

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DE ^{210}Pb E ^{210}Po EM AMOSTRAS MARINHAS E AEROSSÓIS

ROBERTO TATSUYA SAITO

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

Orientadora:
Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

São Paulo
1996

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE ^{210}Pb E ^{210}Po EM AMOSTRAS
MARINHAS E AEROSÓIS**

ROBERTO TATSUYA SAITO

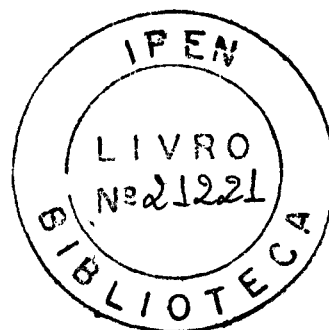
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de “Mestre em Ciências” na Área de Tecnologia Nuclear.

Orientadora:

Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

SÃO PAULO

1996



*“Ao futuro que desejamos, ao
passado que espelhamos, mas,
sobretudo, ao presente que
vivemos.”*

*Ao meu pai, irmãos,
Wagner, Ieda e Rubens.*

*A Carla pelo amor e
carinho, fundamentais
para minha vida.*

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ieda Irma Lamas Cunha pela orientação, confiança, incentivo e oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Dra. Marina B. A. Vasconcellos, chefe da Supervisão de Radioquímica.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) pela concessão de bolsa de mestrado para a realização deste trabalho.

A Denise de Cerqueira Rosa Feres pela confiança e incentivo para ingressar na carreira acadêmica.

Ao amigo Héric José Palos pela revisão dos textos.

Ao amigo Rubens pelo fundamental apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, pelas horas de conversa, discussão, mas sobretudo pela paciência de ensinar.

Ao amigo Christian G. Garcia, do Instituto de Química, pelo auxílio a elucidação de uma das etapas deste trabalho.

A Tufic Madi Filho e Mario M. Morgado pela manutenção dos equipamentos de contagem, fundamentais às medidas deste trabalho.

Aos amigos Wagner, Giceli, Rolf, Ana, Héric e Márcio pela amizade.

A todo corpo científico da Supervisão de Radioquímica, e em especial à Dra. Mitiko Saiki pelas sugestões para este trabalho.

A Sheila, Marcos, Amilton, Cristina, Marília, Luciana, Gérson, Marcos Paulo, Iara e outros amigos e colegas pela agradável companhia diária.

A todos que me auxiliaram na realização deste trabalho.

DETERMINAÇÃO DE ^{210}Pb e ^{210}Po EM AMOSTRAS MARINHAS E AEROSSÓIS

ROBERTO TATSUYA SAITO

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas as metodologias desenvolvidas para análises de ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras marinhas, tais como peixe, alga, sedimento e em amostras de aerossóis.

Para a obtenção dos níveis de ^{210}Pb nas diversas matrizes estudadas, este radionuclídeo foi analisado via ^{210}Bi e ^{210}Po .

A análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi consta das seguintes etapas: lixiviação do ^{210}Pb das amostras com ácido nítrico 8 M e água oxigenada; precipitação de sulfato de chumbo; conversão do sulfato em carbonato; dissolução; precipitação de hidróxido de chumbo; dissolução; precipitação final do sulfato de chumbo; análise gravimétrica do chumbo; espera do crescimento do ^{210}Bi e sua contagem beta em detetor Geiger Müller de baixa radiação de fundo.

A análise de ^{210}Pb via ^{210}Po divide-se nas seguintes etapas: lixiviação do ^{210}Pb e ^{210}Po das amostras com ácido nítrico 8 M e água oxigenada; eliminação do meio nítrico por aquecimento e adição de ácido clorídrico; deposição espontânea do polônio em disco de prata e contagem alfa do polônio depositado na prata em um detetor de silício, com barreira de superfície, para a determinação da atividade do ^{210}Po .

Em seguida, para a determinação da atividade do ^{210}Pb , deve-se percolar a solução remanescente numa resina de troca aniônica (Dowex AG 1-X 8), pré-condicionada em meio nítrico 8 M; eluir o chumbo residual com ácido clorídrico 8 M; evaporar a solução e retomar em meio clorídrico 0,5 N; armazenar a solução por 3 a 6 meses; proceder a segunda deposição espontânea do polônio em disco de prata e contagem alfa, do ^{210}Po .

