

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ISÓTOPOS NATURAIS DE  
URÂNIO E TÓRIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

**IARA MARIA CARNEIRO DE CAMARGO**

**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**

**1994**



**“Meu eterno carinho  
pela minha existência e formação”**

**Aos meus pais**

## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Mestre Marlene Sotto Mayor Flues Szeles pela oportunidade e incentivo para ingressar na pesquisa científica.

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, orientadora e chefe da Divisão de Monitoração Ambiental, pelo acolhimento, incentivo, liberdade, organização e discussão no desenvolver deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela concessão de uma bolsa de mestrado e participação durante o desenvolver deste trabalho.

À Dra. Linda V. E. Caldas, chefe do Serviço de Proteção Radiológica.

Aos Professores e Doutores dos cursos de pós-graduação.

Aos companheiros do laboratório químico, Joselene e Artidoro.

Às estagiárias, Silvia Helena e Cátia.

Aos amigos da Divisão de Monitoração Ambiental.

À biblioteca do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

# DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ISÓTOPOS NATURAIS DE URÂNIO E TÓRIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

IARA MARIA CARNEIRO DE CAMARGO

## RESUMO

Foi estabelecida uma metodologia para a determinação dos isótopos de urânio e tório em amostras de água.

A metodologia proposta utiliza a espectrometria alfa após separação e purificação dos isótopos de interesse ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ ) por troca iônica e preparação das fontes para contagem alfa por eletrodeposição.

A metodologia foi testada utilizando-se soluções padrões de urânio e tório, fornecendo resultados satisfatórios com precisão de 14,3% e 8,5% e uma exatidão de 4,8% e 5,8% para urânio e tório, respectivamente.

A técnica foi aplicada para a determinação dos isótopos de urânio e tório em águas minerais de uma região de radiação de fundo elevada do Brasil: em Poços de Caldas e em Águas da Prata. As concentrações variaram de <1,1 a 34,7mBq/L e de <1,6 a 176,5mBq/L para  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , respectivamente. Os isótopos de tório variaram de <0,2 a 2,1mBq/L, de <0,3 a 4,9mBq/L e de <0,8 a 19,9mBq/L para o  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ , respectivamente.

A partir das atividades obtidas foram determinadas as razões isotópicas,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ , que variaram de 1,8 a 7,3, de 1,0 a 3,3 e de 3,8 a 15,3, respectivamente.

A dose equivalente comprometida efetiva foi estimada apenas para os isótopos  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  na fonte que apresentou maior concentração, Prata Nova; obtendo-se os valores de  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{mSv/a}$  e de  $8,0 \cdot 10^{-3} \text{mSv/a}$ , respectivamente.

## DETERMINATION OF URANIUM AND THORIUM ISOTOPES IN WATER SAMPLES

IARA MARIA CARNEIRO DE CAMARGO

### ABSTRACT

A technique has been established for the determination of uranium and thorium isotopes in environmental water samples.

The procedure is based in the determination of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Th}$  by alpha spectrometry after separation and purification of the isotopes of interest by using anion exchange chromatography and preparation of the samples for alpha measurements by electrodeposition.

The method was checked by using uranium and thorium standard solutions, giving a precision of 14,3% and 8,5% and an accuracy of 4,8% and 5,8% for uranium and thorium, respectively.

The procedure was applied for the determination of uranium and thorium isotopes in mineral waters of a high background region of Brazil: Poços de Caldas and Águas da Prata. The concentration varied from <1,1 to 34,7mBq/L and from <1,6 to 176,5mBq/L for  $^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}$ , respectively. Thorium isotopes measurements varied from <0,2 to 2,1mBq/L, <0,3 to 4,9mBq/L and from <0,8 to 19,9mBq/L for  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Th}$ , respectively.

Measurements of thorium and uranium isotopic activity ratios were carried out giving values ranging from 1,8 to 7,3, from 1,0 to 3,3 and from 3,8 to 15,3 for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  and  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ , respectively.

Based upon measured concentrations, committed effective doses were evaluated for  $^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}$  in the spring water which presented higher levels of such isotopes. The results obtained were  $1,4 \cdot 10^{-3}$  mSv/y and  $8,0 \cdot 10^{-3}$  mSv/y for  $^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}$ , respectively.

## ÍNDICE

	página
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b>	
1.1 - Radioatividade ambiental .....	6
1.2 - Propriedades químicas e nucleares do urânio e tório .....	7
1.3 - Importância radiológica de urânio e tório .....	13
1.4 - Comportamento do urânio e tório no ecossistema .....	16
1.4.1 - Urânio no ecossistema .....	18
1.4.2 - Tório no ecossistema .....	20
1.5 - Desequilíbrio isotópico de urânio e tório em água .....	21
1.6 - Objetivo do presente trabalho .....	22
 <b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO</b>	
2.1 - Considerações gerais sobre métodos analíticos para determinação de urânio e tório .....	23
2.1.1 - Fluorimetria .....	24
2.1.2 - Espectrofotometria .....	25
2.1.3 - Cromatografia a líquido de alto desempenho .....	26
2.1.4 - Espectrometria de massa .....	27
2.1.5 - Análise por ativação com nêutrons .....	28

2.1.6 - Espectrometria gama .....	29
2.1.7 - Espectrometria alfa .....	30
2.1.7.1 - Concentração e purificação de urânio e tório .....	32
2.1.7.2 - Preparação da fonte de urânio e tório .....	35
2.2 - Método analítico proposto .....	36
2.2.1 - Fluxograma do método analítico proposto .....	40
2.3 - Equipamentos, materiais e reagentes .....	41
2.3.1 - Equipamentos e materiais .....	41
2.3.2 - Reagentes e soluções .....	42

### **CAPÍTULO 3**

#### **PARTE EXPERIMENTAL**

3.1 - Preparação dos traçadores .....	44
3.1.1 - Traçador de <sup>232</sup> U .....	45
3.1.2 - Traçador de <sup>234</sup> Th .....	47
3.2 - Recondicionamento da resina .....	49
3.3 - Determinação da curva de calibração energia em função do canal ..	51
3.4 - Determinação da eficiência de contagem do detector .....	52
3.5 - Determinação do limite inferior de detecção .....	54
3.6 - Determinação da atividade dos isótopos de urânio e tório .....	55
3.7 - Precisão e exatidão do método proposto .....	56
3.8 - Determinação da atividade de urânio de uma amostra de referência ..	60

**CAPÍTULO 4****APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA**

4.1 - Localização das fontes de água mineral .....	61
4.2 - Classificação das águas minerais .....	64
4.3 - Coleta e preparo das amostras .....	65
4.4 - Resultados .....	68
4.4.1 - Estimativa da dose para os isótopos $^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}$ .....	74

**CAPÍTULO 5**

<b>CONCLUSÕES</b> .....	75
-------------------------	----

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	81
---	----



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - RADIOATIVIDADE AMBIENTAL<sup>(1-5)</sup>

A radioatividade ambiental se origina das fontes naturais ou da contaminação radioativa do meio ambiente provocada pelo homem.

As fontes naturais de radiação provêm dos raios cósmicos, dos radionuclídeos produzidos pela interação da radiação cósmica com a atmosfera, solo e água, e dos radionuclídeos primordiais (radionuclídeos da série natural do urânio e do tório,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$  e outros). Os radionuclídeos naturais provenientes das séries do urânio e do tório contribuem em torno de 70% da dose anual por pessoa devido à exposição à radiação natural.

A contaminação do meio ambiente provém, principalmente, do ciclo do combustível nuclear e de explosões nucleares realizadas no hemisfério norte.

O homem está exposto à radiação ambiental por irradiação externa e interna. A irradiação externa é devida aos raios cósmicos e aos radionuclídeos que emitem partículas gama e beta e a irradiação interna é devida à ingestão e inalação dos radionuclídeos pelo homem. Entretanto, mais que dois terços

da irradiação por radionuclídeos naturais ocorre internamente.

## 1.2 - PROPRIEDADES QUÍMICAS E NUCLEARES DO URÂNIO E TÓRIO

As séries de decaimento natural do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  são apresentadas nas figuras 1, 2 e 3, respectivamente. Nestas famílias radioativas ocorrem uma sucessão de decaimentos dos radioisótopos para chumbo estável através da emissão de partículas alfa e beta acompanhadas de radiação gama.

Os isótopos naturais de urânio e tório de interesse do ponto de vista radiológico são os que apresentam meia vida longa, isto é,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ .

Os isótopos naturais de urânio,  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2}=4,5.10^9\text{a}$ ) e  $^{234}\text{U}$  ( $T_{1/2}=2,5.10^5\text{a}$ ), são separados pelo  $^{234}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 24,1\text{d}$ ) e  $^{234}\text{Pa}$  ( $T_{1/2} = 1,2\text{m}$ ) na série natural do urânio, sendo que o  $^{238}\text{U}$  é o progenitor da família (fig. 1). O  $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 7,1.10^8\text{a}$ ) é o pai da série dos actínídeos (fig. 2). Na série natural do tório, o pai da família,  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,4.10^{10}\text{a}$ ), e  $^{228}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,9\text{a}$ ) são separados pelo  $^{228}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 5,7\text{a}$ ) e  $^{228}\text{Ac}$  ( $T_{1/2} = 6,13\text{h}$ ) (fig. 3). O isótopo  $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 8,0.10^4\text{a}$ ) é produto de decaimento da série natural do urânio (fig. 1). Todos esses isótopos de urânio e tório se desintegram nuclearmente com emissão de partículas alfa e gama de duas ou mais energias diferentes.

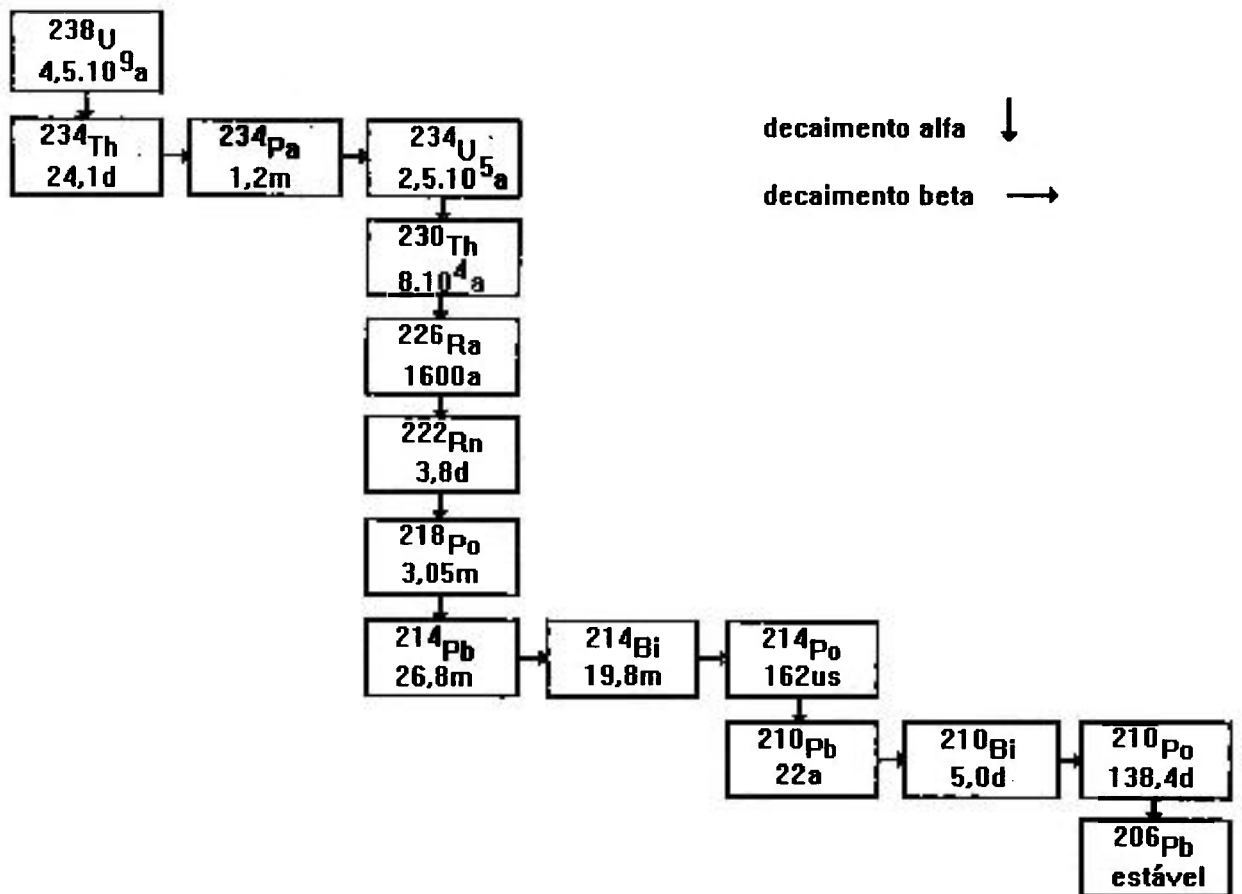


Fig. 1: Esquema de decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}^{(6)}$ .

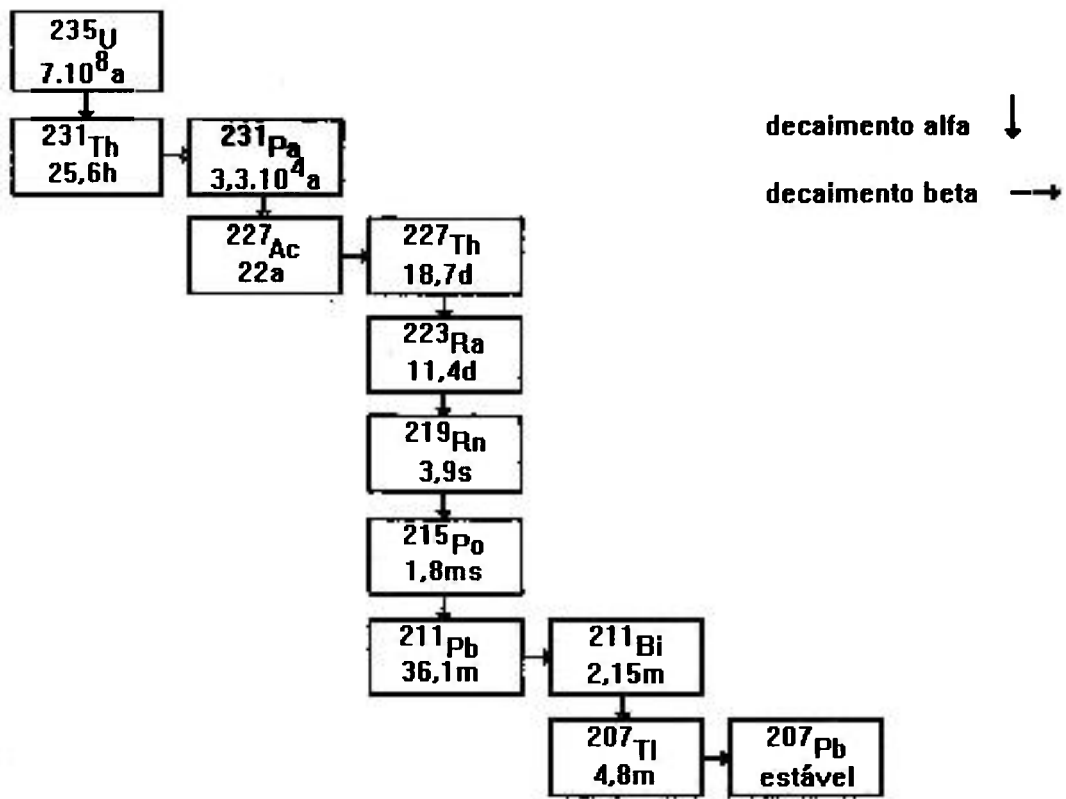


Fig. 2: Esquema de decaimento radioativo do  $^{235}\text{U}^{(6)}$ .

