-se como valor médio de concentração de ^{210}Pb em água potável $0,03\text{pCi/L}$ ($1,1\text{mBq/L}$), uma absorção média de ^{210}Pb devido à ingestão daria aproximadamente $0,05\text{pCi/d}$ ($1,9\text{mBq/d}$)⁽²⁶⁾.

2.3.4 - Alimentos

Os alimentos da dieta alimentar são a maior fonte de ^{210}Pb responsável por dose no homem⁽²⁶⁾.

A concentração de ^{210}Pb na carne, fígado e rins de rena e caribu do Canadá, Alaska e Finlândia é muito maior que em zonas temperadas porque estes animais se alimentam de líquens os quais concentram o ^{210}Pb ⁽²⁶⁾. Os líquens como não possuem um sistema de raízes, obtém sua nutrição do ar. Como eles apresentam uma grande área de absorção, vivem por muitos anos e eliminam o ^{210}Pb muito vagarosamente, eles concentram ^{210}Pb em níveis muito mais altos que outras plantas. Uma rena consome de 3kg a 4kg de líquem por dia, sua absorção de ^{210}Pb é da ordem de 10000pCi/d (370Bq/d)⁽⁴⁾.

Altas concentrações também são encontradas em amostras de fígado de animais das regiões Árticas e em plânctons e animais invertebrados marinhos que são utilizados como alimentos.

Morse e Welford mediram ^{210}Pb em alguns alimentos da cidade de Nova York e estimaram que a absorção por estes alimentos na dieta é de 1,2 pCi/d (44,4mBq/d)⁽³⁶⁾.

Takata e colaboradores⁽²⁶⁾ estudando cinco distritos do Japão encontraram uma absorção de ^{210}Pb na dieta variando de 14pCi/d (0,5Bq/d) a 22pCi/d (0,8Bq/d), esta variação foi causada principalmente pelas diferenças no consumo de alimentos marinhos e vegetais frondosos.

Em outras regiões onde os moradores dependem principalmente do alimento do local, a absorção de ^{210}Pb devida a ingestão de alimentos pode variar consideravelmente, alcançando valores de 40pCi/d (1,5Bq/d) a 100pCi/d (3,7Bq/d), como no Ártico⁽²⁶⁾.

2.4 - Distribuição e excreção do ^{210}Pb do corpo humano

Os principais radionuclídeos da série do urânio-238 que

são encontrados no corpo humano e que provém principalmente da absorção pela dieta são ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra e ^{210}Pb . O ^{210}Pb é o radionuclídeo predominante no corpo humano⁽³³⁾.

O ^{210}Pb entra no corpo humano principalmente pela dieta e por inalação no caso de fumantes. O principal local de deposição deste nuclídeo é o esqueleto e a dose no osso é o fator crítico.

De uma média total de absorção na dieta de 5,35pCi/d (0,2Bq/d) de ^{210}Pb somente 9,4%, isto é, 0,505 pCi/d (18mBq/d), alcança o sangue e então se distribui pelos órgãos do corpo. Assim o teor de ^{210}Pb do corpo humano pode ser inferido da medida da concentração em diferentes órgãos como fígado, músculos, baço, rim, sangue, ossos e outros⁽²⁰⁾.

A maior parte do ^{210}Pb do corpo humano é depositada no esqueleto, entretanto às vezes a concentração do ^{210}Pb em tecidos é maior que nos ossos. Cohen⁽²⁰⁾ encontrou que em pessoas contaminadas com ^{226}Ra , a concentração de ^{210}Pb na tireóide era 11 vezes mais alta que a média em outros tecidos moles.

Em fumantes de cigarros a concentração de ^{210}Pb aumenta nos tecidos do pulmão. Holtzman e Ilcewicz⁽³⁷⁾ mediram ossos de fumantes e não fumantes encontrando um valor de $0,285 \pm 0,025\text{pCi/g}$ cinza ($10,6 \pm 0,9\text{mBq/g}$ cinza) para fumantes e $0,135 \pm 0,016\text{pCi/g}$ cinza ($5,0 \pm 0,6\text{mBq/g}$ cinza) para não fumantes. Este valor mais alto da concentração de ^{210}Pb no esqueleto de fumantes é devido a migração do ^{210}Pb depositado nos pulmões para o esqueleto. Este fato indica que o fumo é uma significativa fonte de ^{210}Pb no corpo.

Sabendo-se que a concentração média de ^{210}Pb no ar é 14fCi/m^3 ($52 \times 10^{-5}\text{Bq/m}^3$) e assumindo-se que uma pessoa adulta inala 20m^3 de ar diariamente a absorção de ^{210}Pb por inalação de pessoas não fumantes é estimada em $0,3\text{pCi/d}$ ($11,1\text{mBq/d}$)⁽⁴⁾.

Um cigarro contém aproximadamente $0,6\text{pCi}$ ($22,2\text{mBq}$) de ^{210}Pb e sabendo-se que o mesmo é volátil à temperatura de queima

do cigarro, uma pessoa fumante tem um substancial aumento na absorção de ^{210}Pb pela inalação. Aproximadamente 10% do ^{210}Pb contido no cigarro vai para o pulmão com a fumaça tragada. Para um pessoa que fuma 20 cigarros por dia o valor estimado de absorção é de 1,2pCi (44,4mBq) de ^{210}Pb ⁽⁴⁾.

O ^{210}Pb também pode se concentrar no cabelo humano em concentrações que podem às vezes ser mais altas que a dos ossos. O local de acumulação é na matriz do folículo capilar⁽²⁶⁾.

Yamamoto⁽³⁸⁾ e colaboradores mediram a concentração de ^{210}Pb em várias amostras de cabelo humano encontrando um valor médio de $2,3 \pm 1,1$ mBq/g. Segundo estes autores o valor relativamente alto encontrado é devido aos hábitos alimentares da população do Japão que consome alimentos marinhos em quantidades quatro vezes maiores que moradores da Europa e Estados Unidos.

Aproximadamente 60% a 70% do ^{210}Pb que é assimilado pelo corpo humano se localiza no esqueleto⁽³⁹⁾. As maiores concentrações são encontradas em ossos de moradores do hemisfério norte⁽⁴⁰⁾ e principalmente em esquimós do Ártico⁽⁴¹⁾. Estes valores altos resultam da alta concentração deste nuclídeo na biosfera do Ártico e também pelos hábitos alimentares desta população que consome carne de rena.