O método de análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi apresentou rendimentos de recuperação para chumbo de 63% a 100%. Os rendimentos de recuperação de polônio, no método via ^{210}Po , variaram de 39% a 63%, sob agitação manual periódica, e de 60% a 100%, sob agitação mecânica constante. Os métodos radioquímicos de análise de ^{210}Po e ^{210}Pb foram aplicados em amostras de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e os resultados obtidos evidenciaram a precisão e exatidão dos métodos estabelecidos.

A análise de amostras de sedimentos marinhos da Antártica apresentaram níveis de ^{210}Pb e ^{210}Po de 8 a 60 Bq.kg^{-1} , e os peixes analisados do litoral norte do Estado de São Paulo apresentaram níveis de ^{210}Po de 0,5 a 5,3 Bq.kg^{-1} . Estes valores para peixes servem como estimativa para o litoral norte de São Paulo e os resultados obtidos estão dentro do esperado.

Os métodos de análise aqui desenvolvidos apresentam aplicações também em outros campos de pesquisa, como, por exemplo, em oceanografia para estudos de datação de sedimentos e taxa de sedimentação, em estudos de circulação atmosférica para determinar tempos de residência de poluentes na atmosfera e na monitoração de amostras ambientais para o controle do impacto ambiental causado pelas indústrias de fertilizantes de fosfato e minas de extração de minério de urânio.

DETERMINATION OF ^{210}Pb AND ^{210}Po IN MARINE SAMPLES AND AEROSOLS

ROBERTO TATSUYA SAITO

ABSTRACT

In this work the methodologies for ^{210}Pb and ^{210}Po analyses in marine samples, such as fish, seaweed, sediment, and aerosol samples are presented.

The ^{210}Pb levels in the samples were obtained by both ^{210}Bi and ^{210}Po ingrowth.

The ^{210}Pb analysis via ^{210}Bi presents the following steps: ^{210}Pb leaching from samples with 8 M nitric acid and hydrogen peroxide; lead sulphate precipitation; conversion to carbonate; dissolution; lead sulphate precipitation; gravimetric analysis of lead; waiting of time to reach radioactive equilibrium and ^{210}Bi beta counting by employing a Geiger-Müller detector with a low background radiation.

The ^{210}Pb analysis via ^{210}Po presents the following steps: ^{210}Pb and ^{210}Po leaching from samples with 8 M nitric acid and hydrogen peroxide; nitric acid elimination by heating and hydrochloric acid addition; spontaneous deposition onto silver disc and alpha counting of polonium in silicon surface-barrier detector.

In order to determine ^{210}Pb activity, the solution was percolated in the Dowex AG 1-X 8 anion exchange resin; preconditionated with 8 M nitric acid: the lead was eluted by 8 M hydrochloric acid; the solution was gently evaporated to dryness and diluted with 0.5 N hydrochloric acid. After 3-6 months a second ^{210}Po spontaneous deposition onto silver disc was carried out.

The methodology for ^{210}Pb analysis via ^{210}Bi showed lead recoveries from 63 to 100%. In the method via ^{210}Po the polonium recoveries were varied from 39 to 63% under manual agitation, and from 60 to 100% under mechanical agitation. The radiochemical methods for ^{210}Po and ^{210}Pb analyses were applied in reference samples from International Atomic Energy Agency (IAEA) and the results obtained showed the good precision and accuracy of the established methods.

The analysis of marine sediment samples of Antarctica presented ^{210}Pb and ^{210}Po levels from 8 to 60 Bq.kg^{-1} , and fish samples from Sao Paulo Coast presented ^{210}Po levels from 0.5 to 5.3 Bq.kg^{-1} . These results for fish are compatible with the reported values in the literature.

The methods here developed can be applied in another research fields, such as in oceanography (dating of sediments and sediment accumulation rate), in atmospheric cycling studies for determination of mean residence times of pollutants in the atmosphere and in environmental sample monitoring to the control of environmental impact due to the wastes released by the phosphate fertilizer industry and uranium mining.