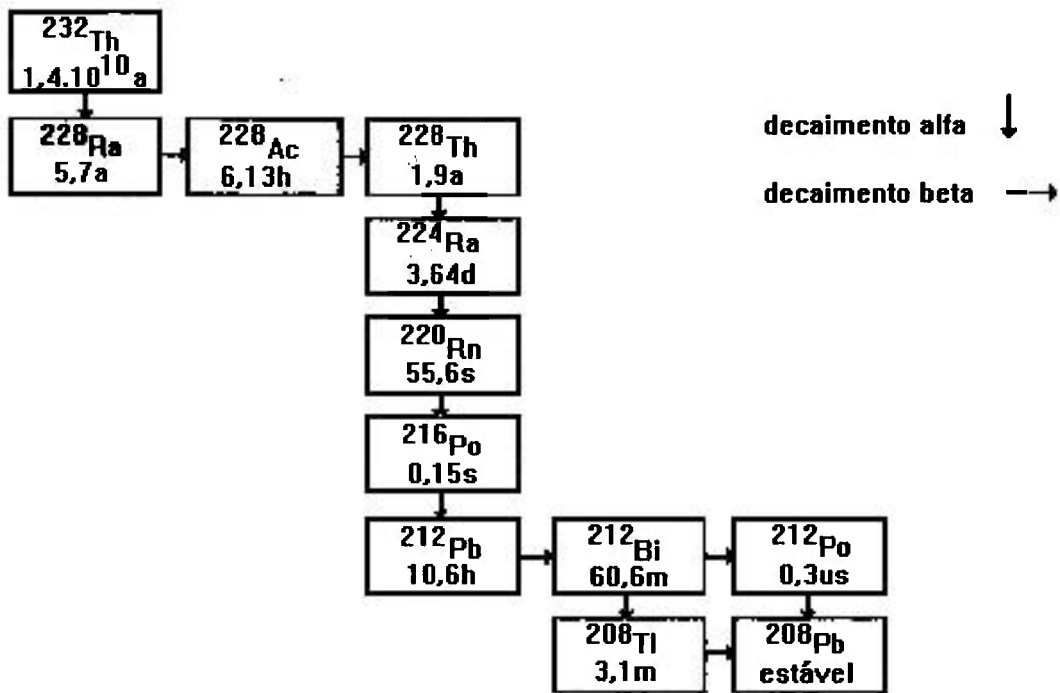


Fig. 3: Esquema de decaimento radioativo do  $^{232}\text{Th}$ <sup>(6)</sup>.

A tabela 1 apresenta as meias vidas e as energias alfa e gama dos isótopos naturais de urânio e tório.

Os isótopos naturais de urânio,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , têm abundância isotópica de 99,274%, 0,720% e 0,0057%, respectivamente, enquanto que o isótopo natural  $^{232}\text{Th}$  apresenta abundância de 100%.

O átomo de urânio tem 6 elétrons externos, o que permite quatro estados de oxidação: +3, +4, +5, +6 <sup>(9,10)</sup>. Na natureza, entretanto, apenas os estados de oxidação +6 e +4 são estáveis. O íon mais comum para o urânio no estado de oxidação +4 é o  $\text{U}^{4+}$  e para o estado +6 é o íon uranilo,  $\text{UO}_2^{2+}$ . Ambos sofrem hidrólise.

Alguns compostos de urânio, tais como, nitrato, fluoreto, cloreto, sulfato hidratado e bicarbonato hidratado são solúveis em água, enquanto que, óxido, sulfeto, carbonato, fosfato e hidróxido são insolúveis <sup>(9)</sup>.

Vários complexos são formados entre os íons  $\text{U}^{4+}$  e  $\text{UO}_2^{2+}$  e alguns ligantes, tais como, carbonato, cloreto, sulfato, nitrato, fosfato, citrato, tiocianato e outros ânions orgânicos, tais como, ácido húmico.

Compostos de tório são estáveis no estado de oxidação +4. A hidrólise do íon tório,  $\text{Th}^{4+}$ , em solução de pH menor que 3 é negligenciável. Em pH mais alto a hidrólise ocorre quantitativamente.

Tab. 1: Características nucleares dos isótopos naturais de urânio e tório<sup>(6-8)</sup>.

Radioisótopo	Meia Vida	Energia (MeV) e Intensidade	
		alfa	gama
<sup>238</sup> U	4,5.10 <sup>9</sup> a	4,19 (77%) 4,14 (23%)	0,049 (0,07%)
<sup>235</sup> U	7,1.10 <sup>8</sup> a	4,39 (55%) 4,37 (18%) 4,58 (8%)	0,185 (53%) 0,143 (10,5%) 0,205 (4,7%)
<sup>234</sup> U	2,5.10 <sup>5</sup> a	4,72 (27,5%) 4,77 (72,5%)	0,053 (0,12%) 0,120 (0,04%)
<sup>232</sup> Th	1,4.10 <sup>10</sup> a	4,01 (77%) 3,95 (23%)	0,059 (0,19%) 0,124 (0,04%)
<sup>230</sup> Th	8,0.10 <sup>4</sup> a	4,68 (76,3%) 4,62 (23,4%)	0,068 (0,6%) 0,142 (0,07%)
<sup>228</sup> Th	1,9a	5,42 (73%) 5,34 (26,7%)	0,084 (1,6%) 0,214 (0,3%)

O íon positivo,  $\text{Th}^{4+}$ , tem uma forte tendência para formar complexos com ânions que podem estar presentes na solução, tais como, cloretos, nitratos, fosfatos e fluoretos. Sabe-se que em concentrações acima de 3M na presença de ácido nítrico, o tório forma com o ânion nitrato complexos de carga negativa <sup>(11)</sup>.

Alguns compostos de tório, tais como, nitrato, sulfato e cloreto são solúveis em água, enquanto que, hidróxido, fluoreto, fosfato, óxido e carbonato são insolúveis <sup>(11)</sup>.

### 1.3 - IMPORTÂNCIA RADIOLÓGICA DE URÂNIO E TÓRIO

Os isótopos naturais de urânio e tório de interesse radiológico são os que têm meia vida longa, isto é, meia vida maior que um ano<sup>(4)</sup>:  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9 \text{a}$ ),  $^{234}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 2,5 \cdot 10^5 \text{a}$ ),  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10} \text{a}$ ),  $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 8,0 \cdot 10^4 \text{a}$ ) e  $^{228}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,9 \text{a}$ ).

Embora o  $^{235}\text{U}$  também tenha uma meia vida longa,  $T_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8 \text{a}$ , ele é pouco encontrado na natureza uma vez que a sua abundância isotópica é de 0,72%.

Todos os isótopos naturais de meia vida longa do urânio e tório decaem com maior probabilidade por emissão de partículas alfa. Como estas partículas são de curto alcance, o perigo da irradiação alfa é interna, ou seja, o homem está exposto a este tipo de radiação quando eleingere ou inala radionuclídeos



emissores de partículas alfa. As vias críticas de transferência dos radionuclídeos naturais até o homem será melhor detalhada no item 1.4.

A radiação ionizante liberada pelos radioisótopos causa danos biológicos nos tecidos do organismo e pode provocar também o câncer. A absorção da energia das partículas alfa produz íons e radicais livres na matéria contida em soluções aquosas, podendo provocar danos nas proteínas, carboidratos, lipídeos, enzimas e mais importante, nos ácidos nucleicos, DNA e RNA.

Altas doses de radiação ionizante e o tempo de exposição à radiação podem resultar em morte das células irradiadas e, eventualmente, dependendo da severidade do caso, na morte do próprio organismo.

A via de exposição predominante do urânio são os alimentos e a água<sup>(12)</sup>. O urânio quando ingerido é rapidamente distribuído por vários órgãos do corpo, principalmente, rins e ossos.

Devido às suas propriedades químicas e nucleares, o urânio exerce dois tipos diferentes de efeitos tóxicos no homem. O principal risco é o efeito químico que causa distúrbios nos rins, seguido do câncer provocado pela irradiação dos ossos.

Não existem estudos que examinem a carcinogênese do urânio administrado por via oral, mas pessoas que trabalham em minas de urânio têm mostrado aumento de câncer nos pulmões e linfomas, que tem sido atribuído à inalação de partículas que contém urânio<sup>(12)</sup>.

Baseado nos dados de autópsia de pessoas expostas ao tório no meio ambiente, verificou-se que o tório se acumula nos nódulos linfáticos pulmonares, em seguida nos ossos e pulmão. A maioria destes dados foram resultados de exposição por inalação<sup>(13,14)</sup>.

McInroy e colaboradores<sup>(15)</sup> e Ishikawa e colaboradores<sup>(16)</sup> estudaram pacientes injetados com "thorotrast" (dióxido de  $^{232}\text{Th}$  coloidal) que servia para fins radiográficos e observaram que o tório se depositou preferencialmente no fígado, baço, osso, medula óssea e nódulos linfáticos.

Entretanto, a ação do tório proveniente do "thorotrast" no corpo do homem é muito diferente da ação do tório ingerido em solução aquosa<sup>(17)</sup>.

O consumo de alimentos parece ser uma via importante para a assimilação do tório no corpo humano, embora existam poucos estudos sobre a concentração dos isótopos de tório nos alimentos<sup>(17)</sup>.

Fisenne e colaboradores<sup>(18)</sup> analisaram o consumo diário dos isótopos naturais de urânio, tório e rádio nos cidadãos de Nova Iorque, EUA, devido à ingestão de água e alimentos e à inalação de ar. Outros trabalhos têm se preocupado com a determinação dos isótopos de urânio e tório para estimar a dose equivalente efetiva no homem devido à utilização de águas<sup>(19-22)</sup>.

#### 1.4 - COMPORTAMENTO DO U e Th NO ECOSSISTEMA

As duas maneiras das substâncias radioativas entrarem no organismo humano são por inalação ou ingestão de água ou de alimentos.

O urânio e o tório são distribuídos no ecossistema conforme é apresentado na figura 4.

Os radioisótopos são liberados para a atmosfera, solo e água através do intemperismo das rochas. Os radionuclídeos quando introduzidos na água ou na atmosfera são dispersados, diluídos, espacialmente distribuídos e finalmente acumulados em componentes específicos do meio ambiente. Os radionuclídeos são governados na natureza por fatores físicos, químicos e biológicos<sup>(2)</sup>. Os radionuclídeos sofrem alterações dentro do sistema água-solo. Esse processo depende de condições geológicas, geoquímicas e hidrológicas que são extremamente variáveis. O movimento dos radionuclídeos é governado pela sua solubilidade e pelo grau que ele sofre adsorção e, ou, processo de troca iônica entre os constituintes do solo e da água. O movimento é muito lento abaixo da superfície da água<sup>(2,23)</sup>.

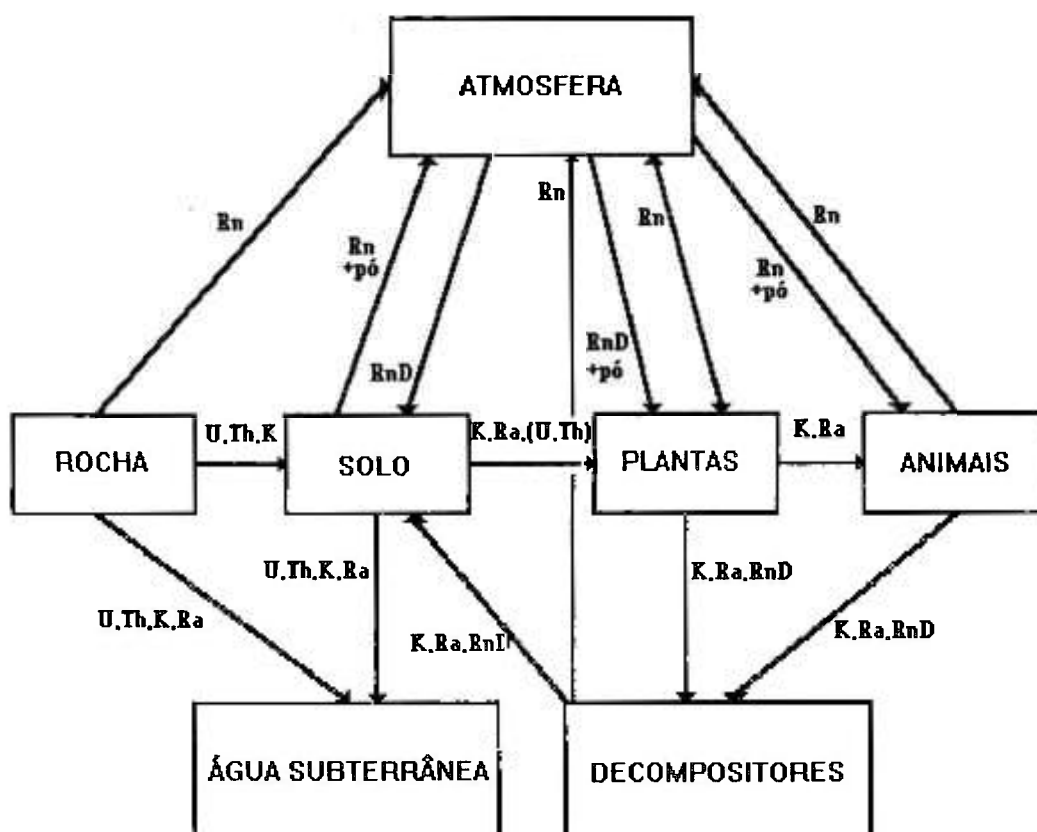


Fig. 4: Vias críticas dos radionuclídeos primordiais e importantes descendentes no ecossistema. Símbolos: U = isótopos de urânio; Th = isótopos de tório; K =  $^{40}\text{K}$ ; Ra = isótopos de rádio; Rn = isótopos de radônio; e RnD descendente do radônio<sup>(2)</sup>.

As águas subterrâneas que emergem na superfície do solo podem ser usadas para consumo direto ou para produção de alimentos. A água superficial pode ser uma fonte importante de radionuclídeos. Desta maneira, os radioisótopos, urânio e tório, podem ser assimilados pelo homem seja pelo consumo de água ou pela cadeia alimentar<sup>(23,24)</sup>.

O urânio e o tório também podem ser liberados para o meio ambiente através da produção do combustível nuclear, da distribuição imprópria de rejeitos radioativos, da produção de ração animal e fertilizantes fosfatados e da utilização de materiais de construção.

#### **1.4.1 - URÂNIO NO ECOSSISTEMA**

Urânio é um elemento químico que ocorre naturalmente na crosta terrestre em concentrações na faixa de 0,008 a 8,2ppm<sup>(25)</sup>. É encontrado em rochas e minérios, na areia monazítica, em águas salgadas e doces.

O urânio está presente em águas naturais em concentrações em torno de 0,01 até 500ppb, eventualmente 1ppm<sup>(26-28)</sup>. O urânio está presente nas águas na forma dissolvida, adsorvida ou absorvida. O seu transporte e mobilidade depende principalmente de quatro fatores: potencial de oxi-redução, pH, agentes complexantes e materiais adsorventes presentes na água<sup>(10,12)</sup>.

O potencial de oxi-redução é importante no controle da mobilidade

do urânio na água, onde o radionuclídeo no estado de oxidação +6 é altamente solúvel, aumentando assim a concentração de urânio na água. A estabilidade dos complexos solúveis depende do pH da água. Sedimentos e sólidos suspensos funcionam como adsorventes de urânio diminuindo a sua concentração na água. A sorção do urânio pode ocorrer por interações físico-químicas ou por adsorção física. Ambos processos dependem do pH do meio.

O urânio pode se apresentar como  $U^{4+}$  e  $UO_2^{2+}$  em soluções ácidas. No pH entre 4 e 8,5 vários complexos podem se formar entre esses íons e carbonato, fosfato, hidróxido, silicato, sulfato, nitrato e fluoreto. Em algumas águas que contém ácido húmico esses íons também podem formar complexos, tornando a química do urânio extremamente complexa. Na forma adsorvida o urânio pode ser transportado juntamente com silicato, argila, colóides inorgânicos e orgânicos (ácido húmico). E finalmente pode ser absorvido por microorganismos<sup>(10)</sup>.

A espécie predominante de urânio presente nas águas naturais envolve o íon  $UO_2^{2+}$ , que forma complexos estáveis com fosfatos e carbonatos. Carbonatos solúveis de  $UO_2^{2+}$  são estáveis em águas com pH entre 7 e 10. Em pH > 10 e livre de carbonatos, hidróxidos catiônicos são formados<sup>(12)</sup>.

#### 1.4.2 - TÓRIO NO ECOSSISTEMA

Tório é um elemento químico que ocorre naturalmente na crosta terrestre em concentrações na faixa de 0,01 a 21,5ppm<sup>(25)</sup>. É encontrado, principalmente em areia monazítica, rochas e alguns minerais.

Geralmente, os compostos de tório encontrados na natureza não são facilmente dissolvidos em água e não evaporam do solo ou da água para a atmosfera<sup>(17)</sup>. O seu transporte ocorre principalmente por sorção nas partículas e depende do fenômeno de ressuspensão ou de mistura do sedimento na água<sup>(17)</sup>.

As concentrações dos isótopos de tório na água são baixas<sup>(29)</sup>, geralmente abaixo do limite inferior de detecção do sistema de contagem para espectrometria alfa. Esse fato pode ser explicado pela baixa solubilidade do tório na água que faz com que este elemento fique retido preferencialmente na fase sólida ou na interface sólido-água<sup>(30)</sup>.

O tório encontrado na água forma complexos em quantidades traço com carbonato e ácido húmico<sup>(17,31)</sup>. Isótopos de tório encontrados em águas naturais estão geralmente em concentrações abaixo de 37mBq/L<sup>(17)</sup>.

## 1.5 - DESEQUILÍBRIO ISOTÓPICO DE URÂNIO E TÓRIO EM ÁGUA

Acreditava-se que as razões isotópicas  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  fossem constantes na natureza.