O ^{210}Pb é eliminado do corpo humano por várias rotas de excreção. As principais rotas são as fezes e a urina, a excreção pela pele é desprezível⁽²⁶⁾.

A quantidade de ^{210}Pb excretada depende das características metabólicas do organismo e da forma química do ^{210}Pb ingerido. Em experimentos^(26,42) realizados com animais de laboratório onde o ^{210}Pb foi administrado via inalação ou injeção intravenosa, após 15 a 20 dias da administração cerca de 20% a 25% era excretado na urina e 65% a 70% era excretado nas fezes.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Metodologias disponiveis para a determinação de ^{210}Pb

O ^{210}Pb é um emissor de particulas beta e radiação gama às quais são difíceis de serem medidas diretamente devido à baixa energia dos picos emitidos, 18 kev e 46,5 kev, respectivamente.

A determinação direta do ^{210}Pb pode ser feita por meio da medida do seu raio gama de 46,5 kev diretamente na amostra sem a sua destruição ⁽⁴³⁻⁴⁹⁾, desde que se utilize um espectrometro gama de baixa energia e uma calibração especial devido à baixa energia do raio gama emitido.

Normalmente o ^{210}Pb é medido indiretamente pela contagem beta de seu filho imediato ^{210}Bi de energia igual a 1,17 Mev e meia vida de 5,01 dias ou pela contagem alfa do seu outro filho ^{210}Po de energia igual a 5,3 Mev e meia vida de 138,38 dias.

Quando o equilibrio radioativo é conhecido é recomendada a determinação do ^{210}Pb por meio do ^{210}Po ^(38,50-52). O ^{210}Po é extraído por deposição espontânea de uma solução aquosa para um disco de metal que pode ser de cobre, níquel ou prata e medido por espectrometria alfa. Este método é muito sensível e específico para a determinação indireta de ^{210}Pb , uma vez que o ^{210}Pb e o ^{210}Bi são emissores beta.

Quando as condições de equilibrio não são asseguradas, são empregadas separações químicas para isolar o ^{210}Pb de seus

produtos de decaimento, como extração com solventes^(53,54), troca iônica⁽⁵⁵⁾, cromatografia⁽⁵⁶⁾, precipitação⁽²³⁾ e coprecipitação⁽⁶⁰⁻⁶²⁾.

Juntamente com a precipitação de sulfeto e sulfato, a precipitação do cromato de chumbo é uma das separações mais comuns na radioquímica do chumbo, pois o cromato de chumbo é insolúvel, formando um precipitado que é de fácil coagulação e filtração⁽²³⁾.

O ^{210}Po pode ser extraído da amostra e após um tempo de 3 a 6 meses o ^{210}Po que se formou a partir do ^{210}Pb é medido por espectrometria alfa após a deposição em disco de níquel⁽⁵⁰⁾. Ou ainda o ^{210}Pb pode ser extraído da amostra e após 5 ou mais dias mede-se a partícula beta do ^{210}Bi que se formou do ^{210}Pb separado. A meia vida curta do ^{210}Bi torna a análise do ^{210}Pb neste método mais rápida sendo a energia da partícula beta fácil de ser detectada⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾. A única desvantagem é que a radiação de fundo para a contagem beta é maior que a da contagem alfa e isto faz com que o limite de detecção seja mais alto⁽⁴⁵⁾.

Neste trabalho o ^{210}Pb é separado radioquimicamente dos seus produtos de decaimento por meio do método de coprecipitações sucessivas⁽⁵⁷⁾. Inicialmente ocorre a coprecipitação de rádio e chumbo com bário em meio ácido sulfúrico 3M. O precipitado formado é dissolvido com ácido nítrico tri-acético, nesta etapa o bário e o rádio permanecem em solução e o chumbo é complexado. O bário e rádio são precipitados com sulfato de amônio e o chumbo é separado e precipitado com cromato de sódio.

A atividade do ^{210}Pb é medida no precipitado de cromato de chumbo, por meio da medida da partícula beta de seu filho ^{210}Bi após 10 dias da precipitação, tempo necessário para que seja estabelecido o equilíbrio radioativo entre o ^{210}Pb e ^{210}Bi .

O equilíbrio radioativo existente entre o ^{210}Pb e o ^{210}Bi é um equilíbrio secular onde a meia vida do pai (22,3 anos) é muito maior que a meia vida do filho (5,01 dias). Quando estes

radionuclídeos entram em equilíbrio o radionuclídeo filho decai com a mesma atividade do radionuclídeo pai.

No caso do equilíbrio radioativo do ^{210}Pb e ^{210}Bi , transcorrida uma meia vida do ^{210}Bi sua atividade corresponderá à 50% da atividade do ^{210}Pb . transcorridas duas meias vidas a atividade do ^{210}Bi corresponderá à 75% da atividade do ^{210}Pb e transcorridas três meias vidas à 99% da atividade do pai.

3.2 - Procedimento experimental adotado⁽⁶¹⁾

O ^{210}Pb foi separado radioquimicamente dos seus produtos de decaimento, precipitado como cromato de chumbo e transcorridos 10 dias da precipitação, foi medida a atividade da partícula beta do seu filho ^{210}Bi .

Esta metodologia analítica utilizada é conveniente, pois permite a separação do ^{210}Pb dos outros radionuclídeos naturais que podem estar presentes nas amostras de água mineral como o ^{226}Ra e ^{228}Ra ⁽⁵⁹⁻⁶²⁾.

Um volume de 10L de água foi coletado em cada fonte estudada. Cada amostra foi dividida em duas alíquotas de 5L, que foram concentradas em chapa aquecedora para 1L.

Adicionou-se, então, 1mL de carregador de chumbo (20 mgPb/mL) e 1mL de carregador de bário (20 mgBa/mL). A função destes carregadores é aumentar a concentração de bário e chumbo na solução, para que se possa atingir os respectivos produtos de solubilidade para a precipitação.