SUMÁRIO

	Página
1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - <i>O Ambiente Marinho</i>	03
1.2 - <i>Características dos Radionuclídeos ^{210}Pb e ^{210}Po</i>	05
1.3 - <i>^{210}Pb e ^{210}Po no Ambiente Marinho</i>	08
1.4 - <i>^{210}Pb e ^{210}Po nos Seres Humanos</i>	10
1.5 - <i>Dose de Radiação Proveniente do ^{210}Pb e ^{210}Po</i>	13
1.6 - <i>Utilização do ^{210}Pb e ^{210}Po em Estudos Ambientais</i>	14
1.7 - <i>Métodos para a Determinação de ^{210}Pb e ^{210}Po</i>	16
1.7.1 - <i>Análise Instrumental de ^{210}Pb</i>	16
1.7.2 - <i>Análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi</i>	17
1.7.3 - <i>Análise de ^{210}Pb via ^{210}Po</i>	20
1.8 - <i>Objetivos do Trabalho</i>	25
2 - PARTE EXPERIMENTAL	28
2.1 - <i>Reagentes</i>	28
2.2 - <i>Equipamentos e Materiais de Laboratório</i>	29
2.3 - <i>Preparo das Soluções</i>	30
2.3.1 - <i>Traçador Radioativo de ^{208}Po</i>	30
2.3.2 - <i>Traçador Radioativo de ^{210}Pb</i>	30
2.3.3 - <i>Carregadores de Chumbo, Bário, Bismuto e Estrôncio</i>	31

2.4 - Amostras de Referência	31
2.4.1 - Filtro de Ar (IAEA-083)	32
2.4.2 - Sedimento Marinho (IAEA-300)	32
2.4.3 - Planta Marinha (IAEA-307)	32
2.4.4 - Alga Marinha (IAEA-308)	33
2.5 - Método de Análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi	34
2.5.1 - Procedimento Experimental	34
2.5.2 - Determinação da Eficiência de Contagem do Detetor Geiger-Müller	38
2.5.3 - Determinação da Atividade do ^{210}Pb	39
2.6 - Método de Análise de ^{210}Pb via ^{210}Po	40
2.6.1 - Procedimento Experimental	40
2.6.2 - Determinação da Eficiência de Contagem para o Detetor Alfa	45
2.6.3 - Determinação das Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po	46
2.6.3.1 - Determinação do Rendimento de Recuperação do Polônio	46
2.6.3.2 - Cálculo da Atividade do ^{210}Po	47
2.6.3.3 - Cálculo da Atividade do ^{210}Pb	48
2.6.4 - Fatores que Afetam a Deposição Espontânea do Polônio	49
2.6.5 - Análise de ^{210}Pb e ^{210}Po em Amostras Ambientais	49
2.6.5.1 - Peixes Marinhos	49
2.6.5.2 - Sedimentos Marinhos	50
2.7 - Determinação do Limite Inferior de Detecção	51

3 - RESULTADOS	52
3.1 - <i>Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Bi</i>	52
3.1.1 - <i>Análise de ^{210}Pb em Amostras de Referência</i>	52
3.1.2 - <i>Análise de ^{210}Pb em Amostras Ambientais</i>	54
3.2 - <i>Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po</i>	55
3.2.1 - <i>Análise de ^{210}Pb em Amostras de Referência</i>	55
3.2.2 - <i>Análise de ^{210}Pb em Amostras Ambientais</i>	60
3.2.2.1 - <i>Peixes Marinhos</i>	60
3.2.2.2 - <i>Sedimento Marinho</i>	62
3.3 - <i>Limite Inferior de Detecção (LID)</i>	64
3.4 - <i>Dose de Radiação Natural na População Humana Proveniente do ^{210}Po, pelo Consumo de Peixes Marinhos</i>	65
4 - DISCUSSÕES E CONCLUSÃO	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

SUMÁRIO DAS TABELAS

Tabela 3.1 - Atividades de ^{210}Pb em Filtro de Ar (IAEA - 083)	52
Tabela 3.2 - Atividades de ^{210}Pb em Alga Marinha (IAEA - 308) e Sedimento Marinho (IAEA - 300)	53
Tabela 3.3 - Atividades de ^{210}Pb em Sedimento Marinho da Antártica	54
Tabela 3.4 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Sedimento Marinho (IAEA - 300) e Planta Marinha (IAEA - 307)	57
Tabela 3.5 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Filtro de Ar (IAEA - 083)	58
Tabela 3.6 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Alga Marinha (IAEA - 308)	59
Tabela 3.7 - Atividades de ^{210}Po em peixes do Litoral Norte do Estado de São Paulo	61
Tabela 3.8 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Sedimento Marinho da Antártica	63
Tabela 3.9 - Limite Inferior de Detecção para o ^{210}Pb via ^{210}Bi	64
Tabela 3.10 - Limite Inferior de Detecção para o ^{210}Pb via ^{210}Po	64
Tabela 3.11 - Estimativa da Dose Anual Equivalente Proveniente do ^{210}Po pelo Consumo de Peixes Marinhos, no Estado de São Paulo	66