Entretanto, nas séries de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  alguns radioisótopos apresentam meias vidas longas e propriedades químicas suficientemente diferentes para possibilitar uma migração diferente e conseqüentemente o aparecimento de um desequilíbrio isotópico. Este fenômeno decorre, principalmente, da interação rocha-água e do processo de recuo.

A razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  maior que a unidade é justificada pelo deslocamento do  $^{234}\text{U}$  no cristal devido ao recuo durante a sua desintegração. O deslocamento do  $^{234}\text{U}$  provoca oxidação do urânio para a forma hexavalente e, então, é mais facilmente lixiviado dentro da água que o pai,  $^{238}\text{U}$ <sup>(32,33)</sup>. A razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  varia de 0,6 até valores superiores a 30<sup>(28)</sup>.

Por outro lado, o excesso de  $^{228}\text{Th}$  em relação ao  $^{232}\text{Th}$  encontrado em amostras ambientais pode ser atribuído à possibilidade de zonas enriquecidas de  $^{228}\text{Ra}$  e à dissolução e ao transporte do rádio<sup>(34,35)</sup>. A razão isotópica  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  varia de 5,7 a 260<sup>(28)</sup>.

Muitos trabalhos têm dado ênfase ao estudo do desequilíbrio isotópico de urânio e tório em amostras de sedimentos e águas naturais procurando comparar a concentração absoluta desses isótopos com a razão da atividade presente



nas camadas superficiais dos sedimentos<sup>(34,36-40)</sup>, afim de estudar o comportamento geoquímico de urânio e tório.

Além da aplicação da razão isotópica citada anteriormente, a determinação dos isótopos de urânio e tório pode ser aplicada na determinação da idade de substâncias dissolvidas em águas naturais<sup>(41)</sup> e na prospecção de novos depósitos de urânio.

## **1.6 - OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO**

O objetivo do presente trabalho é estabelecer uma metodologia adequada para a determinação dos isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água, utilizando a técnica de espectrometria alfa após um processo de purificação da amostra por troca iônica.

Pretende-se aplicar a metodologia para análise de amostras de água mineral de uma região de radiação de fundo elevada e avaliar o risco potencial devido à exposição a esses radionuclídeos.

A metodologia proposta permite, também, avaliar o desequilíbrio isotópico de urânio e tório nas águas.

## CAPÍTULO 2

### MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO

#### 2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO

O urânio e o tório podem ser determinados por procedimentos químicos convencionais, tais como, fluorimetria, espectrofotometria, cromatografia a líquido de alto desempenho e espectrometria de massa. Mas também podem ser medidos por técnicas nucleares, tais como, espectrometria alfa, espectrometria gama e análise por ativação com nêutrons, uma vez que esses elementos químicos sofrem desintegração nuclear. Os três primeiros métodos, convencionais, determinam o urânio e o tório total enquanto que os outros métodos citados discriminam os isótopos de urânio e tório. De uma maneira geral, os métodos utilizados para a determinação de urânio e tório requerem uma purificação prévia da amostra para eliminar os elementos interferentes. Uma exceção é a espectrometria gama e também a análise por ativação com nêutrons dependendo da concentração e da matriz.

Nos próximos itens será feita uma breve consideração sobre cada método aplicável para determinação de urânio e tório, dando ênfase à técnica de espectrometria alfa, que será utilizada no presente trabalho.

### 2.1.1 - FLUORIMETRIA

A fluorimetria baseia-se na emissão de radiação em dois comprimentos de onda na região do visível e do ultra violeta, um no qual a radiação incidente provoca excitação da molécula de interesse e outro no qual a fluorescência é emitida quando a molécula passa do estado excitado para o fundamental.

Embora o método seja restrito, isto é, poucas substâncias são fluorescentes, é possível determinar baixas concentrações de urânio, da ordem de  $10^{-10}$  g<sup>(42)</sup>.

A emissão de fluorescência amarelo-esverdeado pelo urânio num fundido de fluoretos de sódio e urânio<sup>(42,43)</sup> é específico na presença de urânio. O fundido que contém fluoreto de urânio é esfriado no cadinho de platina e depois a intensidade de fluorescência da amostra é medida diretamente em um fluorímetro<sup>(44)</sup>. A intensidade de fluorescência é proporcional à concentração de urânio.

Os instrumentos para medir fluorescência devem contar com uma intensa fonte de excitação, um recipiente para a amostra e um sistema óptico para selecionar a radiação excitadora apropriada e a radiação fluorescente

emitida.

Algumas vezes moléculas orgânicas que apresentam fluorescência formam complexos com um metal de transição e, nesse caso, a fluorescência fornece uma ferramenta analítica sensível e, muitas vezes, específica para o metal.

## 2.1.2 - ESPECTROFOTOMETRIA

A técnica consiste na absorção da radiação incidente pela amostra e a transmissão da radiação não absorvida. A radiação incidente compreende a região do visível e do ultra violeta.

A transmissão da radiação é convertida para a absorbância e esta é diretamente proporcional à concentração da amostra.

Um espectrofotômetro genérico é constituído de uma fonte de radiação na região do visível e do ultra violeta, um monocromador, uma cubeta para introdução da amostra, um detector e um registrador.

O tório pode ser determinado espectrofotometricamente utilizando um composto orgânico, "thoronol"<sup>(42,45)</sup>. O complexo formado entre o tório e o "thoronol" tem cor vermelha e absorve fortemente em 545nm<sup>(42)</sup>. A alta sensibilidade permite determinar tório entre 5 a 50µg num volume de 25mL de solução em pH 0,8.

O arsenazo III é um reagente bastante utilizado para a

determinação de tório por espectrofotometria<sup>(44-46)</sup>. Paunescu<sup>(46)</sup> determinou tório utilizando arsenazo III, após uma separação prévia dos interferentes com uma resina aniônica, alcançando um rendimento para o tório superior a 90% para baixas concentrações de tório,  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  g/L, em amostras de águas naturais.

O urânio também pode ser determinado por espectrofotometria embora a sensibilidade do método seja baixa, 1mg de urânio por mililitro de solução<sup>(42)</sup>. Entretanto, Jancar e colaboradores<sup>(47)</sup> apresentaram um método para a determinação de traços de urânio em concentrações da ordem de  $10^{-2}$  µg/mL, por espectrofotometria com utilização de compostos orgânicos: cromo azulol S e eriocromo azulol B na presença de surfactante catiônico Septonex.

### **2.1.3 - CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO DE ALTO DESEMPENHO**

A cromatografia a líquido é considerada como um método físico-químico de separação, na qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma fase estacionária (líquida ou sólida) e uma fase móvel (líquida). Os constituintes são separados de acordo com as interações de suas propriedades físico-químicas com as da fase móvel e as da fase estacionária.

Um cromatógrafo a líquido compreende uma bomba da fase móvel, um sistema de introdução da amostra, uma coluna cromatográfica, um detector e um registrador.

A cromatografia a líquido de alto desempenho tem sido utilizada juntamente com técnicas de concentração e purificação para medir traços de urânio, apresentando um limite de detecção entre 1 a 2ng/mL, em soluções contendo altas concentrações de sais dissolvidos, tais como águas naturais subterrâneas<sup>(48)</sup>.

#### **2.1.4 - ESPECTROMETRIA DE MASSA**

A espectrometria de massa baseia-se na volatilização da amostra e no bombardeamento dela com um feixe de elétrons. Essa interação produz íons que são acelerados e separados num campo magnético e num campo elétrico, respectivamente. Os íons separados são coletados e registrados.

Os componentes básicos de um espectrômetro de massa são um dispositivo para a introdução da amostra, uma câmara de ionização e sistema de aceleração, um separador de íons, um coletor de íons e um sistema de amplificação e registro da corrente iônica.

O urânio e o tório podem ser discriminados isotopicamente utilizando a técnica espectrometria de massa<sup>(27)</sup>. A amostra introduzida no equipamento pode estar na forma sólida ou gasosa. Os íons formados são registrados e a resposta do equipamento fornece o espectro de massa que relaciona a abundância isotópica e a distribuição dos isótopos de urânio.

Essa técnica tem sido utilizada para determinar urânio e tório

em água subterrânea em concentrações na faixa de 0,05 a 3,2ng/g e 0,092 a 33,4pg/g para o  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente<sup>(27)</sup>.

### 2.1.5 - ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

A técnica consiste no bombardeamento da amostra por um feixe de nêutrons onde são formados isótopos radioativos por meio de reações nucleares. Os radioisótopos formados decaem para um isótopo estável por meio de emissão de radiação que é medida.

Tanto o urânio quanto o tório podem ser determinados através da análise por ativação com nêutrons<sup>(49,50)</sup>. A amostra é bombardeada com nêutrons simultaneamente com um padrão que contenha o elemento químico de interesse. Determinando-se a atividade dos radioisótopos formados por espectrometria gama e conhecendo a massa do padrão adicionado, por método comparativo tem-se a massa do elemento na amostra.

O equipamento para utilização da técnica é um reator nuclear, um sistema de blindagem e proteção radiológica e um espectrômetro gama de alta resolução.

Salbu e Steinnes<sup>(49)</sup> apresentaram a análise por ativação com nêutrons como um método rápido para a determinação de vários elementos, entre eles, urânio e tório, em águas superficiais. Os limites de determinação

para o urânio e tório foram de 0,36µg/L e 0,012µg/L, respectivamente.

Vasconcellos e colaboradores<sup>(51)</sup> fizeram um estudo comparativo de alguns métodos nucleares para a determinação da razão isotópica  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , a saber: análise por ativação com nêutrons, espectrometria alfa, espectrometria gama e contagem de nêutrons retardados.

### **2.1.6 - ESPECTROMETRIA GAMA**

A espectrometria gama consiste na interação da radiação gama emitida pela amostra com o detector, possibilitando assim a discriminação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos presentes na amostra, através de suas energias e atividades, respectivamente.

O decaimento alfa de muitos isótopos naturais da série do urânio e tório são acompanhados por emissão de raiosgama, permitindo a utilização da técnica. O equipamento necessário para tal técnica é um detector de germânio ou de NaI(Tl) acoplado a um amplificador, um multicanal e um registrador.

O urânio e o tório podem ser determinados pela técnica de espectrometria gama através de seus filhos quando os radioisótopos presentes na amostra estiverem em equilíbrio secular. Uma outra maneira é medir o urânio e o tório diretamente com um detector sensível para medidas de baixa energia, pois estes radioisótopos emitem radiação gama de baixa energia. Neste caso, os



radioisótopos presente na amostra não precisam estar, necessariamente, em equilíbrio.

Godoy e colaboradores<sup>(52)</sup> determinaram os isótopos de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{238}\text{U}$  em amostras ambientais, por espectrometria gama utilizando um detector de baixa energia. O limite de detecção apresentado variou de amostra para amostra, situando-se na faixa de pCi/g.

### 2.1.7 - ESPECTROMETRIA ALFA

A técnica consiste na detecção da energia das partículas alfa por meio de um processo de interação dessas partículas com o detector, permitindo assim se determinar qualitativa e quantitativamente, os radioisótopos presentes na amostra.

A espectrometria alfa com um detector semi condutor de barreira de superfície é uma técnica bastante utilizada para discriminar os isótopos de urânio e tório<sup>(35,53-55)</sup>, devido a alta resolução de energia, excelente estabilidade, baixo "background" e baixo custo<sup>(53)</sup>.

O detector semi condutor de barreira de superfície é constituído por um cristal de silício. O detector opera sob condições de vácuo instalado em uma câmara de formato cilíndrico, contendo um porta amostra no qual é colocado a fonte que contém o material radioativo a ser analisado.

A partícula alfa interage com o detector emitindo pulsos que

são amplificados. Estes sinais são, então, separados no analisador multicanal, fornecendo as contagens armazenadas por canal. O equipamento genérico do espectrômetro alfa consiste em um detector alfa, uma bomba de vácuo, um vacuômetro, uma fonte de tensão, um amplificador, um analisador multicanal e um registrador.

A técnica de espectrometria alfa foi utilizada no presente trabalho por discriminar os isótopos de urânio e tório e pelo fato do equipamento estar disponível na Divisão de Monitoração Ambiental onde foi desenvolvida a parte experimental do trabalho.

É bom ressaltar que a utilização da espectrometria alfa requer uma separação química bastante seletiva dos elementos presentes na matriz, principalmente dos produtos de decaimento que também são emissores de partículas alfa. O preparo da fonte para contagem deve apresentar uma espessura do material depositado limitada, para minimizar o problema de autoabsorção devido ao curto alcance da partícula alfa na matéria.

Nos próximos dois itens serão apresentados alguns métodos para concentração e purificação do elemento de interesse da amostra e para a preparação da fonte para a contagem alfa.

### 2.1.7.1 - CONCENTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO

O urânio e o tório podem ser concentrados e purificados utilizando técnicas, tais como, coprecipitação, troca iônica e extração com solventes<sup>(35,54-64)</sup>. Muitos autores combinam duas ou três técnicas para obter bons resultados.

Uma das técnicas amplamente utilizada para concentração e purificação de U e Th em diversas matrizes tem sido a troca iônica.

A vantagem desta técnica é que praticamente não há limite inferior de concentração, dispensando, portanto, o uso de carregadores. A regeneração das resinas em colunas é simples, boas separações são conseguidas em colunas relativamente pequenas e a estabilidade das resinas é alta em solução ácida.

Desta maneira, torna-se também possível a eliminação da maior parte dos cátions não ativos que interferem na determinação dos radionuclídeos emissores alfa por espectrometria alfa por causarem problemas de autoabsorção, como é o caso do elemento ferro.

O comportamento de U e Th em resinas iônicas foi descrito em inúmeras publicações, nas décadas de 50 e 60<sup>(65-70)</sup>. As condições experimentais e as resinas utilizadas nestes trabalhos, entretanto, são tão diferentes que se torna difícil fazer um estudo comparativo. Num trabalho mais recente, Kluge e Lieser<sup>(71)</sup> determinaram os coeficientes de distribuição na resina catiônica Dowex 50x8 e na resina aniônica Dowex 1x8 do Th, Pa e U em soluções aquosas de HCl, HNO<sub>3</sub> e

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas mesmas condições experimentais.

O comportamento do Th e U é bastante similar na resina catiônica (fig. 5). A influência da formação de complexos cloro aniônicos com o U e de nitro complexos no caso do tório, por outro lado, indica um comportamento diferente na resina aniônica (fig. 6).

O coeficiente de distribuição do U na resina aniônica aumenta rapidamente com a concentração de HCl. Nessas condições o Th não forma cloro complexos, não sendo retido na resina aniônica. Em meio nítrico, por outro lado, a influência da formação de nitro complexos é mais acentuada para o Th.

Vários autores têm se utilizado desse comportamento do U e Th no sistema HCl-resina aniônica ou HNO<sub>3</sub>-resina aniônica para separá-los quantitativamente.

Uma comparação entre os coeficientes de distribuição apresentados por Kluge e Lieser<sup>(71)</sup> nos mostra que o sistema HCl-resina Dowex 1x8 é o mais adequado para a separação do U e Th. Em altas concentrações de HCl o U fica retido na resina aniônica enquanto que o Th é quantitativamente encontrado no efluente.

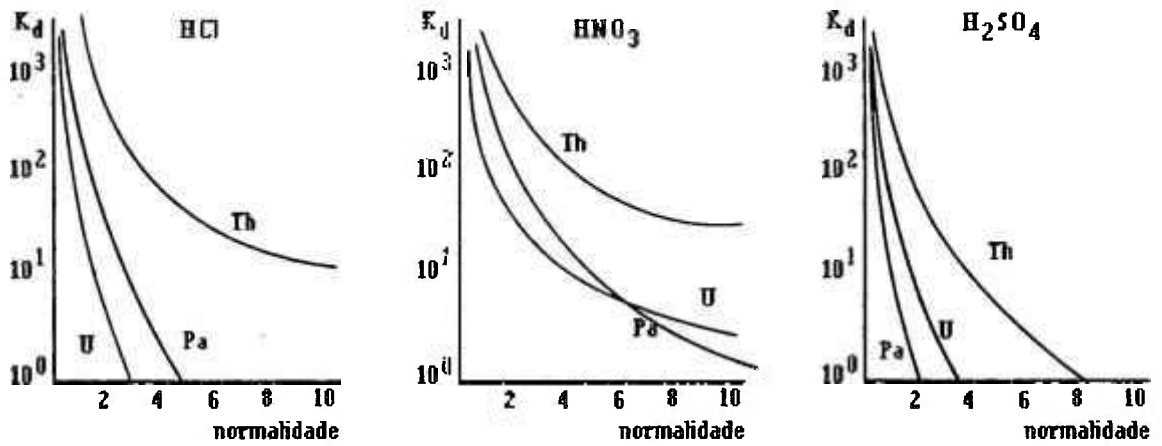


Fig. 5: Coeficiente de distribuição (em mL/g) do Th, Pa e U em HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na resina catiônica Dowex 50x8 (100-200mesh) em função da concentração do ácido<sup>(71)</sup>.