Adicionaram-se gotas de vermelho de metila, 5mL de ácido cítrico 1M e hidróxido de amônio concentrado lentamente até a

virada do indicador. O ácido cítrico é usado como agente complexante do ferro e do chumbo, para evitar que estes elementos precipitem como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Pb}(\text{OH})_2$ pela adição de hidróxido de amônio.

O hidróxido de amônio é adicionado para neutralizar o meio a valores de pH entre 4,5-5,0, que é o pH ideal de precipitação do sulfato de bário.

A solução foi aquecida até a ebulição, adicionaram-se 50mL de ácido sulfúrico 3M sob agitação para que ocorresse a precipitação e deixou-se decantar até o dia seguinte. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi transferido para um tubo de centrifuga com auxílio de água deionizada. A solução foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante descartado.

O precipitado foi lavado com ácido sulfúrico 0,1M para evitar a sua solubilização e foi centrifugado novamente, sendo a solução descartada.

Adicionaram-se ao precipitado 2,0g de ácido nitrilo tri-acético (Titriplex I), 20mL de água deionizada e 7mL de hidróxido de sódio 6M. Aqueceu-se para dissolver totalmente o precipitado. O ácido nitrilo tri-acético dissolverá o precipitado em meio básico (adição de hidróxido de sódio) complexando o chumbo e deixando em solução o rádio.

Ajustou-se o pH da solução para 4,5-5,0 com ácido acético glacial, aqueceu-se em banho maria, adicionaram-se 10mL de sulfato de amônio (25mg/mL) para que o rádio precipitasse juntamente com o bário e deixou-se decantar até o dia seguinte. O chumbo permanecerá em solução complexado com o ácido nitrilo tri-acético.

A solução foi centrifugada a 3000 rpm e o sobrenadante separado para análise de chumbo. O precipitado foi lavado com

acetato de amônio 30% e centrifugado novamente sendo o sobrenadante adicionado ao anterior. A lavagem com acetato de amônio é feita para retirar algum chumbo que esteja adsorvido no precipitado, pois o chumbo complexa com o acetato.

O sobrenadante separado foi aquecido em banho maria e 1mL de sulfeto de sódio 1M foi adicionado para que o chumbo precipitasse na forma de sulfeto. A solução foi centrifugada a 2500 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi descartado, o precipitado foi lavado com água deionizada e centrifugado novamente.

O sobrenadante foi descartado e o precipitado de sulfeto de chumbo foi dissolvido com algumas gotas de ácido nítrico concentrado e cerca de 10mL de água destilada. O chumbo permanecerá em solução e será formado um precipitado amarelo finamente dividido de enxofre elementar.

A solução foi filtrada em papel Whatman 44, adicionou-se ao filtrado acetato de amônio 30% até pH 4,5-5,0 e aqueceu-se à ebulição. Adicionaram-se a esta solução 2 mL de cromato de sódio 30% sob aquecimento mantendo-se em ebulição por mais dez minutos. O acetato de amônio é adicionado para deixar a solução no pH ideal de precipitação do cromato de chumbo.

A solução foi filtrada em funil Millipore a vácuo com papel de fibra de vidro.

A figura 6 apresenta o procedimento radioquímico adotado para a determinação de ^{210}Pb em diagrama de blocos.

O rendimento químico do procedimento foi determinado gravimetricamente a partir da massa de carregador estável de chumbo adicionado. Adicionou-se 1mL da solução de carregador de concentração igual a 20mg/mL, que corresponde a uma massa de PbCrO_4 de 31,2mg. O rendimento químico foi calculado para cada análise realizada e apresentou valores em torno de $85 \pm 8,5\%$.

O papel de filtro contendo o precipitado foi colocado em um suporte de aço-inox de diâmetro de 5.0cm. coberto com uma folha de papel aluminizada (mylar) e a medida foi realizada transcorridos 10 dias da precipitação.

A função da folha de papel aluminizada é barrar as partículas beta de baixa energia que o ^{210}Pb emite (0.016Mev. 85% e 0.06..Mev. 15%).

O equipamento de medida utilizado foi um detector proporcional de fluxo gasoso de baixo background, marca Berthold, modelo Lb 770-2. Esse equipamento possui dez detectores de 60mm de diâmetro e um contador de guarda em anticoincidência.

O gás utilizado nos detectores é o gás P-10, uma mistura de 90% de argônio e 10% metano. As medidas foram feitas simultaneamente nos dez detectores durante 400 minutos.

Todos os reagentes que foram empregados na separação radioquímica são de grau analítico e da marca Merck ou Carlo Erba.