SUMÁRIO DAS FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema do Decaimento Radioativo da Série do ^{238}U	06
Figura 1.2 - Decaimento Radioativo do ^{210}Pb	07
Figura 2.3 - Etapas Radioquímicas para Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Bi	37
Figura 2.4 - Dispositivo Utilizado para a Deposição do Polônio em Disco de Prata, com Agitação Constante (Mecânica)	42
Figura 2.5 - Etapas Radioquímicas para a Análise de ^{210}Pb e ^{210}Po	43
Figura 3.6 - Espectro Alfa de uma Análise de ^{210}Pb e ^{210}Po em Sedimento Marinho (IAEA-300)	56

1 - INTRODUÇÃO

Ao longo deste século, desde a descoberta em 1896, por Henri Bequerel, os fenômenos envolvendo a radiação e a energia nuclear sempre despertaram grande interesse para o ser humano.

Conhecer seus efeitos e suas conseqüências foi o objetivo de muitos pesquisadores, principalmente a partir dos anos 40, quando a fissão nuclear foi descoberta e a sua utilização tanto para geração de energia elétrica como para confecção de artefatos nucleares de guerra passaram a ser prioridade para uma série de governos do planeta.

Inicialmente, os efeitos deletérios dos elementos radioativos não eram totalmente conhecidos e, na maioria dos casos, ignorados. Entretanto, as constantes pesquisas sobre o assunto mostraram que além dos benefícios, a radiação poderia causar alguns problemas tanto para a saúde do ser humano como para o meio ambiente.

Os seres vivos podem entrar em contato com os elementos radioativos sem que isso represente um risco ou uma contaminação em grande escala, pois alguns destes elementos são encontrados em quantidades muito pequenas na natureza. Porém, o contato ou ingestão destes elementos em maiores quantidades pode ocasionar uma série de problemas. O estudo e a monitoração dos elementos radioativos no meio ambiente são muito importantes para garantir o controle destes elementos em níveis aceitáveis, com o objetivo de não prejudicar o meio ambiente e conseqüentemente o ser humano.

Os radionuclídeos presentes no meio ambiente estão divididos em dois grupos: os naturais e os artificiais.

Os naturais podem ser classificados em dois sub-grupos. O primeiro compreende os de meias-vidas maior que 8×10^8 anos, originários da criação do sistema solar. Entre os principais radionuclídeos deste grupo estão o ^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U . Esses três últimos formam cadeias de sucessivos decaimentos até atingirem a estabilidade, com ^{206}Pb , ^{208}Pb e ^{207}Pb , respectivamente.

A série do ^{238}U apresenta as sub-séries do ^{238}U e ^{234}U , que se encontram em equilíbrio radioativo: do ^{226}Ra , que está freqüentemente separado de seu precursor; do ^{222}Rn e seus descendentes de meias-vidas curtas ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi e ^{214}Po ; e a subsérie dos produtos de decaimento do ^{222}Rn , como o ^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po .

A série do ^{232}Th apresenta a sub-série do ^{232}Th , a seqüência ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th e ^{224}Ra ; e o ^{220}Rn e seus filhos ^{212}Pb e ^{212}Bi .

A série do ^{235}U não apresenta muita importância, apesar deste radionuclídeo possuir uma meia vida longa, pois sua abundância no urânio natural é muito baixa, cerca de 0,72%, enquanto o ^{238}U representa cerca de 99,28%.

O segundo sub-grupo compreende os radionuclídeos produzidos pela interação da radiação cósmica com a atmosfera, denominados radionuclídeos cosmogênicos, sendo os principais ^3H e ^{14}C .

Além dos radionuclídeos naturais, passaram a ser lançados no ambiente de forma significativa, a partir dos anos 50, os radionuclídeos artificiais provenientes de inúmeros testes de bombas termonucleares realizados pelos países detentores da

tecnologia para produção destes artefatos, do “fallout” atmosférico, acidentes nucleares e descargas de usinas nucleares e de reprocessamento.