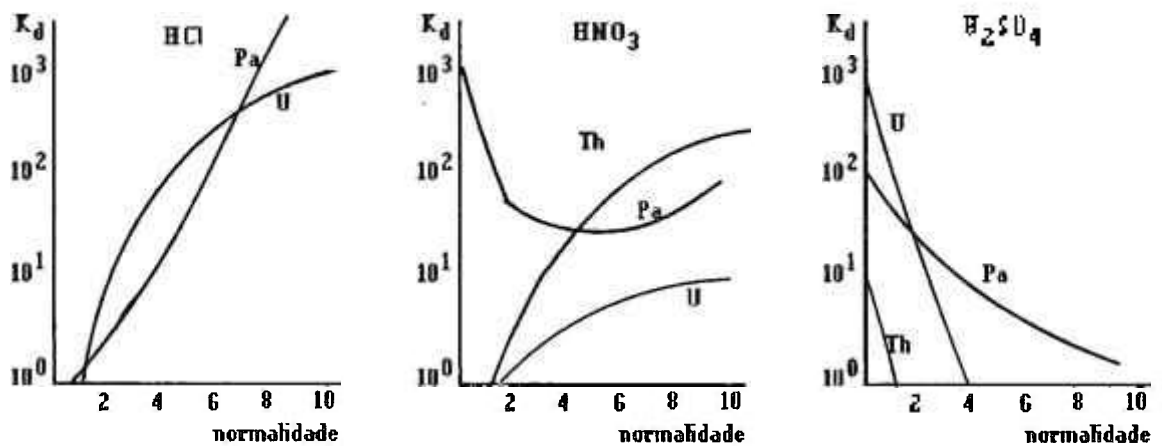


Fig. 6: Coeficiente de distribuição (em mL/g) do Th, Pa e U em HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na resina aniônica Dowex 1x8 (100-200mesh) em função da concentração do ácido<sup>(71)</sup>.

### 2.1.7.2 - PREPARAÇÃO DA FONTE DE URÂNIO E TÓRIO

Após a separação e purificação dos radioisótopos de urânio e tório, estes devem ser depositados de forma adequada para contagem por espectrometria alfa.

Eletrodeposição, precipitação, evaporação são técnicas utilizadas para a preparação de fontes de urânio e tório<sup>(35,59,61,72-74)</sup>.

A eletrodeposição é uma técnica bastante simples que consiste numa reação de oxi-redução que ocorre durante a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos, um cátodo e um ânodo, imersos em um eletrólito. Esta técnica depende do pH, da corrente, da temperatura e do tempo de eletrodeposição<sup>(75)</sup>.

Embora a eletrodeposição não seja um método seletivo, é uma técnica bastante utilizada na preparação de fontes de urânio e tório para espectrometria alfa, uma vez que é feita uma separação química bastante criteriosa antes da eletrodeposição. Além disso, a eletrodeposição fornece um depósito fino, minimizando assim o problema da autoabsorção.

## 2.2 - MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO

O método analítico proposto baseia-se na espectrometria alfa após uma separação química por troca iônica e preparação das fontes por eletrodeposição.

Considerando-se a complexidade das matrizes ambientais a serem analisadas e o fato do urânio e tório estarem presentes com os seus produtos de decaimento, a seguir será apresentado um estudo detalhado do comportamento dos radionuclídeos e elementos interferentes no sistema escolhido, HCl-resina aniônica.

A amostra contendo todos os radionuclídeos de interesse é condicionada em meio HCl 8M e então percolada por uma coluna de resina aniônica forte pré-condicionada em meio HCl 8M<sup>(71)</sup>. Nestas condições têm-se a retenção de U, Pa, Bi e Po enquanto os demais radionuclídeos encontram-se no efluente juntamente com o Th (Ra, Pb e Ac).

Dos elementos estáveis mais relevantes, somente o Fe(III) fica adsorvido na resina enquanto que o Al, Ca e Mg não são retidos.

Os radionuclídeos retidos na resina, U e Pa, são eluídos juntamente com o ferro com HCl 0,5M<sup>(71)</sup>. O Po e o Bi ficam fortemente adsorvidos em altas e baixas concentrações de HCl<sup>(76)</sup>.

A solução contendo U, Pa e Fe é evaporada até a secura e condicionada em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N. A solução é então percolada por uma resina aniônica forte em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N. O U fica retido na resina com uma pequena fração do Fe. Em seguida a resina é lavada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N para remover a maior parte do Fe adsorvido. O U é eluído com  $\text{HCl}$  0,5M<sup>(76)</sup>.

Caso o protactínio seja interferente na análise, este radionuclídeo pode ser eliminado da resina com  $\text{NH}_4\text{F}$  0,5M antes da eluição do urânio na resina aniônica em meio  $\text{HCl}$  8M<sup>(71)</sup>.

O efluente contendo Th, Ra, Pb e Ac em meio  $\text{HCl}$  8M é evaporado até a secura e o resíduo dissolvido com  $\text{HNO}_3$  8M<sup>(77)</sup>. A solução é, então, percolada por uma resina aniônica forte pré-condicionada em meio  $\text{HNO}_3$  8M. Nestas condições o tório é fortemente retido na resina enquanto que o Ra, Ac e Pb encontram-se no efluente.

O tório é eluído da resina com  $\text{HCl}$  1M.

A partir dos eluatos que contém urânio e tório, os radionuclídeos são eletrodepositados separadamente e contados no espectrômetro alfa.

O procedimento adotado para a determinação dos isótopos de urânio e tório é apresentado a seguir<sup>(71,76-78)</sup>:

1. Preparar uma coluna com 10cm de resina aniônica Dowex 1X8 (100-200mesh).
2. Condicionar a resina com 30mL de  $\text{HCl}$  8M, numa vazão de 8 gotas/minuto.



3. Adicionar à amostra em meio HCl 8M, 500 $\mu$ L de traçador de  $^{234}\text{Th}$  e 1mL de traçador de  $^{232}\text{U}$  (a definição de traçador e a preparação dos respectivos serão apresentados no próximo capítulo). Percolar a amostra pela resina na mesma vazão adotada anteriormente.

4. Lavar a resina com 50mL de HCl 8M. Guardar o efluente da amostra percolada mais a solução de lavagem para analisar o tório.

5. Eluir o urânio com 50mL de HCl 0,5M numa vazão igual a 14 gotas/minuto.

6. Evaporar o eluato em temperatura baixa até a secura.

7. Dissolver o resíduo à quente com 5mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N. Deixar esfriar a solução e diluir para 100mL com água deionizada.

8. Percolar a solução por uma coluna com 10cm de resina aniônica Dowex 1X8 (50-100mesh), previamente tratada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N, numa vazão de 14 gotas/minuto.

9. Lavar a coluna com 50mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N e em seguida eluir o urânio com 50mL de HCl 0,5M na mesma vazão anterior.

10. Guardar o eluato para a preparação da fonte de urânio por eletrodeposição.

11. Deixar evaporar até a secura o efluente da amostra mais a solução de lavagem recolhidos na etapa 4.

12. Dissolver o resíduo com 10mL de  $\text{HNO}_3$  8M e percolar a solução por uma coluna com 10cm de resina aniônica Dowex 1X8 (100-200mesh) previamente condicionada com 100mL de  $\text{HNO}_3$  8M numa vazão de 8 gotas/minuto.

13. Lavar a resina com 40mL de  $\text{HNO}_3$  8M e eluir o tório com 100mL de HCl 1M.

14. Guardar o eluato para a preparação da fonte de tório por eletrodeposição.

15. Evaporar o eluato que contém urânio ou tório até 1mL e transferir a solução para a cela de eletrodeposição, quantitativamente, com 5mL de uma solução saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em pH 1. Os eletrodos, platina (ânodo) e o disco de aço inoxidável (cátodo), são imersos no eletrólito,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturado em pH 1. O disco de aço inoxidável é colocado sobre uma base de latão que é acoplada na cela de lucite. O fio de platina fica distante do disco de aço inoxidável 0,5cm.

16. Aplicar ao sistema uma corrente de 1,2A durante 1 hora.

17. Um minuto antes do término da eletrodeposição, adicionar 1mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado.

18. Desconectar o sistema e lavar o disco de aço inoxidável com água deionizada e em seguida com álcool.

19. Deixar secar a fonte preparada por alguns minutos sob

uma lâmpada infravermelho.

20. Contar a fonte padrão de  $^{234}\text{Th}$  (preparação descrita no capítulo 3, item 3.1.2) durante 5000 segundos num detector de germânio, integrando a área da região correspondente à energia gama do  $^{234}\text{Th}$  (63keV). Em seguida contar a amostra de tório procedendo da mesma maneira descrita anteriormente.

21. Colocar a fonte no espectrômetro alfa e medi-la por meio de um detector de barreira de superfície. Manter uma distância entre a fonte e o detector de 2mm.

22. Ligar a bomba de vácuo e deixar a pressão atingir  $6.10^{-2}$  torr. Ligar o detector e esperar dois minutos para sua estabilização.

23. Contar a amostra durante 80000 segundos em 1024 canais, num intervalo de energia de 3 a 7MeV.

## 2.2.1 - FLUXOGRAMA DO MÉTODO ANALÍTICO PROPOSTO

A figura 7 apresenta os passos sequenciais do procedimento adotado para a determinação de urânio e tório em amostras líquidas.

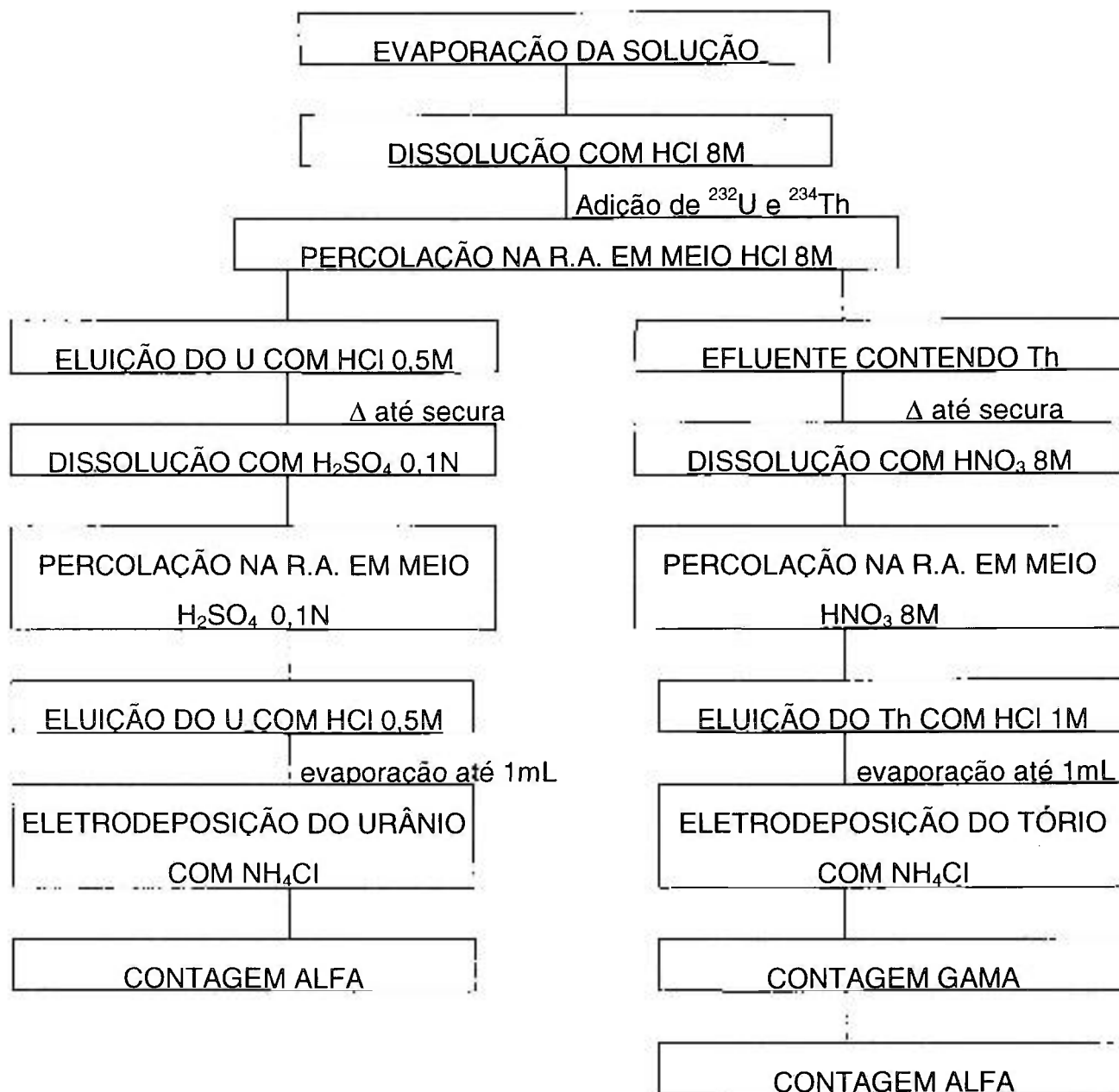


Fig. 7: Fluxograma do método analítico proposto.

Observação:

R.A. - resina aniônica

## 2.3 - EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES

### 2.3.1 - EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

- Balança analítica, marca Mettler modelo AE 50
- Balança digital, marca Marte modelo A5000
- Chapa aquecedora, marca Quimis modelo Q313A
- Fonte de tensão de 1 a 5A, marca Tectrol modelo TC 10-05
- Bomba de vácuo, marca Edwards modelo 0560887
- pHmetro, marca Analion modelo IA 601
- pHmetro, marca Procyon modelo pH-210
- Pipetas automáticas Kacil e Gilson: 10 $\mu$ L, 250 $\mu$ L, 500 $\mu$ L e 1000 $\mu$ L
- Indicador universal pH 0-14, marca Merck
- Termômetro
- Cella cônica de eletrodeposição de lucite com volume de 20mL e área de deposição de 0,8cm<sup>2</sup> com base de latão confeccionada pelo IPEN
- Disco de aço inoxidável (tipo 304) com um diâmetro de 25mm e 0,4mm de espessura, polido manualmente com uma solução concentrada de óxido de cromo.
- Fio de platina de 1mm de diâmetro
- Espectrômetro alfa, marca EG & ORTEC modelo 576A, acoplado com um detector de barreira de superfície de 300mm<sup>2</sup> de área ativa com espessura útil de silício de 100microns
- Analisador multicanal, marca Canberra modelo 35 Plus
- Micro computador, marca ITAU TEC modelo PCXT
- Lâmpada infravermelho

- Detector semi condutor de germânio, marca INTERTECHNIQUE modelo EGPC-25
- Amplificador, marca EG & G ORTEC modelo 572
- Multiplexer, marca EG & G ORTEC modelo 476-8
- Analisador multicanal, marca EG & G ORTEC modelo 918A
- Micro computador, marca CompuAdd modelo 486
- Galões de plástico de 10L
- Coluna de vidro de 1cm de diâmetro e 20cm de comprimento com um reservatório de 100mL confeccionada pelo IPEN
- Seringa de plástico de 10mL e diâmetro 1,5cm
- Recipiente de plástico para soro fisiológico de 500mL
- Centrífuga, marca FANEM modelo 204-NR
- Papel de filtro Whatman 42 com 15,0cm de diâmetro
- Vidrarias em geral para laboratório
- Agitador de tubos, marca FANEM modelo 251
- Agitador, marca Quimis modelo Q221-2

### 2.3.2 - REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com água previamente deionizada e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

- Solução padrão de urânio natural:

O padrão de urânio foi fornecido pela Compagnie Générale des Matières Nucléaires (COGEMA). Dissolveu-se 0,0869g de  $U_3O_8$ , que corresponde a 0,0737g de urânio, com 5mL de  $HNO_3$  concentrado à quente e diluiu-se a 50mL num balão volumétrico com água deionizada. Uma alíquota de 10 $\mu$ L de solução corresponde a 14,7 $\mu$ g de urânio.

- Solução padrão de tório natural:

O padrão de tório foi fornecido pelo Projeto Conversão (PROCON-IPEN). Dissolveu-se 0,0048g de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , que corresponde a 0,0020g de tório com 10mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, diluiu-se para 100mL num balão volumétrico com água deionizada. Uma alíquota de 1mL de solução corresponde a 20,0 $\mu\text{g}$  de tório.