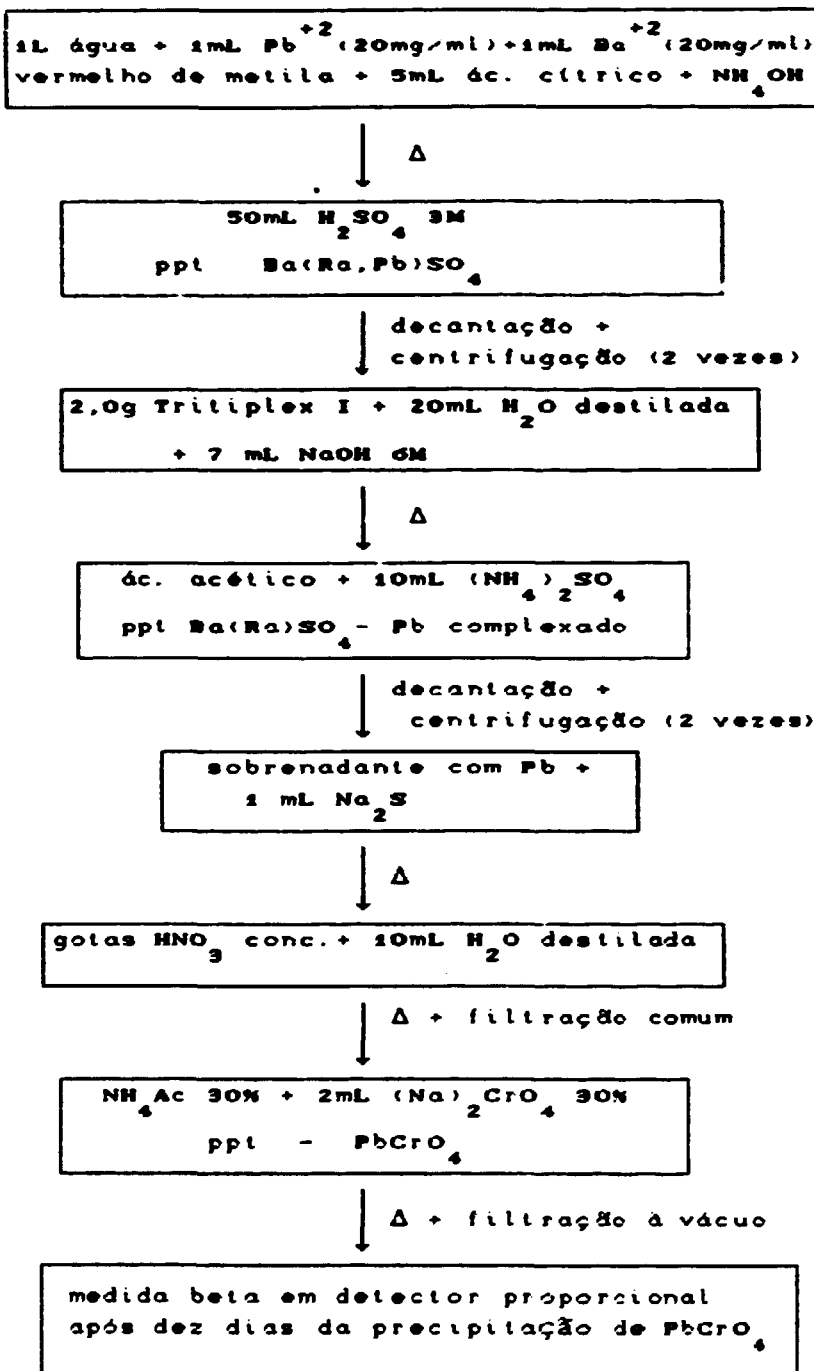


Figura 6 - Fluxograma do procedimento radioquímico adotado para a determinação de ^{210}Pb .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1- Coleta das amostras

As amostra de água foram coletadas em cada estação do ano no período compreendido entre agosto de 1992 e julho de 1993. Em cada fonte coletaram-se 10 L de água em recipiente de polietileno, previamente acidulado com ácido nítrico concentrado numa proporção de 1 mL para cada litro de água.

O ácido nítrico é adicionado na amostra para evitar que ocorra adsorção dos radioruclídeos, que se encontram em concentrações muito baixas, nas paredes do recipiente.

Mediu-se também no instante da coleta o pH e a temperatura da água. Os dados obtidos se encontram na tabela 2.

As amostras de água foram estocadas no laboratório a temperatura ambiente até o momento da análise.

Tabela 2 - pH e temperatura das águas minerais no momento da coleta

FONTE	DATA DA COLETA	TEMPERATURA (°C)	pH
Vilela I	28/08/92	19	6,0
	03/09/92	21	4,9
	27/10/92	22	5,0
	14/01/93	22	4,9
	15/04/93	22	5,1
	06/07/93	19	4,9
Vilela II	03/09/92	19	5,5
	27/10/92	21	5,5
Vilela III	14/01/93	20	4,8
	15/04/93	21	5,1
	06/07/93	21	5,0
São Bento	27/10/92	22	5,0
	14/01/93	22	4,9
	15/04/93	22	5,2
	06/07/93	21	4,0
Padre	26/08/92	19	6,0
	03/09/92	21	6,8
	27/10/92	21	7,2
	14/01/93	22	6,9
	15/04/93	21	6,8
	06/07/93	21	7,1
Vitória	28/08/92	18	6,0
	03/09/92	23	7,9
	27/10/92	24	7,9
	14/01/93	22	7,6
	15/04/93	23	8,0
	06/07/93	18	8,2
Prata Nova	03/09/93	24	7,2
	27/10/92	26	7,2
	14/01/93	26	7,1
	15/04/93	31	7,2
	06/07/93	22	7,2
Prata Radioativa	03/09/93	23	7,4
	27/10/92	28	7,2
	14/01/93	24	7,1
	15/04/93	33	7,2
	06/07/93	22	7,5

Tabela 2 - continuação

FONTES	DATA DE COLETA	TEMPERATURA (°C)	pH
Prata Antiga	03/09/92	23	8.2
	27/10/92	28	8.0
	14/01/93	22	7.7
	15/04/93	31	8.1
	06/07/93	22	7.9
Paiol	03/09/92	22	6.9
	27/10/92	22	7.0
	14/01/93	22	6.9
	15/04/93	22	7.1
	06/07/93	21	7.0
Platina	03/09/92	22	8.4
	27/10/92	24	8.5
	14/01/93	22	8.3
	15/04/93	23	8.6
	06/07/93	24	8.4
Balneário	28/08/92	23	7.0
	03/09/92	24	7.4
	27/10/92	24	7.6
	14/01/93	23	7.2
	15/04/93	24	7.5
	06/07/93	24	7.6

4.2 - Determinação da eficiência de contagem

A eficiência de contagem de todos os detectores foi realizada com uma solução padrão de ^{210}Pb que foi fornecida pelo laboratório de Calibração do Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD/CNEN-RJ.

Uma amostra de atividade conhecida do padrão de ^{210}Pb foi submetida ao procedimento radioquímico descrito no capítulo 3 item 3.2, e contada três vezes em cada detector.

A eficiência foi calculada pela fórmula (1):

$$E = \frac{R_p - R_o}{A_p \cdot R_q \cdot (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{cps/dps}) \quad (1)$$

Onde:

E - eficiência de contagem do sistema (cps/dps)

R_p - taxa de contagem do padrão em cps

R_o - taxa de contagem do background em cps

A_p - atividade do padrão em Bq

R_q - rendimento químico

λ - constante de desintegração do ^{210}Bi (0.183 d^{-1})

t - tempo transcorrido entre a precipitação do PbCrO_4 e a contagem (dias)

A tabela 3 apresenta as eficiências médias de contagem obtidas para cada detector.