- Solução padrão de  $^{232}\text{U}$ , fornecida pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes-IRD
- Solução padrão de  $^{233}\text{U}$ , fornecida pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes-IRD
- Solução de urânio natural em meio HF 0,3M
- Solução de HCl 0,5M, 1M, 6M e 8M
- Solução de  $\text{HNO}_3$  1M, 6M, 8M e concentrada
- Solução de NaOH 3N
- Solução de HF 1% e 0,3M
- Solução saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em pH 1
- Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1N e 2N
- $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado
- $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Resina aniônica Dowex 1x8 (100-200mesh), forma  $\text{Cl}^-$
- Resina aniônica Dowex 1x8 (50-100mesh), forma  $\text{Cl}^-$
- Resina aniônica IRA-410 (20-50mesh), forma  $\text{Cl}^-$

## **CAPÍTULO 3**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

Para a implantação do método analítico proposto no capítulo anterior, foi necessário estabelecer alguns parâmetros experimentais, tais como, precisão e exatidão, determinação da curva de calibração energia em função do canal, determinação da eficiência de contagem do detector e determinação do limite inferior de detecção. Neste capítulo serão apresentados esses ensaios preliminares e os procedimentos adotados para o preparo dos traçadores utilizados na determinação de urânio e tório e para o condicionamento das resinas.

#### **3.1 - PREPARAÇÃO DOS TRAÇADORES<sup>(55)</sup>**

Traçador é qualquer produto que incorporado a uma massa de uma substância comporta-se como essa substância, permitindo investigar o seu comportamento num determinado processo químico, físico ou biológico. O uso de traçador permite calcular o rendimento químico do procedimento utilizado para determinar a substância de interesse. Para tal utilização, é necessário que o traçador tenha o mesmo comportamento químico da substância que se deseja determinar.

O rendimento químico do procedimento utilizado foi calculado pelo uso de traçadores de  $^{232}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 70\text{a}$ ), emissor de partículas alfa com energias 5,26MeV e 5,32MeV e  $^{234}\text{Th}$  ( $T_{1/2}=24,1\text{d}$ ), emissor de partículas gama com energias 63KeV e 93KeV.

Existem outros traçadores que poderiam ser utilizados para determinação dos isótopos de urânio e tório. O  $^{233}\text{U}$  e o  $^{229}\text{Th}$  são emissores de partículas alfa com energias de 4,78MeV e 4,84MeV, respectivamente. O uso desses traçadores, entretanto, implica em correções que devem ser feitas devido à proximidade de suas energias com a dos isótopos  $^{234}\text{U}$  (4,77MeV) e  $^{230}\text{Th}$  (4,68MeV), respectivamente<sup>(53)</sup>.

### 3.1.1 - TRAÇADOR DE $^{232}\text{U}$

A utilização do traçador de  $^{232}\text{U}$  requer uma eliminação de seu produto de decaimento,  $^{228}\text{Th}$ , que interfere devido à proximidade de suas energias. Além do mais, quando se determina simultaneamente urânio e tório, o  $^{228}\text{Th}$  proveniente do traçador de  $^{232}\text{U}$  aumenta a concentração de  $^{228}\text{Th}$  presente na amostra.

Portanto, é necessário purificar o traçador de  $^{232}\text{U}$  e calibrá-lo para ser utilizado na determinação de urânio.



O procedimento utilizado para preparar o traçador de  $^{232}\text{U}$  foi o seguinte:

1. Transferir 40 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M para um tubo de centrífuga de 100mL de forma cônica, adicionar uma massa de solução padrão de  $^{232}\text{U}$  que corresponda à cerca de 11,0Bq de  $^{232}\text{U}$ , acrescentar 1mL de uma solução de  $\text{BaCl}_2$  (20mg/mL) e centrifugar a 2000rpm durante 5 minutos. A solução resultante estará isenta de  $^{228}\text{Th}$ , produto de decaimento do  $^{232}\text{U}$ .

2. Toda vez que o traçador for utilizado, agitar a solução durante 5 minutos, centrifugar por 5 minutos a 2000rpm e retirar uma alíquota do sobrenadante que corresponda à aproximadamente 270mBq de  $^{232}\text{U}$ , para adicionar à amostra.

### CALIBRAÇÃO DO TRAÇADOR

Para se conhecer a concentração exata do traçador de  $^{232}\text{U}$  adicionado à amostra sua solução foi calibrada, conforme o procedimento descrito a seguir:

1. Transferir 1mL da solução de  $^{232}\text{U}$  (cerca de 270mBq) e 1mL da solução padrão de  $^{233}\text{U}$  (correspondente à 424,9mBq) para uma cela de eletrodeposição contendo um disco de aço inoxidável e um fio de platina. Adicionar 5mL do eletrólito  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturado em pH igual a 1. Aplicar uma corrente ao sistema de eletrodeposição de 1,2A. Após 60 minutos de operação adicionar 1mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado e deixar fluir a corrente por mais um minuto. Desconectar o sistema, lavar o disco com água deionizada e álcool.

2. Secar o disco com o depósito na lâmpada infravermelho. Determinar a atividade do  $^{232}\text{U}$ , a partir da atividade do  $^{233}\text{U}$ , por espectrometria alfa, utilizando-se o detector de barreira de superfície acoplado a um analisador multicanal.

### 3.1.2 - TRAÇADOR DE $^{234}\text{Th}$

A utilização do traçador de  $^{234}\text{Th}$  requer a extração do radioisótopo de uma solução de urânio isenta de impurezas de tório, pois o  $^{234}\text{Th}$  é produto de decaimento da série natural do  $^{238}\text{U}$ .

O procedimento utilizado para preparar o traçador de  $^{234}\text{Th}$  foi o seguinte:

1. Dissolver 10g de  $\text{UO}_3$  em HF 0,3M e completar para 1L de solução.
2. Preparar uma coluna de plástico de 10mL e 1,5cm de diâmetro com 3mL de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (colocar algodão obstruindo os orifícios da coluna para evitar perdas de alumina). Lavar a coluna com 50mL de HF 0,3M e descartar o eluato.
3. Percolar a solução de  $\text{UO}_3$  em HF 0,3M pela coluna numa vazão de no máximo 5mL por minuto, descartar a alumina e guardar a fase aquosa por cerca de 8 dias. Nesta etapa a fase aquosa está isenta de tório e no período de 8 dias apenas o  $^{234}\text{Th}$  cresce. Se houver resíduos de isótopos de tório de meia vida longa,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ , é necessário percolar a solução de urânio pela coluna de alumina várias vezes, até a fase aquosa ficar isenta dos isótopos de tório.
4. Após este período, voltar a percolar a fase aquosa em uma nova coluna com 3mL de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente condicionada com 50mL de HF 0,3M. Lavar a coluna com 200mL de HF 1% e transferir a alumina para um tubo de centrífuga de 100mL. Nesta etapa o  $^{234}\text{Th}$  fica adsorvido na alumina enquanto que o urânio encontra-se no efluente.
5. Extrair o tório com 30mL de  $\text{HNO}_3$  1M em banho-maria durante 15 minutos com agitação, centrifugar por 5 minutos a 2000rpm, filtrar em papel de filtro

Whatman 42 transferindo o filtrado para um béquer de 50mL. Repetir a extração mais duas vezes.

6. Evaporar a solução até a secura, retomar o resíduo com 10mL de HCl 8M e percolar por uma coluna com 10cm de altura de resina IRA-410, previamente lavada com 30mL de HCl 8M. Nessa etapa elimina-se os resíduos de urânio que podem ter sido extraídos juntamente com o tório.

7. Lavar a coluna com 40mL de HCl 8M, combinar a solução de lavagem com a solução percolada, evaporar à secura, adicionar 1mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, evaporar novamente até a secura, retomar o resíduo com 5mL de HNO<sub>3</sub> 1M e transferir a solução para um frasco. Esta solução que contém <sup>234</sup>Th é, então, utilizada para calcular o rendimento químico do tório no procedimento adotado no item 2.2.

8. A solução de urânio obtida na etapa 3 é estocada para reutilização. Se a solução for reutilizada antes de 10 dias (tempo suficiente para o crescimento do <sup>234</sup>Th mas insuficiente para o crescimento significativo do <sup>230</sup>Th), começar a preparação do traçador da etapa 4.

9. Recortar um disco de papel de filtro com o diâmetro de 2,5cm e colar no disco de aço inoxidável (d = 2,5cm).

10. Pingar lentamente 500μL da solução de traçador de tório obtido na etapa 7 sobre o disco com o papel de filtro sob uma lâmpada infravermelho.

11. Deixar a solução secar e contar a fonte durante 5000 segundos num detector de germânio integrando a área da região correspondente a energia do <sup>234</sup>Th (63KeV).

## VERIFICAÇÃO DA PUREZA DO TRAÇADOR

A verificação da pureza do traçador de  $^{234}\text{Th}$  é necessária, pois o  $^{234}\text{Th}$  é proveniente da série natural do urânio que produz muitos radioisótopos que decaem por emissão de partículas alfa. Além disso, é necessário verificar se a solução de traçador de  $^{234}\text{Th}$  não contém impurezas de  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$  da série natural do tório.

Para se verificar o grau de pureza do traçador de  $^{234}\text{Th}$  preparado conforme descrito no item anterior, o seguinte procedimento foi adotado:

1. Transferir 500 $\mu\text{L}$  da solução de traçador para uma cela de eletrodeposição contendo um disco de aço inoxidável e um fio de platina. Adicionar 5mL do eletrólito  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturado em pH igual a 1. Aplicar uma corrente ao sistema de eletrodeposição de 1,2A. Após 60 minutos de operação adicionar 1mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado e deixar fluir a corrente por mais um minuto. Desconectar o sistema, lavar o disco com água deionizada e álcool.

2. Secar o disco com o depósito na lâmpada infravermelho, determinar a possível interferência dos isótopos de urânio e tório por espectrometria alfa, utilizando-se o detector de barreira de superfície acoplado a um analisador multicanal.

### **3.2 - RECONDICIONAMENTO DA RESINA<sup>(79)</sup>**

O recondicionamento das resinas foi feito para permitir a sua reutilização. Foi adotado o procedimento em coluna ou em copo.

#### Recondicionamento da resina em coluna:

1. Passar 100mL de água deionizada.
2. Passar 50mL de NaOH 3N.
3. Passar 100mL de água deionizada.
4. Passar 50mL de HNO<sub>3</sub> 6M.
5. Passar 100mL de água deionizada.
6. Passar 50mL de HCl 6M.
7. Passar 100mL de água deionizada.
8. Verificar se o pH da gota está entre 5 e 6. Caso contrário, passar mais água deionizada na resina até que o pH se torne adequado. Após estas etapas, a resina está recondicionada.

Observação: A vazão da coluna não deve exceder 3mL/minuto.

#### Recondicionamento da resina em copo:

1. Transferir 50mL de resina úmida para um béquer de 500mL.
2. Adicionar 400mL de água deionizada e agitar por 10 minutos.
3. Repousar 10 minutos e aspirar o sobrenadante.
4. Repetir os passos 2 e 3 quatro vezes.
5. Adicionar 200mL de solução de NaOH 3N e agitar por 30 minutos.
6. Adicionar 200mL de água deionizada e agitar por 10 minutos.
7. Repetir o passo 3.
8. Adicionar 200mL de HNO<sub>3</sub> 6M e agitar durante 30 minutos.
9. Repetir os passos 6 e 7.
10. Adicionar 200mL de HCl 6M e agitar durante 30 minutos.
11. Repetir o passo 9.
12. Adicionar água deionizada e estocar a resina já recondicionada.

### 3.3 - DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO ENERGIA EM FUNÇÃO DO CANAL

A curva de calibração energia em função do canal foi determinada para calcular as energias dos picos e desta forma identificar os radioisótopos de interesse.

Os isótopos de urânio,  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , têm energias 4,19MeV e 4,77MeV, respectivamente. Os isótopos de tório,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ , têm energias 4,01MeV, 4,68MeV e 5,42MeV, respectivamente.

A curva foi construída a partir de uma fonte tríplice calibrada de  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  e  $^{244}\text{Cm}$  com atividade 5,55kBq, fornecida pela Amersham International.

As condições de contagem da fonte tríplice foram as mesmas das fontes preparadas de urânio e tório, mantendo-se a mesma distância fonte-detector.

A fonte calibrada foi contada no espectrômetro alfa com um detector semi condutor de barreira de superfície cinco vezes durante 100 segundos cada uma.

A partir das energias conhecidas de  $^{239}\text{Pu}$  (5,1566MeV),  $^{241}\text{Am}$  (5,4856MeV) e  $^{244}\text{Cm}$  (5,8048MeV) determinou-se a equação da reta.

$$E = 4,47 \cdot 10^{-3}c + 2,93$$

onde:

E = energia (MeV)

c = canal

A resolução obtida para o pico de 5,1566MeV do  $^{239}\text{Pu}$  foi de 54,6keV.

No decorrer do trabalho foram construídas várias curvas de calibração conforme às necessidades: mudança de câmara, alteração no número de canais, substituição do analisador multicanal.

### 3.4 - DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM DO DETECTOR

O objetivo da determinação da eficiência de contagem foi avaliar a fração de partículas alfa absorvida pelo detector.

Para medir a eficiência de contagem do detector foi utilizada uma fonte de  $^{241}\text{Am}$  calibrada pela Amersham International, com atividade de 5,55kBq.

Teve-se o cuidado de manter a mesma geometria de contagem para a fonte de  $^{241}\text{Am}$  e para as amostras de tório e urânio preparadas, mantendo-se a mesma distância fonte-detector.

Para o cálculo da eficiência foram feitas cinco medidas da fonte calibrada de  $^{241}\text{Am}$  durante 100 segundos cada uma. A eficiência foi determinada pela relação:

$$E_f = \frac{R_n}{A}$$

onde:

$E_f$  = eficiência de contagem (cps/dps)

$R_n$  = taxa de contagem registrada (cps)

$A$  = atividade da fonte calibrada (Bq)

A eficiência média de contagem obtida foi de  $(29,81 \pm 0,07)\%$  com uma precisão de 0,2%.



### 3.5 - DETERMINAÇÃO DO LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO

O limite inferior de detecção (LID) exprime a sensibilidade do método analítico utilizado.

Para calcular o LID preparou-se um branco do processo utilizando 20L de água deionizada e a metodologia descrita no item 2.2.

O cálculo do LID, com confiabilidade de 95%, é dado pela expressão<sup>(80)</sup>:

$$\text{LID} = \frac{4,66\sqrt{Rn}}{\text{Tc.Ef.RQ.Q}}$$

onde:

LID = limite inferior de detecção (Bq/L)

Rn = contagem do branco do processo

Tc = tempo de medida (s)

Ef = eficiência de contagem (cps/dps)

RQ = rendimento químico

Q = quantidade de água deionizada (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%.

O limite inferior de detecção encontrado para os isótopos de urânio foi de 1,1mBq/L para o  $^{238}\text{U}$  e 1,6mBq/L para o  $^{234}\text{U}$ . Para os isótopos de tório foram encontrados os valores 0,2mBq/L, 0,3mBq/L e 0,8mBq/L, para o  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ , respectivamente.

### 3.6 - DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DOS ISÓTOPOS DE URÂNIO E TÓRIO

As amostras foram processadas de acordo com o procedimento descrito no item 2.2. Um espectro típico obtido para os isótopos naturais de urânio e tório é apresentado na figura 8 e na figura 9, respectivamente.

A atividade dos isótopos de urânio e tório foi calculada integrando a área de cada pico e utilizando a seguinte expressão:

$$A = \frac{R_n - R_b}{Q \cdot E_f \cdot R_Q}$$

onde:

A = atividade do radioisótopo na amostra (Bq/L)

R<sub>n</sub> = taxa de contagem na região do isótopo (cps)

Rb = taxa de contagem do branco na região considerada (cps)

Q = quantidade da amostra (L)

Ef = eficiência de contagem (cps/dps)

RQ = rendimento químico

O branco do processo foi determinado preparando-se uma amostra de 20L de água deionizada segundo a metodologia proposta no item 2.2.

### 3.7 - PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO PROPOSTO

A precisão e a exatidão da metodologia proposta foi determinada simulando-se amostras com padrões de tório e urânio natural. Quatro amostras foram processadas, sendo em cada uma adicionados 10 $\mu$ L de solução de  $^{238}\text{U}$ , que correspondem à 14,7 $\mu$ g de urânio, 1mL de solução de  $^{232}\text{Th}$ , que corresponde à 20 $\mu$ g de tório, e 10mL de HCl 8M. O procedimento experimental adotado se encontra descrito no item 2.2.

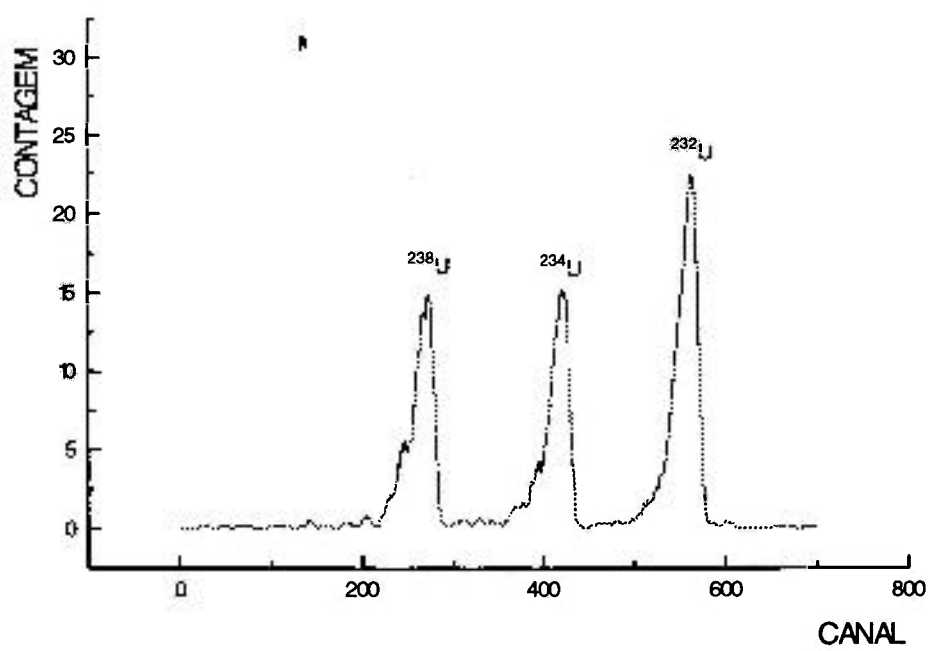


Fig. 8:Espectro alfa obtido a partir de uma amostra que contém padrão de urânio natural.

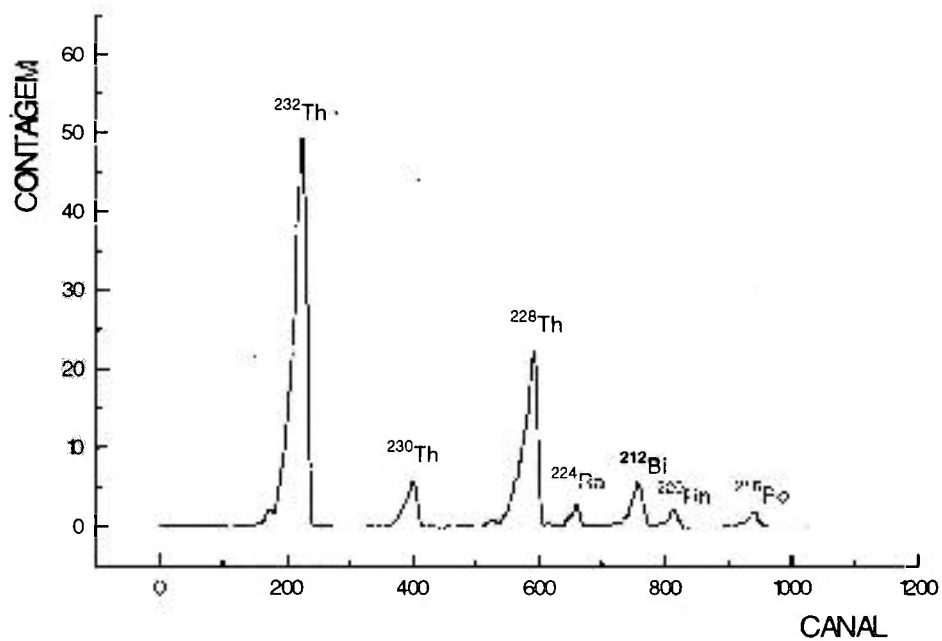


Fig. 9: Espectro alfa obtido a partir de uma amostra que contém padrão de tório natural.

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos nesses ensaios preliminares.

Tab.2: Resultados obtidos para a análise de padrões de urânio e tório natural.

AMOSTRA	massa de $^{238}\text{U}$ ( $\mu\text{g}$ )		massa de $^{232}\text{Th}$ ( $\mu\text{g}$ )	
	adicionada	encontrada	adicionada	encontrada
1	14,7	12,6	20,0	17,8
2	14,7	11,6	20,0	21,6
3	14,7	15,2	20,0	17,7
4	14,7	16,7	20,0	18,4

A expressão matemática do item 3.6 e as atividades específicas do urânio e tório,  $1,2 \cdot 10^4 \text{Bq/g}$  e  $4,1 \cdot 10^3 \text{Bq/g}$ , respectivamente, foram utilizadas para a determinação das massas (tabela 2).

Os resultados obtidos de 8,5% e 14,3% para a precisão e 5,8% e 4,8% para a exatidão, para o tório e urânio, respectivamente, mostram que a metodologia proposta é reproduzível.

Os rendimentos químicos obtidos foram em torno de 28% para o urânio e 97% para o tório.

### 3.8 - DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DE URÂNIO DE UMA AMOSTRA DE REFERÊNCIA

A metodologia proposta foi testada, também, realizando-se a análise de uma amostra de água de referência de urânio natural.

Essa amostra foi fornecida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria e faz parte de seu Programa Nacional de Intercomparação de Resultados.

A amostra de água de referência foi diluída na proporção 1:8 com HCl 0,5M conforme instruções fornecidas pelo Programa Nacional de Intercomparação. Duas amostras foram preparadas e analisadas segundo a metodologia proposta no item 2.2.

O resultado obtido para o urânio,  $(24,2 \pm 0,2)$ pCi/L, está dentro do intervalo de valores considerados bons, entre os Níveis de Advertência, 20,7 a 29,1pCi/L, conforme definição apresentada pelo Programa Nacional de Intercomparação.

## **CAPÍTULO 4**

### **APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA**

As amostras ambientais analisadas segundo a metodologia proposta foram águas minerais provenientes de duas regiões de radiação de fundo natural mais elevada do Brasil: Poços de Caldas e Águas da Prata.

Neste capítulo serão apresentados os dados referentes à localização e coleta das águas minerais analisadas, algumas de suas características físico-químicas bem como os resultados obtidos para as concentrações de urânio e tório.

#### **4.1 - LOCALIZAÇÃO DAS FONTES DE ÁGUA MINERAL**

A localização das regiões do Brasil estudadas no presente trabalho, Poços de Caldas e Águas da Prata, é apresentada na figura 10.

O planalto de Poços de Caldas está situado na porção meridional de uma região acidentada do planalto Atlântico, a sudoeste do estado de Minas Gerais na divisa com o estado de São Paulo. Constitui-se em uma intrusão alcalina de forma quase circular com diâmetro aproximado de 30km, cobrindo uma superfície de cerca



de 800km<sup>2</sup>. Abrange parte dos municípios de Poços de Caldas, Caldas, Andradas e Águas da Prata. A altitude média é de 1300m.

A cidade de Poços de Caldas está localizada no sudoeste de Minas Gerais a 260km do centro de São Paulo. O clima é tropical de altitude com temperatura média de 17,7°C e com altitude de 1186m.

As águas minerais de Poços de Caldas analisadas foram a da fonte dos Amores, Boca do Leão, Santana e dos Macacos.

A fonte dos Amores localiza-se no final da rua Piauú. A Boca do Leão fica na rua Junqueiras ao lado das Thermas Antônio Carlos. A fonte Santana encontra-se na rua Francisco Sales em frente à estação de teleférico. E, por fim, a fonte dos Macacos se localiza na rua Alagoas próxima do balneário Maria Mourão.

Além dessas fontes de águas minerais, foi também analisada uma água nascente do Morro do Ferro. O Morro do Ferro é o pico mais alto, 1541m acima do nível do mar, do planalto de Poços de Caldas. Possui um depósito mineral de urânio, terras raras e, predominantemente, tório.

O município de Águas da Prata situa-se na porção noroeste do estado de São Paulo a 230km do centro de São Paulo. A cidade apresenta uma altitude média de 843m, com uma temperatura média anual de 23°C e predominância do clima tropical.

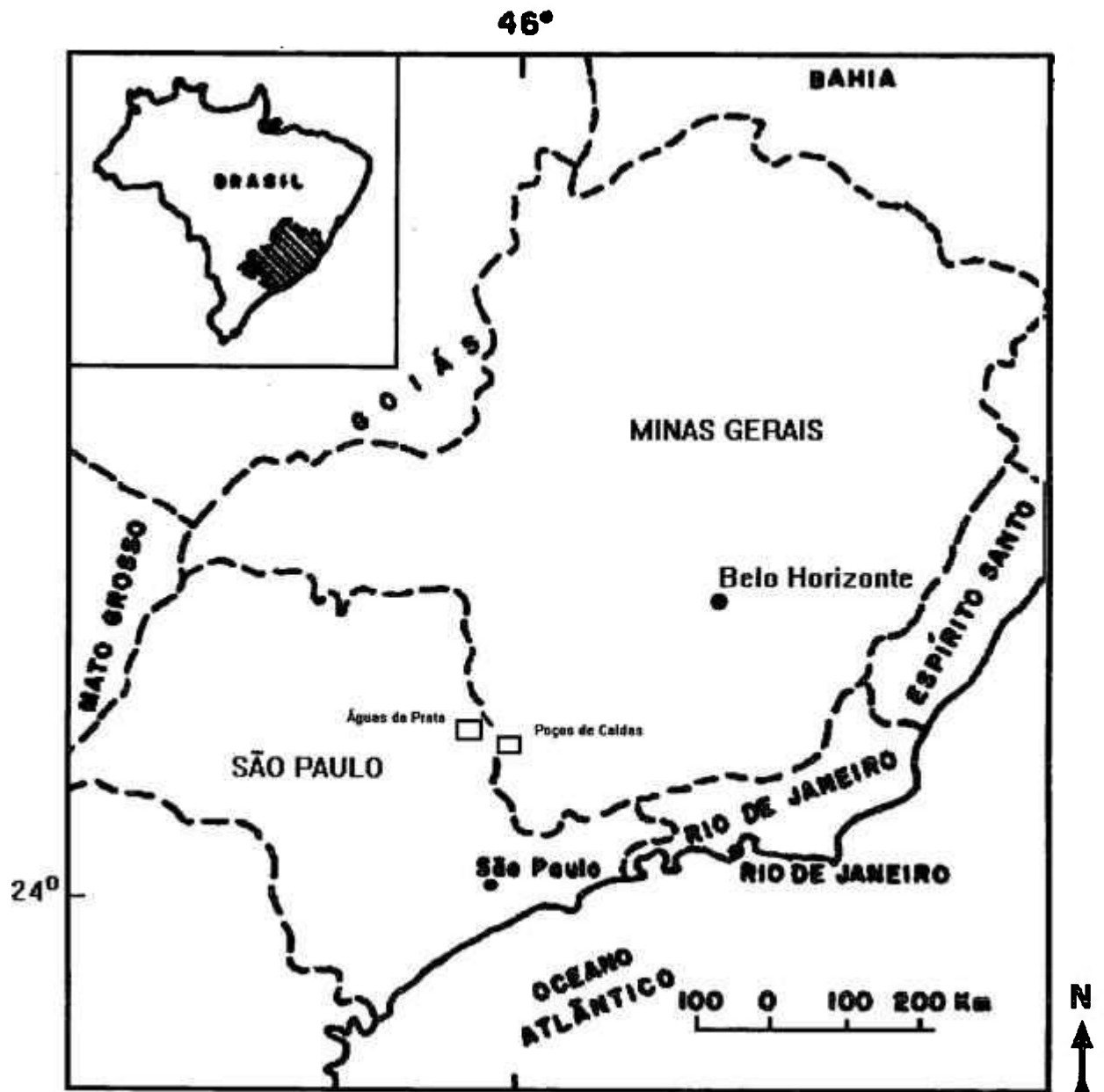


Fig. 10: Localização das regiões estudadas, Poços de Caldas e Águas da Prata.

As fontes de águas minerais estudadas em Águas da Prata foram: Vilela, São Bento, Prata Antiga, Prata Nova, Prata Radioativa, Vitória, Balneário, Paiol e Platina. A fonte Vilela foi analisada em dois pontos: o primeiro na beira da estrada, em lugar de fácil acesso para a população, e o segundo na rocha onde brota a água, lugar de difícil acesso. O primeiro ponto foi denominado Vilela Bosque e o segundo Vilela Captação.

Todas as fontes de águas minerais são de fácil acesso ao público, exceto a fonte São Bento. A água natural do Morro do Ferro analisada além de não ser de fácil acesso ao público, não se encontra classificada quanto à radioatividade, temperatura e composição química.

## **4.2 - CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS MINERAIS**

Águas minerais são aquelas provenientes de fontes naturais ou artificialmente captadas que possuem composição química permanente e características físico-químicas e físicas distintas das águas comuns.

As águas minerais podem ser classificadas segundo suas propriedades físicas, físico-químicas e químicas, por exemplo, quanto à temperatura, radioatividade e composição química.

Das fontes estudadas apenas as águas das fontes Boca do Leão e dos Macacos são termais<sup>(81)</sup>, pois apresentam na emergência uma temperatura constante igual ou acima de 25°C. As demais fontes tem águas frias (temperatura menor que 25°C).

A tabela 3 apresenta a classificação das águas analisadas no presente trabalho segundo a radioatividade e a composição química.

#### **4.3 - COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS**

As amostras de água foram coletadas nas próprias fontes e armazenadas em galões de polietileno previamente acidificados com HNO<sub>3</sub> de tal forma que o pH da solução final fosse inferior a 2, para evitar adsorção dos radionuclídeos de interesse nas paredes do recipiente<sup>(82)</sup>. O volume das amostras coletadas foi de 20L.

Ao coletar as amostras de água foram determinados alguns parâmetros físico-químicos, tais como, temperatura e pH. A tabela 4 apresenta esses parâmetros.

Os volumes analisados variaram de 10 a 20L. As amostras de água foram evaporadas até a secura. O resíduo foi dissolvido com 30mL de HCl 8M. Algumas amostras foram filtradas, pois, apresentaram alta concentração de sais.

Tab. 3: Classificação das águas minerais de Poços de Caldas e Águas da Prata quanto à radioatividade e à composição química de acordo com Mourão<sup>(81)</sup> e Szikszay<sup>(83)</sup>.

FONTES	PROPRIEDADES	
	RADIOATIVIDADE	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Vilela	fortemente radioativa	oligomineral
São Bento	fortemente radioativa	
Vitória	radioativa	bicarbonatada sódica
Prata Antiga	radioativa	bicarbonatada sódica e sulfatada
Prata Radioativa	radioativa	bicarbonatada sódica
Prata Nova	radioativa	bicarbonatada sódica
		e sulfatada
Paiol	não radioativa	bicarbonatada sódica e sulfatada
Platina	radioativa	bicarbonatada sódica
Balneário	radioativa	bicarbonatada alcalina
Santana	radioativa	oligomineral
Boca do Leão	não radioativa	bicarbonatada e sulfatada
dos Amores	fracamente radioativa	oligomineral
dos Macacos	não radioativa	bicarbonatada e sulfatada

Observação:

- A radioatividade das águas foi classificada quanto ao teor de radônio dissolvido e a composição química quanto à concentração dos íons presentes de acordo com o Código de Águas Minerais do Brasil - Decreto-Lei nº 7841 de 8 de agosto de 1945, Capítulo VII, Classe X.

Tab. 4: Temperatura e pH das águas analisadas, no ponto de coleta.

FONTE	TEMPERATURA (°C) *	pH *
Vilela	21,2	4,9
São Bento	21,3	5,0
Vitória	21,5	8,0
Prata Antiga	26,2	7,9
Prata Radioativa	23,0	7,4
Prata Nova	26,0	7,1
Paiol	21,8	7,1
Platina	23,5	8,5
Balneário	24,0	7,6
Santana	22,5	5,5
Boca do Leão	42,3	9,8
dos Amores	20,0	n.d.
dos Macacos	41,5	n.d.
Morro do Ferro	18,0	7,5

Observações:

\* Os valores apresentados para a temperatura e pH são as médias de todas as coletas realizadas.

n.d. - não determinado.

Antes da filtração foram adicionados às amostras os traçadores de  $^{232}\text{U}$  e  $^{234}\text{Th}$ . A seguir as águas minerais foram analisadas segundo a metodologia descrita no item 2.2.

Uma outra tentativa para pré-concentrar os radionuclídeos de interesse, urânio e tório, foi a utilização da coprecipitação com hidróxido de ferro(III). Na prática, entretanto, ocorreram problemas, tais como, entupimento das colunas durante a percolação das amostras pela resina devido à formação de substâncias com aspecto coloidal e interferência do ferro introduzido, na espectrometria alfa dos radionuclídeos. Optou-se, então, pela técnica de concentração por evaporação, que embora mais morosa apresenta a vantagem de não se acrescentar elementos interferentes na análise.