Tabela 3 - Eficiência de contagem beta total do ^{210}Pb

DETECTOR	EFICIÊNCIA (cps/dps)
1	0,288 ± 0,012
2	0,296 ± 0,009
3	0,313 ± 0,015
4	0,316 ± 0,017
5	0,290 ± 0,010
6	0,292 ± 0,011
7	0,305 ± 0,013
8	0,303 ± 0,014
9	0,317 ± 0,016
10	0,307 ± 0,020

4.3 - Determinação do background

Para se determinar o background foram feitas cinco medidas do detector com o suporte de aço inox e o papel de filtro por 400 minutos.

A tabela 4 apresenta os valores médios do background dos dez detectores.

Tabela 4 - Valores médios do background de cada detector

DETECTOR	CONTAGEM (cpm)
1	2,44 ± 0,21
2	2,15 ± 0,13
3	2,19 ± 0,21
4	2,20 ± 0,19
5	2,41 ± 0,21
6	2,62 ± 0,23
7	2,39 ± 0,19
8	2,35 ± 0,09
9	2,28 ± 0,16
10	2,62 ± 0,13

4.4 - Determinação do limite inferior de detecção

O limite inferior de detecção (LID) de cada detector foi calculado utilizando-se como branco do processo uma amostra de água coletada em uma região aonde não ocorrem anomalias radioativas.

A amostra foi coletada da mesma maneira que as amostras das fontes e submetidas ao mesmo procedimento radioquímico.

O limite inferior de detecção foi calculado pela fórmula (2) (63):

$$LID = \frac{4,66 \cdot S_b}{T \cdot R_q \cdot E \cdot V} \quad (\text{Bq/L}) \quad (2)$$

Onde :

LID - limite inferior de detecção em Bq/L

4,66 - valor tabelado que corresponde a um risco pré selecionado de que existe um certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

S_b - desvio padrão da contagem da amostra do branco do processo

T - tempo de contagem em segundos

R_q - rendimento químico

E - eficiência do sistema de contagem em cps/dps

V - volume da amostra em litros

A tabela 5 apresenta os valores do LID para cada detector.

Tabela 5 - Limite inferior de detecção de cada detector

DETECTOR:	LID (mBq/L)
1	4,9
2	5,3
3	4,8
4	4,5
5	4,7
6	5,5
7	5,1
8	4,6
9	5,1
10	4,4

4.5 - Determinação da concentração de ^{210}Pb

A concentração de ^{210}Pb de cada amostra foi medida decorridos 10 dias da precipitação do ^{210}Pb como cromato. A amostra foi contada por 400 minutos no detector proporcional e a atividade calculada pela fórmula (3).

$$A = \frac{R_m - R_o}{R_q \cdot E \cdot V \cdot (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{Bq/L}) \quad (3)$$

Onde:

A - atividade da amostra em Bq/L

R_m - taxa de contagem total da amostra em cps

R_o - taxa de contagem do background em cps

R_q - rendimento químico

E - eficiência do sistema de contagem em cps/dps

V - volume da amostra em litros

t - tempo transcorrido entre a precipitação do PbCrO_4 e a contagem (dias)

λ - constante de desintegração do ^{210}Bi (0.183 d^{-1})

A tabela 6 apresenta a concentração média de ^{210}Pb em todas as coletas realizadas.

Tabela 6 - Concentração média de ^{210}Pb nas fontes estudadas

FORTE	DATA DA COLETA	CONCENTRAÇÃO (mBq/L)
Vilela I	28/08/92	188,1 ± 6,7
	03/09/92	193,2 ± 0,4
	27/10/92	120 ± 20
	14/01/93	295 ± 12
	15/04/93	120 ± 21
	06/07/93	374 ± 13
Vilela II	03/09/92	275 ± 15
	27/10/92	212,7 ± 1,3
Vilela III	14/01/93	992 ± 192
	15/04 93	909 ± 77
	06/07/93	1240 ± 39
São Bento	27/10/92	194 ± 21
	14/01/93	267 ± 86
	15/04/93	551 ± 13
	06/07/93	82,7 ± 8,1
Padre	28/08/92	16,6 ± 3,9
	03/09/92	* 22,8
	27/10/92	<LID
	14/01/93	<LID
	15/04/93	7,8 ± 0,6
	06/07/93	<LID
Vitória	28/08/92	31,6 ± 2,3
	03/09/92	62,5 ± 9,4
	27/10/92	17,0 ± 1,2
	14/01/93	51 ± 14
	15/04/93	14,2 ± 1,1
	06/07/93	23,5 ± 4,1
Prata Nova	03/09/93	49,9 ± 8,6
	27/10/92	26,4 ± 3,7
	14/01/93	34,8 ± 9,6
	15/04/93	* 33,2
	06/07/93	* 52,9
Prata Radioativa	03/09/93	42,8 ± 7,5
	27/10/92	26,1 ± 1,3
	14/01/93	22,4 ± 2,4
	15/04/93	82,0 ± 7,9
	06/07/93	49,2 ± 2,2

* representa apenas uma determinação

Tabela 6 - continuação

FONTE	DATA DE COLETA	CONCENTRAÇÃO (mBq/L)
Prata Antiga	03/09/92	22,0 ± 6,0
	27/10/92	10,7 ± 3,7
	14/01/93	15,5 ± 2,4
	15/04/93	16,8 ± 3,9
	06/07/93	21,0 ± 3,2
Paiol	03/09/93	* 19,0
	27/10/92	8,9 ± 2,2
	14/01/93	8,6 ± 2,6
	15/04/93	8,2 ± 0,4
	06/07/93	* 21,1
Platina	03/09/92	34,8 ± 5,7
	27/10/92	19,7 ± 5,7
	14/01/93	31,0 ± 0,4
	15/04/93	* 54,5
	06/07/93	54,4 ± 0,1
Balneário	28/08/92	* 28,5
	03/09/92	24,8 ± 1,4
	27/10/92	8,4 ± 0,8
	14/01/93	16,0 ± 0,1
	15/04/93	13,3 ± 0,8
	06/07/93	12,9 ± 3,7

* representa apenas uma determinação

4.6 - Estimativa da dose equivalente comprometida efetiva no corpo inteiro e dose equivalente comprometida no osso