#### 4.4 - RESULTADOS

Neste item serão apresentados os resultados obtidos na determinação de urânio e tório nas águas minerais das fontes de Águas da Prata e Poços de Caldas. Os resultados obtidos para os isótopos de urânio são apresentados nas tabelas 5 e 6 e os obtidos para o tório nas tabelas 7 e 8. Os resultados apresentados referem-se à média aritmética de duas determinações na mesma data de coleta. Serão apresentadas, também, as doses calculadas para os isótopos de  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ .

Tab. 5: Resultados da atividade de urânio nas águas minerais de Águas da prata.

FONTE (data de coleta)	ATIVIDADE (mBq/L)	
	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$
Vilela Captação		
(03.09.92)	7,0±0,7	16,6±1,1
(06.07.93)	7,0±2,0	16,0±1,8
(05.11.93)	5,4±0,1	15,6±0,3
	9,3±1,9 **	15,5±1,9 **
Vilela Bosque		
(05.11.93)	5,1±0,2	13,2±0,8
	9,3±1,9 **	15,5±1,9 **
São Bento		
(06.07.93)	5,0±0,6	12,4±0,6
(05.11.93)	2,6±1,1	5,1±0,7
Prata Antiga		
(06.07.93)	4,9±1,4	34,7±3,2
(29.04.94)	8,1±0,4	58,7±1,3
	10,0±1,1 **	68,8±3,0 **
Prata Nova		
(15.04.93) *	32,5	176,5
(06.07.93) *	29,5	153,5
(05.11.93)	34,7±9,7	165,2±41,2
(05.01.94)	19,6±0,1	93,8±5,5
	19,5±1,9 **	178±19 **
Vitória		
(05.11.93)	4,9±1,1	30,5±0,5
(05.01.94)	4,7±1,9	18,3±2,3
	4,1±0,7 **	23,7±1,9 **
Prata Radioativa		
(05.01.94)	13,0±0,9	50,1±5,1
	12,6±1,5 **	21,8±2,2 **



Continuação da tabela 5:

FONTE (data de coleta)	ATIVIDADE (mBq/L)	
	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$
Balneário		
(05.01.94)	21,8±9,2	92,6±5,1
(29.04.94)	29,2±10,2	145,5±6,0
	10,4±2,6 **	141±10 **
PaioI		
(05.01.94)	2,4±0,6	4,4±1,8
(29.04.94)	1,6±0,6	5,1±0,5
	3,3±1,5 **	65,5±4,1 **
Platina		
(05.01.94)	3,7±1,7	16,6±2,2
	5,9±1,5 **	17,4±2,2 **

Observações:

\* Foi realizada apenas uma determinação.

\*\* Resultados de urânio obtidos por Lauria e Godoy<sup>(84)</sup>.

Tab. 6: Resultados da atividade de urânio nas águas minerais de Poços de Caldas.

FONTE (data de coleta)	ATIVIDADE (mBq/L)	
	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$
Santanta (05.11.93) * (29.04.94)	1,4 2,0±1,0 6,3±0,7 **	<1,6 4,3±1,6 9,3±1,1 **
dos Macacos (05.11.93) *	<1,1 <3,0 **	<1,6 3,7±1,1 **
Boca do Leão (05.11.93) * (29.04.94)	2,2 <1,1 7,8±1,1 **	4,9 4,4±2,7 7,0±0,7 **
dos Amores (05.11.93) *	1,2 <3,0 **	<1,6 <3,0 **
Morro do Ferro (29.04.94)	1,2±0,6	3,2±0,5

Observações:

\* Foi realizada apenas uma determinação.

\*\* Resultados de urânio obtidos por Lauria e Godoy<sup>(84)</sup>.

Tab. 7: Resultados da atividade de tório nas águas minerais de Águas da Prata.

FONTE (data de coleta)	ATIVIDADE (mBq/L)		
	$^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}$
Vilela Captação (06.07.93)	1,8±0,2	4,9±0,3	19,9±2,4
Vilela Bosque (05.11.93)	0,6±0,4	2,0±1,2	5,0±2,4
(29.04.94)	0,6±0,1	1,7±0,3	4,3±0,4
São Bento (06.07.93)	<0,2	1,0±0,2	7,1±1,1
(29.04.94)	<0,2	0,8±0,2	4,0±0,2
Prata Nova (06.07.93) *	<0,2	<0,3	1,0
(29.04.94)	0,30±0,02	0,40±0,02 18,1±0,4 **	<0,8 5,9±1,5**

Observações:

\* Foi realizada apenas uma determinação.

\*\* Resultados de tório obtidos por Lauria e Godoy<sup>(84)</sup>.

Tab. 8: Resultados da atividade de tório nas águas minerais de Poços de Caldas.

FONTE (data de coleta)	ATIVIDADE (mBq/L)		
	<sup>232</sup> Th	<sup>230</sup> Th	<sup>228</sup> Th
Santana (05.11.93)	0,4±0,1	0,7±0,1	6,1±0,8
dos Macacos (05.11.93) *	0,9	1,1	8,3
Boca do Leão (05.11.93) *	0,5	0,5	6,0
dos Amores (05.11.93)	0,2±0,1	0,60±0,01 <1,9 **	6,2±0,1 3,7±0,4
Morro do Ferro (29.04.94)	2,1±0,3	2,2±0,4	8,0±2,6

Observações:

\* Foi realizada apenas uma determinação.

\*\* Resultados de tório obtidos por Lauria e Godoy<sup>(84)</sup>.

#### 4.4.1 - ESTIMATIVA DA DOSE PARA OS ISÓTOPOS $^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}$

A dose equivalente comprometida efetiva devido à ingestão de águas minerais contendo  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  foi calculada para a fonte Prata Nova que apresentou maiores concentrações para estes radionuclídeos.

Partindo-se destas concentrações (tabela 5) e considerando-se que um cidadão consome 730L de água por ano<sup>(85)</sup> e os fatores de conversão de dose para ingestão de  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ <sup>(86)</sup>, a dose foi calculada pela seguinte expressão:

$$H_E = C_n I FCD_n$$

onde:

$H_E$  = dose equivalente comprometida efetiva (Sv/a)

$C_n$  = concentração da atividade do radionuclídeo n na água (Bq/L)

I = taxa de ingestão de água (L/a)

$FCD_n$  = fator de conversão de dose para ingestão do radionuclídeo n no corpo inteiro (Sv/Bq)

As doses obtidas para os radioisótopos  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  foram  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{mSv/a}$  e  $8,0 \cdot 10^{-3} \text{mSv/a}$ , respectivamente.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

O procedimento experimental proposto para a determinação de U e Th foi testado utilizando-se soluções padrões destes radionuclídeos. A metodologia estabelecida foi satisfatória quanto à reprodutibilidade, pois apresentou valores de 14,3% e 8,5% para a precisão na determinação de urânio e tório, respectivamente. Quanto à exatidão, o método apresentou valores de 4,8% e 5,8% para o urânio e o tório, respectivamente.

Os resultados obtidos na determinação de urânio nas fontes de Águas da Prata (tabela 5) mostraram que os isótopos  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  estão presentes em todas as fontes analisadas em concentrações da mesma ordem de grandeza dos dados encontrados por Lauria e Godoy<sup>(84)</sup>, para as mesmas fontes. A metodologia adotada por esses autores<sup>(84)</sup> também utiliza a espectrometria alfa para a discriminação dos isótopos de urânio e tório. O que diferencia o método deles do presente trabalho é a separação e preparação das fontes de urânio e tório. O urânio e o tório são concentrados e separados por uma coluna de silicagel impregnada com óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO). O urânio é depositado em um filme polimérico de TOPO e o tório é coprecipitado com fluoreto de lantânio. O único resultado discrepante encontrado foi

para a concentração de  $^{234}\text{U}$  na fonte Paiol. A atividade obtida por Lauria e Godoy<sup>(84)</sup> foi de  $65,5 \pm 4,1 \text{ mBq/L}$ , enquanto que no presente trabalho foram obtidos os valores de  $4,4 \pm 1,8 \text{ mBq/L}$  e  $5,1 \pm 0,5 \text{ mBq/L}$ . Na literatura existem muitos dados que indicam grandes diferenças de concentrações em um mesmo aquífero, devido às mudanças nas condições do potencial de oxi-redução e pH, precipitando o urânio ao longo do fluxo de água no aquífero<sup>(28)</sup>.

A concentração de  $^{238}\text{U}$  nas águas minerais de Águas da Prata em relação à massa variou de 0,092 a 2,9ppb. Estes resultados são da mesma ordem de grandeza daqueles determinados por outros autores nas mesmas fontes<sup>(87)</sup>, onde a concentração variou de 0,10 a 11,56ppb.

As águas minerais de Águas da Prata apresentaram concentrações de urânio numa faixa de 1,6 a  $34,7 \text{ mBq/L}$  para o  $^{238}\text{U}$  e 4,4 a  $176,5 \text{ mBq/L}$  para o  $^{234}\text{U}$ . Esses valores estão próximos das concentrações encontradas para o urânio natural, 0,74 a  $85,47 \text{ mBq/L}$ , em águas de abastecimento nos EUA<sup>(20)</sup> e das concentrações encontradas em águas potáveis dos EUA<sup>(19)</sup>, 0,41 a  $76,96 \text{ mBq/L}$  e 0,56 a  $116,55 \text{ mBq/L}$  para o  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , respectivamente. Era de se esperar que as concentrações obtidas para os isótopos de urânio fossem superiores às encontradas na literatura citada anteriormente, pois as águas analisadas no presente trabalho são provenientes de uma região de radiação de fundo elevada. Por outro lado, este fato é tranquilizador, pois as águas analisadas nas referências citadas são usadas para o consumo nos EUA, não oferecendo nenhum risco do ponto de vista radiológico.

Verificou-se um decréscimo na concentração de urânio nas fontes analisadas no período da primavera-verão em relação ao outono-inverno (fontes Vilela, São Bento e Balneário). Este mesmo comportamento (concentração maior no inverno e menor na primavera e verão) foi observado também para a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  que foi analisado nas mesmas fontes por outros autores<sup>(88)</sup>. No período primavera-verão as chuvas são mais frequentes, o que provavelmente provoca a diluição dos isótopos nas águas.

As fontes de águas minerais de Águas da Prata que apresentaram maior concentração dos isótopos de urânio foram Prata Nova e Balneário. Estudos feitos por outros autores analisando as mesmas fontes mostraram que as concentrações de  $^{226}\text{Ra}^{(88)}$  e  $^{210}\text{Pb}^{(89)}$  que são produtos de decaimento da série natural do urânio são maiores para as fontes Vilela e São Bento. A concentração de rádio em solução está mais relacionada com a composição química da água, a solubilidade e transporte do rádio, o mecanismo de recuo durante a desintegração alfa e a interação rocha-água do que com o teor de urânio na rocha<sup>(90)</sup>. Altas concentrações de rádio podem ser encontradas nas águas em contato com rochas que contém pouco urânio. Por outro lado, o  $^{210}\text{Pb}$  está separado do  $^{238}\text{U}$  pelo  $^{222}\text{Rn}$ , que é um gás inerte que emana facilmente rompendo o equilíbrio da série natural do urânio. Em relação ao radônio dissolvido nessas águas as fontes mais radioativas de Águas da Prata são Vilela e São Bento (tabela 3). A maior concentração de radônio encontrada na água das fontes Vilela e São Bento está coerente com a de  $^{226}\text{Ra}$ . Este fato é de se esperar uma vez que o radônio é produto de decaimento direto do rádio.



As doses obtidas para o  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  devido à ingestão da água mineral da fonte Prata Nova foram  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{mSv/a}$  e  $8,0 \cdot 10^{-3} \text{mSv/a}$ , respectivamente. Esses valores são uma ordem de grandeza inferiores daqueles determinados para os radioisótopos  $^{226}\text{Ra}$  ( $1,0 \cdot 10^{-2} \text{mSv/a}$ ) e  $^{210}\text{Pb}$  ( $3,9 \cdot 10^{-2} \text{mSv/a}$ ) na mesma fonte por outros autores<sup>(88,89)</sup>. Conclui-se que as doses decorrentes da ingestão dos isótopos de urânio nas fontes analisadas são sistematicamente inferiores às doses decorrentes da ingestão de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  nas mesmas fontes. Levando-se em consideração este fato e a constatação de que a fonte Prata Nova não é a mais consumida pela população, pode-se afirmar que a presença de urânio nas fontes analisadas não oferecem nenhum risco radiológico para a população.

Todas as fontes analisadas apresentaram uma atividade maior para o isótopo  $^{234}\text{U}$  (tabela 5 e 6). Acredita-se que o  $^{234}\text{U}$  ao se formar sofra um deslocamento no cristal devido ao seu recuo durante o processo de desintegração. No deslocamento, o  $^{234}\text{U}$  é capaz de ser oxidado para a forma hexavalente, que é mais lixiviada dentro da água que o pai,  $^{238}\text{U}$ <sup>(32,33)</sup>. A razão isotópica  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  para as águas minerais de Águas da Prata e Poços de Caldas forneceu valores entre 1,8 e 7,3. Esses valores estão dentro dos encontrados na literatura para a mesma matriz, 0,66 a 9<sup>(4,19,37,40,41,91)</sup> e para as mesmas fontes analisadas por outros autores<sup>(87)</sup>, 2,84 a 11,68.

Nas águas minerais de Poços de Caldas o urânio apresentou valores baixos, próximos ao limite inferior de detecção (LID), em concordância com os resultados encontrados na literatura para as mesmas fontes (tabela 6). As fontes dos Macacos e dos Amores apresentaram valores inferiores ao limite de detecção para os

isótopos de urânio. Em relação às águas estudadas de Águas da Prata, as águas minerais de Poços de Caldas apresentaram concentrações menores para os isótopos de urânio.

Os resultados obtidos para os isótopos de tório são apresentados nas tabelas 7 e 8. De uma maneira geral, as concentrações encontradas para o tório são menores do que as concentrações de urânio para as mesmas fontes (tabelas 5 e 6). Estes resultados são coerentes, pois as reações que ocorrem na interface rocha-água e as propriedades químicas inerentes ao tório<sup>(17,30)</sup> fazem com que seus isótopos sejam encontrados na forma solúvel em concentrações muito baixas. Por esta razão os dados disponíveis sobre a concentração de tório na água são escassos na literatura. Além do mais, o planalto de Poços de Caldas é rico em rochas que contém urânio, exceto o Morro do Ferro onde predomina o tório.

O  $^{228}\text{Th}$  apresentou maior concentração em relação aos outros isótopos,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$ , nas águas minerais estudadas. Embora sejam matrizes diferentes a concentração de  $^{228}\text{Th}$  determinada em sedimentos de várias regiões da Índia foi maior do que a concentração de  $^{232}\text{Th}$ <sup>(34,38,39)</sup>. As razões isotópicas  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  determinadas a partir das tabelas 8 e 9, variaram de 1,0 a 3,3 e de 3,8 a 15,3, respectivamente. Esses intervalos são similares e superiores, respectivamente, aos encontrados nas águas do rio Arkansas, EUA, onde a razão isotópica  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  variou de 0,9 a 3,5, enquanto que, a razão  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  variou de 0,9 a 1,7<sup>(41)</sup>. A razão isotópica  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  determinada no presente trabalho para a água superficial analisada no Morro do Ferro, 3,8, foi inferior às razões  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  determinadas

em águas subterrâneas e superficiais da mesma região que apresentaram razões isotópicas de 10 a 750<sup>(35)</sup>. A razão isotópica  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  maior que a unidade pode ser atribuída à possibilidade de ocorrência de zonas enriquecidas de  $^{228}\text{Ra}$  e a dissolução e transporte do rádio<sup>(34,35)</sup>.

Lauria e Godoy<sup>(84)</sup> determinaram a atividade de  $^{228}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$  em águas minerais do planalto de Poços de Caldas, nas fontes dos Amores, Serra do Caracol, Rio Verde e Prata Nova. No presente trabalho foram analisadas as fontes dos Amores (tabela 8) e Prata Nova (tabela 7). A fonte dos Amores apresentou atividade média de  $0,60 \pm 0,01 \text{ mBq/L}$  para o  $^{230}\text{Th}$  e de  $6,2 \pm 0,1 \text{ mBq/L}$  para o  $^{228}\text{Th}$ . Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Lauria e Godoy<sup>(84)</sup>,  $< 1,9 \text{ mBq/L}$  (LID) e  $3,7 \pm 0,4 \text{ mBq/L}$ , para o  $^{230}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Th}$ , respectivamente. Na fonte Prata Nova as concentrações obtidas no presente trabalho foram inferiores às encontradas na literatura<sup>(84)</sup>.

Conclui-se que apesar da região estudada ser conhecida como uma das regiões de maior radiação de fundo natural do Brasil suas fontes de águas minerais apresentaram concentrações relativamente baixas de urânio e tório. As fontes de águas minerais desta região são consideradas como as mais radioativas do Estado de São Paulo. No presente trabalho foi avaliada a contribuição da atividade dos radioisótopos de urânio e tório na radioatividade natural destas fontes. Verificou-se que essa contribuição não é relevante no que concerne o risco devido à ingestão dessas águas. Os radionuclídeos críticos continuam sendo o rádio, o chumbo e o radônio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EISENBUD, M. *Environmental Radioactivity*. 3ed. Orlando, Academic Press, 1987.
2. WHICKER, F.W. & SCHULTZ, V. *Radioecology: nuclear energy and the environment*. Boca Raton, Florida, CRC, 1982. v.1.
3. KLEMENT, A.W. *Handbook of environmental radiation*. Boca Raton, Florida, CRC, 1982.
4. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. *Sources and effects of ionizing radiation*. New York, N.Y., 1977. p.35.
5. GONZÁLEZ, A.J. & ANDERER, J. Radiation versus radiation: Nuclear energy in perspective. *Int. At. Energy Agency Bull.*, 31(2):21-31, 1989.
6. SEELMANN-EGGEBERT, W.; PFENNIG, G.; MUNZEL, H.; KLEWE-NEBENIUS, H. *Nuklidkarte*. 5ed. Lippe, Druckhaus Haberbeck, 1981.
7. WEAST, R.C.; LIDE, D.R.; ASTLE, M.J.; BEYER, W.H. Handbook of chemistry and physics. In: HEATH, R.L. *Table of the isotopes* 70ed. Boca Raton, Florida, CRC, 1990. Section B, B-227.
8. LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M.; PERLMAN, I. *Table of isotopes*. 6ed. New York, Wiley, 1967.
9. GLINDER, J.E. *The Radiochemistry of uranium*. Wanshington, D.C., NAS-NRC, 1962.
10. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Geochemical exploration for uranium*. Vienna, 1988. (Technical Reports Series nº 284).

11. HYDE, E.K. *The Radiochemistry of thorium*. Washington, D.C., National Academy of Sciences, 1960. (NAS-NS 3004).
12. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Drinking water criteria document for uranium*. Washington, D.C., Office of Drinking Water, June, 1991.
13. SUNTA, C.M.; DANG, H.S.; JAISWAL, D.D. Thorium in man and environment: uptake and clearance. *J.Radioanal. Nucl. Chem.*, 115:149-58, 1987.
14. IBRAHIM, S.A.; WRENN, M.; SINGH, N. Thorium concentration in human tissues from two U.S. populations. *Health Phys.*, 44(Suppl. I):213-20, 1983.
15. MCINROY, J.F.; GONZALES, E.R.; MIGLIO, J.J. Measurement of thorium isotopes and  $^{228}\text{Ra}$  in soft tissues and bones of a deceased thorotrast patient. *Health Phys.*, 63(1):54-71, 1992.
16. ISHIKAWA, Y.; KATO, Y.; MORI, T.; MACHINAMI, R.; KITAGAWA, T. Alpha particle dose to the liver and spleen tissues of Japanese thorotrast patients. *Health Phys.*, 65(5):497-506, 1993.
17. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Drinking water document for alpha emitting radionuclides*. Washington, D.C., Office of Ground Water and Drinking Water and Office of Radiation Programs, June, 1991.
18. FISENNE, I.M.; PERRY, P.M.; DECKER, K.M.; KELLER, H.W. The daily intake of  $^{234,235,238}\text{U}$ ,  $^{228,230,232}\text{Th}$  and  $^{226,228}\text{Ra}$  by New York city residents. *Health Phys.*, 53(4):357-63, 1987.
19. COTHERN, C.R. & LAPPENBUSCH, W.L. Occurrence of uranium in drinking water in the U.S. *Health Phys.*, 45(1):89-99, 1983.

20. HESS, C.T.; MICHEL, J.; HORTON, T.R.; PRICHARD, H.M.; CONIGLIO, W.A. The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. *Health Phys.*, 48(5):553-86, 1985.
21. FERNANDEZ, J.; LOZANO, J.C.; GOMEZ, J.M.G. Natural radionuclides in ground water in western Spain. *Radiat. Prot. Dosim.*, 45(1/4):227-9, 1992.
22. DORETTI, L.; FERRARA, D.; BARISON, G.; GERBASI, R.; BATTISTON, G. Natural radionuclides in the muds and waters used in thermal therapy in Abano Terme, Italy. *Radiat. Prot. Dosim.*, 45(1/4):175-8, 1992.
23. GARNER, R.J. *Transfer of radioactive materials from the terrestrial environment to animals and man*. Cleveland, Ohio, CRC, 1972.
24. WILBER, C.G. The biological aspects of water pollution. In: WILBER, C.G. *Radionuclides*. 2ed. Colorado, Charles C Thomas, 1971. p.195-223.
25. FAURE, G. *Principles of isotope geology*. 2ed. New York, Johnwiley & Sons, 1986.
26. IVANOVICH, M. & HERMON, R.S. *Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems*. Oxford, Clarendon Press, 1982.
27. BANNER, J.L.; WASSERBURG, G.J.; CHEN, J.H.; MOORE, C.H.  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$  systematics in saline groundwaters from central Missouri. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 101:296-312, 1990.
28. OSMOND, J.K. & COWART, J.B. Natural uranium and thorium series disequilibrium: New approaches to geochemical problems. *Nucl. Sci. Appl.*, 1(4):B303-55, 1982.
29. COTHERN, C.R. & LAPPENBUSCH, W.L. Drinking water contribution to natural background radiation. *Health Phys.*, 50(1):33-47, 1986.

30. DICKSON, B.L. & DAVIDSON, M.R. Interpretation of U-234/U-238 activity ratios in groundwaters. *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.)*, 58:83-8, 1985.
31. GILKESON, R.; CARTWRIGHT, K.; COWART, J. *Hydrogeologic and geochemical studies of selected natural radioisotopes and barium in groundwater in Illinois*. Prepared for Bureau of Reclamation, Washington, D.C., 1983. DI-14-34-0001-8082.
32. CHERDYNTSEV, V.V. *Uranium-234*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1971.
33. FLEISCHER, R.L. & RAABE, O.G. Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium-series disequilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42:973-8, 1978.
34. JOSHI, L.U. & GANGULY, A.K. Studies on thorium and uranium disequilibrium on the surface layers of the coastal sediments and their absolute concentrations in the sediments. *J. Radioanal. Chem.*, 34:299-308, 1976.
35. BONOTTO, D.M. *Aplicações hidrogeoquímicas dos isótopos naturais das séries do U ( $4n + 2$ ) e Th ( $4n$ ) no Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG)*. São Paulo, 1986. (Tese de doutorado, Instituto Astronômico e Geofísico).
36. JOSHI, L.U. & GANGULY, A.K. Anomalous  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  and  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  activity ratios in backwater sediments along the west coast of India. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive contamination of the marine environment: proceedings of the international symposium on ... held in Seattle, 10-14 July, 1972*. Vienna, 1973. p.747-55. (IAEA-SM-158/50).
37. PLATER, A.J.; IVANOVICH, M.; DUGDALE, R.E. Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Appl. Geochem.*, 7:101-10, 1992.
38. JOSHI, L.U.; ZINGDE, M.D.; ABIDI, S.A.H. Anomalous behaviour of uranium isotopes in backwater sediments of zuari river. *J. Radioanal. Chem.*, 79(2):317-23, 1983.

39. JOSHI, L.U. & GANGULY, A.K. Anomalous behaviour of thorium and uranium isotopes in the marine environment of the west coast of India. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotope ratios as pollutant source and behaviour indicators: proceedings of the international symposium on ... held in Vienna, 18-22 November, 1974*. Vienna, 1975. p. 169-78. (IAEA-SM-191/3).
40. HUSSAIN, N & KRISHNASWAMI, S. U-238 series radioactive disequilibrium in groundwaters: implications to the origin of excess U-234 and fate of reactive pollutants. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 44:1287-91, 1980.
41. KURODA, P.K.; BURCHFIELD, L.A.; ESSIEN, I.O. Thorium, uranium and plutonium isotopes in the Arkansas River. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 131(2):369-75, 1989.
42. BAILAR, J.C.; EMELEUS, H.J.; NYHOLM, R.; DICKENSON, A.F.T. *Comprehensive inorganic chemistry*. Oxford, Pergamon Press, 1973. v.5.
43. BAZZARRI, S.; DESIDERI, D.; STACCIOLI, L.; TESTA, C. Separation and determination of uranium and thorium in zircon sands by extraction chromatography. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 107(3):165-73, 1986.
44. INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA - DEPARTAMENTO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA AMBIENTAL. *Manual de Procedimentos Analíticos*. Rio de Janeiro, IRD/CNEN, 1991.
45. KORKISCH, J. & DIMITRIADIS, D. Anion exchange separation and spectrophotometric determination of thorium in geological samples. *Talanta*, 20:1199-205, 1973.
46. PAUNESCU, N. Determination of uranium and thorium concentration in natural waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 104(4):209-16, 1986.
47. JANCAR, L.; SLEZACKOVA, B.; SOMMER, L. Spectrophotometric determination of trace uranium with eriochrome azurol b and chrome azurol s in the presence of the cationic surfactant septonex. *Talanta*, 36(5):549-55, 1989.



48. KERR, A.; KUPFERSCHMIDT, W.; ATTAS, M. Determination of uranium in natural groundwaters using high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 60(24):2729-33, 1988.
49. SALBU, B & STEINNES, E. Multielement neutron activation analysis of fresh water using Ge(Li) gama spectrometry. *Anal. Chem.*, 47(7):1011-6, 1975.
50. CRESPI, V.C.; GENOVA, N.; MELONI, S.; ODDONE, M. A rapid radiochemical procedure for uranium determination in natural waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 144(2):303-7, 1987.
51. VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MAZZILLI, B.P.; SAIKI, M. A comparative study of some nuclear methods for  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios determination. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 113(2):357-70, 1987.
52. GODOY, J.M.; MENDONCA, A.H.; SACHETT, I.A. *Determinação de Pb-210 e U-238 em amostras ambientais por medida direta usando espectrometria gama de baixa energia*. Rio de Janeiro, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 1985. (IRD-CNEN-NT-005/85).
53. HOLM, E. Review of alpha-particle spectrometric measurements of actinides. *J. Appl. Radiat. Isot.*, 35(4):285-90, 1984.
54. SILL, C.W. Determination of thorium and uranium isotopes in ores and mill tailings by alpha spectrometry. *Anal. Chem.*, 49(4):618-21, 1977.
55. LAURIA, D.C. *Desenvolvimento de um método de análise sequencial para a determinação de U-238, U-234, Th-232, Th-228, Th-230, Ra-226 e Ra-228 e sua aplicação em águas minerais*. Rio de Janeiro, 1986. (Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro).
56. TESTA, C.; DESIDERI, D.; MELI, M.A.; BAZZARRI, S. Separation and determination of uranium and radium-226 in phosphorites and their industrial derivatives by extraction chromatography. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 129(1):191-200, 1989.

57. PIMPL, M.; YOO, B.; YORDANOVA, I. Optimization of a radioanalytical procedure for the determination of uranium isotopes in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 161(2):437-41, 1992.
58. McCABE, W.J.; DITCHBURN, R.G.; WHITEHEAD, N.E. A method for separation of Po, Th, Pa and U in high yields from various matrices. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 159(2):267-79, 1992.
59. GAVINI, M.B.; ROCCO, F.G.; KIM, S.M. A new radiochemical procedure for uranium assay in environmental samples. *J. Radioanal. Chem.*, 67(2):437-44, 1981.
60. JIANG, F.S.; LEE, S.C.; BAKHTIAR, S.N.; KURODA, P.K. Determination of thorium, uranium and plutonium isotopes in atmospheric samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 100(1):65-72, 1986.
61. PARSA, B. A sequential radiochemical procedure for isotopic analysis of uranium and thorium in soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 157(1):65-73, 1992.
62. SHUKTOMOVA, I.I. & KOCHAN, I.G. Combination of ion exchange and electrodeposition as a method of separation and preconcentration of U and Th isotopes for their alpha-spectrometric determination in rock, soil and plant. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 129(2):245-50, 1989.
63. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Isotopic uranium in water by radiochemistry. Oct.29, 1982. (ASTM D 3972-82). In:1983 ANNUAL book of ASTM standards, section 11: water(II). v.11.02, p.464-9.30.
64. BEJARANO, J.D.; TOME, F.V.; SANCHEZ, A.M.; SANCHEZ, A.R. Contamination in surface waters around uranium mines in the Guadiana Basin. *Radiat. Prot. Dosim.*, 24(1/4):149-53, 1988.
65. BUNNEY, L.R.; BALLOU, N.E.; PASCUAL, J.; FOTI, S. Anion exchange behaviour of several metal ions in hydrochloric, nitric, and sulfuric acid solutions. *Anal Chem.*, 31:324-6, 1959.

- 66 . COULSON, C.B. & LEDERER, M. Chromatographic data. *J. Chromatogr.*, 8(Suppl.):D2, 1962.
67. WISH, L Anion exchange behaviour in mixed acid solutions and development of a sequential separation scheme. *Anal. Chem.*, 31:326-30, 1959.
68. KRAUS, K.A. & NELSON, F. Metal separations by anion exchange. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. *Ion exchange and chromatography in analytical chemistry: proceedings of the 59th annual meeting on...held in Atlantic City, 18 June, 1956.* p.27-57. (ASTM - Special Technical Publication nº 195).
69. FREILING, E.C.; PASCUAL, J.; DELUCCHI, A.A. Anion exchange equilibrations in phosphoric acid solution. *Anal. Chem.*, 31:330-1, 1959.
70. STRELOW, F.W.E.; RETHEMEYER, R.; BOTHMA, R. Ion exchange selectivity scales for cation in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin. *Anal. Chem.*, 37:106-11, 1965.
71. KLUGE, E. & LIESER, K.H. Separation of thorium, protactinium and uranium by ion exchange and extraction. *Radiochim. Acta*, 27:161-71, 1980.
72. SILL, C.W & WILLIAMS, R.L. Preparation of actinides for alpha spectrometry without electrodeposition. *Anal. Chem.*, 53(3):412-5, 1981.
73. TALVITIE, N.A. Electrodeposition on actinides for alpha spectrometry determination. *Anal. Chem.*, 44(2):280-3, 1972.
74. ROMAN, D. The electrodeposition of thorium in natural materials for alpha spectrometry. *J. Radioanal. Chem.*, 60:317-22, 1980.
75. MERTZIG, W. *Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para a determinação de <sup>233</sup>U por espectrometria alfa.* São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

76. BALTAKMENS, T. Simple method for the determination of uranium in soils by two stage ion exchange. *Anal. Chem.*, 47(7):1147-9, 1975.
77. DORETTI, L.; FERRARA, D.; BARISON, G. Determination of thorium isotopes in bastnaesite ores. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 134(2):343-52, 1989.
78. SZELES, M.S.M.F. *Determinação de urânio e suas razões isotópicas em amostras ambientais*. São Paulo, 1990. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
79. ABRÃO, A. *Operações de troca iônica*. São Paulo, IEA, 1972.
80. UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. *Radiological Effluent and Environmental Monitoring at Uranium Mills*. April, 25, 1980. (Regulatory Guide 4.14).
81. MOURÃO, B.M. *Medicina hidrológica: Moderna terapêutica das águas minerais e estâncias de cura*. Poços de Caldas, Secretaria Municipal de Educação, Prefeitura de Poços de Caldas, 1992.
82. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. São Paulo, 1987.
83. SZIKSZAY, M. *Hidrogeoquímica das fontes de Águas da Prata, estado de São Paulo: Origem, classificação e caracterização*. São Paulo, 1981. (Tese de livre docência, Instituto de Geociências).
84. LAURIA, D. & GODOY, J.M.O. Determinação de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  em águas minerais do planalto de Poços de Caldas. *Cien. Cult.*, 40(9):906-8, 1988.
85. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Final draft for the drinking water criteria document on radium*. USA, Jun, 1991. (TR-1241-85).

86. TILL, J.E. & MEYER, H.R. Radiological assessment: A textbook on environmental dose analysis. In: KILLOUGH, G.G. & ECKERMAN, K.F. *Internal Dosimetry*. Washington, USNRC, 1983. p.7.1-7.98.
87. BONOTTO, D.M. *Aplicação dos dados do fracionamento isotópico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  nos problemas geoquímicos dos aquíferos de Águas da Prata*. São Paulo, 1982. (Dissertação de mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico).
88. OLIVEIRA, J. *Determinação de  $^{266}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  em águas minerais da região de Águas da Prata*. São Paulo, 1993. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
89. MOREIRA, S.R.D. *Determinação de  $^{210}\text{Pb}$  em águas minerais da cidade de Águas da Prata*. São Paulo, 1993. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
90. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The environmental behaviour of radium*. Vienna, 1990. v.1. (Technical reports series nº 310).
91. SZY, D; SEBESSY, L.; BALINT, G. Determination of the isotope ratio uranium234/uranium238 with a scintillation alpha-spectrometer. *J.Radioanal.Chem.*, 7:57-65, 1971.