Determinou-se a dose equivalente comprometida efetiva no corpo inteiro, H_{E} , e a dose equivalente comprometida no osso, H_{O} , que é o órgão crítico para o ^{210}Pb , devido a ingestão das águas minerais estudadas, pela fórmula (4)⁽⁶⁴⁾:

$$H_{E,O} = C_n \times I \times FCD_{n,v} \quad (\text{Sv/ano}) \quad (4)$$

Onde:

$H_{E,O}$ - H_E dose equivalente comprometida efetiva no corpo inteiro em Sv/a ou H_O dose equivalente comprometida no osso em Sv/ano

C_n - média geométrica da concentração do radionuclídeo n na água em Bq/L

I - taxa de ingestão de água em L/ano

$FCD_{n,v}$ - fator de conversão de dose por ingestão do radionuclídeo n , no órgão v ou para o corpo inteiro em Sv/Bq

Para a taxa de ingestão de água foi considerada uma ingestão diária de 2,0 L⁽⁶⁵⁾.

O valor de conversão de dose para o osso utilizado foi $2,2 \times 10^{-5}$ Sv/Bq e para o corpo inteiro $1,4 \times 10^{-5}$ Sv/Bq⁽⁶⁴⁾.

A tabela 7 apresenta a média geométrica da concentração de ^{210}Pb e os valores da dose equivalente comprometida efetiva no corpo inteiro e dose equivalente comprometida no osso.

Tabela 7 - Média geométrica da concentração de ^{210}Pb , desvio geométrico, dose equivalente comprometida efetiva no corpo inteiro (H_E) e dose equivalente comprometida no osso (H_O) devido à ingestão de água mineral de fontes da cidade de Águas da Prata.

FORTE	CONCENTRAÇÃO (mBq/L)	DESVIO GEOMÉTRICO (mBq/L)	H_E (mSv/a)	H_O (mSv/a)
Vilela I	199,3	1,6	$2,0 \times 10^{-1}$	3,2
Vilela II	241,7	1,2	$2,5 \times 10^{-1}$	3,9
Vilela III	1040	1	1,1	$1,7 \times 10^1$
São Bento	220,4	2,2	$2,3 \times 10^{-1}$	3,5
Padre	8,4	2,0	$8,6 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-1}$
Vitória	28,8	1,8	$2,9 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-1}$
Prata Nova	38,1	1,3	$3,9 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-1}$
Prata Radioativa	39,9	1,7	$4,1 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-1}$
Prata Antiga	16,7	1,3	$1,7 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-1}$
Paíol	12,0	1,6	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-1}$
Platina	36,4	1,5	$3,7 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-1}$
Balneário	15,9	1,6	$1,6 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-1}$

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a concentração de ^{210}Pb nas doze fontes estudadas (tabela 6) variaram de 4,9mBq/L (limite inferior de detecção) a 1240mBq/L.

Embora não existam dados na literatura referentes à concentração de ^{210}Pb nas fontes estudadas, vários autores^(9,18,19) definiram as fontes Vilela e São Bento como as mais radioativas da região em relação aos teores de ^{222}Rn .

As maiores concentrações de ^{210}Pb obtidas no presente trabalho foram observadas na fonte Vilela (nos três pontos amostrados) e na fonte São Bento.

Os resultados obtidos para a concentração de ^{210}Pb nas fontes estudadas estão em concordância com a classificação em termos de radioatividade feita por Szikszay e Sampa⁽¹⁹⁾ que determinaram a concentração de radônio nas mesmas fontes, com exceção da fonte Vitória.

Estes mesmos autores⁽¹⁹⁾ observaram também, que a concentração de ^{222}Rn nas fontes estudadas diminui substancialmente na época das chuvas (verão) devido a diluição das águas, principalmente nas fontes que possuem aquíferos superficiais.

No presente trabalho observou-se porém, que os menores

valores obtidos para a concentração de ^{210}Pb foram na época da primavera, e não na época das chuvas (verão), como para o ^{222}Rn . Este comportamento talvez se deva ao fato do ^{210}Pb presente nas águas ser proveniente não somente do decaimento radioativo do ^{222}Rn já dissolvido, como também da transferência direta do nuclídeo ^{210}Pb da rocha para a água.

A dose equivalente comprometida efetiva e a dose equivalente comprometida no osso (órgão considerado crítico para a ingestão de ^{210}Pb) foram estimadas com o objetivo de avaliar a importância deste radionuclídeo na exposição à radiação decorrente da ingestão destas águas.

Foram observadas doses equivalentes comprometidas efetivas de até $1,1\text{mSv/a}$ e doses equivalentes comprometidas no osso de até $1,7 \times 10^1 \text{mSv/a}$.

As maiores doses foram observadas nas fontes Vilela e São Bento que apresentaram médias geométricas da concentração mais elevadas.

A fonte Vilela é a que requer maior atenção sob o ponto de proteção radiológica. Além de terem sido obtidas doses individuais mais relevantes devido à ingestão das águas desta fonte ela costuma ser a mais procurada pela população local e visitantes.

Os resultados obtidos no presente trabalho para o ^{210}Pb serão utilizados em um estudo mais amplo, cujo principal objetivo é avaliar o risco decorrente da ingestão de águas contendo ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{226}Ra e ^{222}Rn em regiões de radiação de fundo elevada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KLEMENT, A.W. Handbook of environmental radiation. Allen Brodsky, Editor-in-chief. CRC Press, nc. Boca Raton, Florida, 1982.
- (2) NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION REPORT. Natural background radiation in the United States. november 15, 1975 (NCRP-45).
- (3) KELLER, C. Radioquímica. Tradutores: Dantas, C.C.; Huber, M. Editora Universitária . Universidade Federal de Pernambuco. Recife 1981.
- (4) UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. Sources and effects of ionizing radiation. Annex B, 1977. (UNSCEAR 77).
- (5) SEELMANN-EGGEBERT, W.; PFENNIG, G.; MÜNZEL, H.; KLEWE-NEBENIUS, H. Chart of nuclides. Institut für Radiochemie. Kernforschungszentrum Karlsruhe. november 1981.
- (6) MOURÃO, B.M. Medicina Hidrológica Moderna. Terapêutica das Águas Minerais e Estâncias de Cura. Secretaria Municipal de Educação. Prefeitura de Poços de Caldas. 1992.
- (7) SAMPA, M.H.O. Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de radioatividade natural em águas. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).

- (8) BONOTTO, D.M. Aplicação dos dados de fracionamento isotópico $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nos problemas geoquímicos dos aquíferos de Águas da Prata (SP). São Paulo, 1982. (Dissertação de mestrado, Departamento de Geofísica, Instituto Astronômico e Geofísico - Universidade de São Paulo).
- (9) SZIKSZAY, M. Hidrogeoquímica das fontes de Águas da Prata, Estado de São Paulo. São Paulo, 1981. (Tese de livre docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo).
- (10) VASCONCELLOS, L.M.H.; AMARAL, E.C.S.; FRANCA, E.P.; VIANNA, E.C.M. Concentrações de ^{226}Ra e ^{210}Pb em produtos agrícolas cultivados nas circunvizinhanças da mina e usina de urânio do planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais. Ciência e Cultura, 38(8): 1421-1429, agosto de 1986.
- (11) AMARAL, E.C.S.; CARVALHO, Z.L.; GODOY, J.M. Transfer of ^{226}Ra and ^{210}Pb to forage and milk in a Brazilian high natural radioactivity region. Rad. Prot. Dos., 24(1/4): 119-121, 1988.
- (12) LIMA, V.T.; FRANCA, E.P.; Uptake of endogenous and exogenous ^{226}Ra by vegetables from soils of a highly radioactive region. Rad. Prot. Dos., 24(1/4): 123-126, 1988.
- (13) SANTOS, P.L.; GOUVEA, R.C.; DUTRA, I.R. Accumulation of ^{210}Po in foodstuffs cultivated in farms around the Brazilian mining and milling facilities on Poços de Caldas plateau. J. Environ. Radioac., 11: 141-149, 1990.
- (14) LONGO, O.W. Águas radioativas no Estado de São Paulo. Rev. Inst. Geog. Geo., 19: 27-48, 1987.
- (15) SZIKSZAY, M.; SAMPA, M.H.O. Variação de radioatividade nas águas de fontes da Estância de Águas da Prata. Bol. I.G. Inst. Geoc. USP., 13: 25-42, 1982.

- (16) LAURIA, D.C.; GODOY, J.M. Determinação de U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226 em águas minerais do Planalto de Poços de Caldas. Ciência e Cultura., 40(9): 906-908, 1988.
- (17) LAURIA, D.C. Desenvolvimento de um método de análise sequencial para a determinação de U-238, U-234, Th-232, Th-230, Ra-226 e Ra-228 e sua aplicação em águas minerais. Rio de Janeiro, 1986. (Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro).
- (18) AMARAL, E.C.S. Modificação da exposição a radiação natural devido a atividades agrícolas e industriais numa área de radioatividade natural elevada no Brasil. Rio de Janeiro, 1992. (Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro).
- (19) AMARAL, E.C.S.; ROCHEDO, E.R.R.; PARETZKE, H.G.; FRANCA, E.P. The radiological impact of agricultural activities in an area of high natural radioactivity. Rad. Prot. Dos., 45(1/4): 289-92, 1992.
- (20) LINSALATA, P.; MORSE, R.S.; FORD, D.H.; EISENBUD, M.; FRANCA, E.P.; CASTRO, M.B.; LOBÃO, N.; SACHETT, I.; CARLOS, M. An assessment of soil-to-plant concentration ratios for some natural analogues of the transuranic elements. H. Phys., 56(1): 33-46, 1989.
- (21) Informações obtidas na prefeitura da cidade de Águas da Prata em 15/04/93.
- (22) BAILAR, J.C. Jr.; EMELEUS, H.J.; NYHOLM, R.; Comprehensive Inorganic Chemistry. AF. TROTMAN-DICKENSON Executive Editor. Pergamon Press, 1973.

- (23) GIBSON, W.M. The radiochemistry of lead. National Academy of Sciences - National Research Council, 1961.
- (24) VOGEL, A.I. Química Analítica Qualitativa. Tradução Antonio Gimeno. 5^o edição, Editora Mestre Jou, 1981.
- (25) ERDEEY, L. Gravimetric Analysis. Part II. Ilona Buzás; Hungria, 1971.
- (26) JAWORAWSKI, Z. Radioactive lead in the environment and in the human body. Atomic Energy Review., 7: 3-45, 1969.
- (27) WHO. Regional Office for Europe. Examination of drinking water for radioactive materials. Geneva, mar.1982 (ICP/RCE 209 (5) Document "A". Third Draft).
- (28) PATTERSON, R.L.Jr.; LOCKHART, L.B.Jr. Geographical distribution of lead-210 (RaD) in the ground-level air. In: ADAMS, J.A.S.; LOWDER, W.M., eds. The natural radiation environment. The University of Chicago Press, Chicago, USA, 1964. p. 383-392.
- (29) LANGFORD, J.C. Particulate Pb. ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in the environment. H.Phys., 20: 331-336, 1971.
- (30) JAWOROWSKI, Z.; KOWNACKA, L. Lead and radium in the lower stratosphere. Nature, 263: 303-304, 1976.
- (31) JAWOROWSKI, Z. Temporal and Geographical Distribution of Radium D (Lead-210). Nature, 212:886-889, 1966.
- (32) TER HAAR, G.L.; HOLTZMAN, R.B.; LUCAS, H.F. Lead and Lead-210 in rainwater. Nature. 216: 353-354, 1967.
- (33) NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION REPORT. Exposures from the uranium series with emphasis is on radon and its daughters. January, 15, 1987. (NCRP - 77).

- (34) COTHEN,R.C.; LAPPENBUSCH,W.L. Drinking - water contribution to natural background radiation. H.Phys., 50(1): 33-47, 1986.
- (35) HOLTZMAN,R.B. Lead-210(RaD) and Polonium-210 (RaF) in potable waters in Illinois. In: ADAMS,J.A.S.; LOWER,W.M.. eds. The natural radiation environment. The University of Chicago Press, Chicago, USA, 1964. p. 383-392.
- (36) MORSE,R.S.; WELFORD,G.A. Dietary intake of ²¹⁰Pb. H.Phys.,21: 53-55, 1971.
- (37) HOLTZMAN,R.B.; ILCEWICZ,F.H. Lead-210 and polonium-210 in tissues of cigarette smokers. Science, 153:1259-1260,1966.
- (38) YAMAMATO,M.; YAMAUCHI,Y.; KAWAMURA,H.; KOMURA,K.; UENO,K. Measurements of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in japanese human hair. J.Radional.N.Chem.,Articles, 157(1): 37-45, 1992.
- (39) HOLTZMAN,R.B. Measurement of the natural contents of RaD(²¹⁰Pb) and RaF(²¹⁰Po) in human bone - Estimates of whole - body burdens. H.Phys., 9: 385-400, 1963.
- (40) BLANCHARD,R.L.; MOORE,J.B. ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in tissues of some Alaskan residents as related to consumption of caribou or reindeer meat. H.Phys., 18: 127-134, 1970.
- (41) KAURANEN,P.; MIETTINEN,J.K. ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb in the Artic food chain and the natural radiation exposure of Lapps. H.Phys. 16: 287-295, 1969.
- (42) LLOYD,R.D.; MAYS,C.W.; ATHERTON,D.R.; BRUENGER,F.W. ²¹⁰Pb studies in beagles. H.Phys., 28: 575-583,1975.

- (43) SAKANQUE, M.; YAMAMOTO, M.; KOMURA, K. Determination of environmental actinide nuclides and ^{210}Pb (^{210}Po) by low-energy photon spectrometry with alpha-spectrometry. J.Rad.N.Chem., Articles, 115(1): 71-82, 1987.
- (44) BACHMANN, K.; OLKIS, A.; KLENK, H. A new method for the determination of ^{210}Pb in natural samples. H.Phys., 46(5): 1131-1134, 1984.
- (45) HOLTZMAN, R.B. The determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in biological and environmental materials. J.Rad.N.Chem., Articles, 115(1): 59-70, 1987.
- (46) BLAND, C.J. Gamma ray spectrometry of samples using standard activity additions. J.Rad.N.Chem., Articles, 115(1): 83-90, 1987.
- (47) GODOY, J.M.; MENDONÇA, A.H.; SACHETT, I.A. Determinação de Pb-210 e U-238 em amostras ambientais usando espectrometria gama de baixa energia. Rio de Janeiro, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 1985 (IRD-CNEN-NT-005/85).
- (48) GODOY, J.M.; GOUVEA, V.A.; MELLO, D.R.; AZEREDO, M.G. $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ equilibrium in tobacco leaves. Rad.Prot.Dos., 45(1/4): 299-300, 1992.
- (49) COHEN, N.; JAAKKOLA, T.; WRENN, M.E. Lead-210 concentrations in the bone, blood and excreta of a former uranium miner. H.Phys., 24: 601-609, 1973.
- (50) CANADA CENTER FOR MINERAL AND ENERGY TECHNOLOGY - NATIONAL URANIUM TAILINGS PROGRAM - NUTP - 3E. Radioanalytical methods manual, march 1984.
- (51) Mac KENZIE, A.B.; SCOTT, R.D. Separation of bismuth-210 and polonium-210 from aqueous solutions by spontaneous adsorption on copper foils. Analyst 104: 1151-1158, 1979.

- (52) BLANCHARD, R.L. Rapid determination of lead-210 and polonium-210 in environmental samples by deposition on nickel. Anal.Chem., 38(2): 189-192, 1966.
- (53) SILL, C.W. Determination of lead-210 in standard samples of soil, ores, and mill tailings. Anal.Chem., 80: 320-323, 1988.
- (54) PETROW, H.G.; COVER, A. Direct radiochemical determination of lead-210 in bone. Anal.Chem., 37(13): 1659-1660, 1965.
- (55) CASELLA, V.R.; BISHOP, C.T.; GLOSBY, A.A.; PHILLIPS, C.A. Anion exchange method for the sequential determination of uranium, thorium and lead-210 in coal and coal ash. J.Rad.Chem., 62 (1-2): 257-266, 1981.
- (56) GODOY, J.M. Entwicklung einer Analysenmethode für die Bestimmung von U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und ihre Anwendung auf Umweltprobleme - KFK 3502 februar, 1983. (Tese de Doutorado, Kernforschungszentrum Karlsruhe).
- (57) INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA - Departamento de Proteção Radiológica Ambiental - Manual de procedimentos - 1ª edição, 1991.
- (58) SABINO, C.V.S.; KASTNER, S.M.S.; AMARAL, A.M. Determinação simultânea de Ra-226, Ra-228 e Pb-210 usando a técnica de coprecipitação sucessivas. In: 3º CGEN. 3º Congresso Geral de Energia Nuclear no Rio de Janeiro, 22-27 abril, 1990. p.28-33.
- (59) ANDREWS, J.N.; WOOD, D.F. Radium-226, Radon-222 and lead-210 in bath thermal springs compared with some environmental waters. H.Phys., 27: 307-310. 1974.

- (60) BETTENCOURT,A.O.; TEIXEIRA,M.M.G.R.; FAISCA,M.C.: VIEIRA,A.:
FERRADOR.G.C. Natural radioactivity in portugues mineral
waters. Rad.Prot.Dos., 24(1/4): 139-142,1988.
- (61) McCURDY,D.E.; MELLOR,R.A. The concentration of ^{226}Ra and
 ^{228}Ra in domestic and imported bottled waters.
H.Phys., 40: 250-253, 1981.
- (62) PIRES DO RIO,M.A.; GODOY,J.M.; AMARAL,E.C.S. ^{226}Ra , ^{228}Ra and
 ^{210}Pb concentrations in brazilian mineral waters.
Rad.Prot.Dos., 24(1/4): 159-161, 1988.
- (63) U.S.NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. Regulatory Guide 4.14.
Radiological Effluent and Environmental Monitoring at
Uranium Mills. USNRC, April, 1980.
- (64) INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Limits
for Intakes of Radionuclides by Workers. ICRP Publication
30 (Pergamon Press, New York), 1979.
- (65) EPA. Final draft for the drinking water criteria document on
radium. TR - 1242 - 85, USA, june 1991.