1.1 - O Ambiente Marinho

Dos grandes ambientes presentes no planeta Terra, os oceanos e mares representam um dos mais importantes. O ambiente marinho ocupa praticamente 71% da superfície terrestre, influenciando quase todos os seres vivos e os ciclos biogeoquímicos do planeta.

Muitos elementos são reciclados, acumulados e posteriormente liberados pelos oceanos, existindo uma grande interação entre os ambientes terrestre, como a litosfera, biosfera, atmosfera e hidrosfera. Além do vulcanismo submarino, a lixiviação dos continentes e o transporte pelos aerossóis atmosféricos, provavelmente, são as principais rotas de entrada de elementos, incluindo os radionuclídeos, nos oceanos.

O fundo dos oceanos é um depósito de partículas orgânicas e inorgânicas como resultado da interação entre os ambientes. Os radionuclídeos que entram nos oceanos podem permanecer dissolvidos na água, ser ingeridos pelos organismos vivos ou incorporados ao sedimento marinho. Segundo FLEER e BACON (1984), os elementos radioativos podem ser retirados da água do mar por adsorção em superfícies sólidas, num processo denominado “scavenging”.

Os materiais provenientes dos continentes não são transferidos diretamente para os oceanos, pois, segundo BENNINGER (1978), a linha de costa dos continentes forma uma barreira para a transferência direta de substâncias dos continentes para o oceano, principalmente para os elementos mais reativos, como os sólidos em suspensão, metais traços, radioisótopos e nutrientes. Portanto, não ocorre uma distribuição uniforme destas substâncias ao longo dos oceanos, mas um acúmulo maior próximo à costa.

Os radionuclídeos naturais da série do urânio e tório no ambiente marinho não se encontram em equilíbrio radioativo, pois estão envolvidos elementos com meias-vidas e propriedades químicas diferentes. A concentração dos radionuclídeos nos oceanos afeta de forma significativa o acúmulo destes elementos nos organismos vivos (SCHELL, 1977).

O mar sempre foi utilizado pelos seres humanos como fonte para obtenção de uma série de matérias-primas, principalmente, os alimentos. O aumento da população humana associado ao desgaste e esgotamento das terras agrícolas, com a conseqüente redução na produção de alimentos, leva a uma exploração cada vez maior dos recursos alimentares marinhos.

O consumo de alimentos marinhos pela população torna os estudos e pesquisas sobre a concentração de radionuclídeos, tanto naturais como artificiais, nestes alimentos muito importantes. Embora os radionuclídeos sejam encontrados em baixas concentrações na água e aparentemente não ofereçam grandes riscos à saúde humana, normalmente concentram-se nas plantas e animais aquáticos, tornando-se um problema mais sério.

1.2 - Características dos Radionuclídeos ^{210}Pb e ^{210}Po

Os radionuclídeos da série de decaimento da família do urânio e tório são elementos naturais com alta radiotoxidez e se encontram disseminados no ambiente em quantidade de traços. A família do ^{238}U após 14 transformações (8 por emissão de partículas alfa e 6 por emissão de partículas beta, acompanhadas de radiação gama) atinge a estabilidade, com o produto final, ^{206}Pb , como esquematizado na Figura 1.1.

O ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1622$ anos) presente na crosta terrestre decai para o gás nobre ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3.8$ d), que pode mover-se do seu local de geração na rocha ou solo e se difundir para a atmosfera numa taxa média de 42 átomos.min.cm $^{-2}$ da superfície da terra (EAKINS e MORRISON, 1978). O ^{222}Rn , após sucessivos decaimentos de elementos de meias-vidas curtas, decai para o ^{210}Pb .

O ^{210}Pb tem meia-vida de $22,3$ anos e decai por emissão de partículas beta ($E_{\beta} = 17$ keV) e raios gama ($E_{\gamma} = 47$ keV) para ^{210}Bi ($t_{1/2} = 5,01$ dias, $E_{\beta} = 1.16$ MeV), que origina o ^{210}Po . O ^{210}Po tem meia-vida de $138,38$ dias, decaindo por emissão de partículas alfa ($E_{\alpha} = 5,31$ MeV) para o ^{206}Pb , que é estável, como mostra a Figura 1.2.

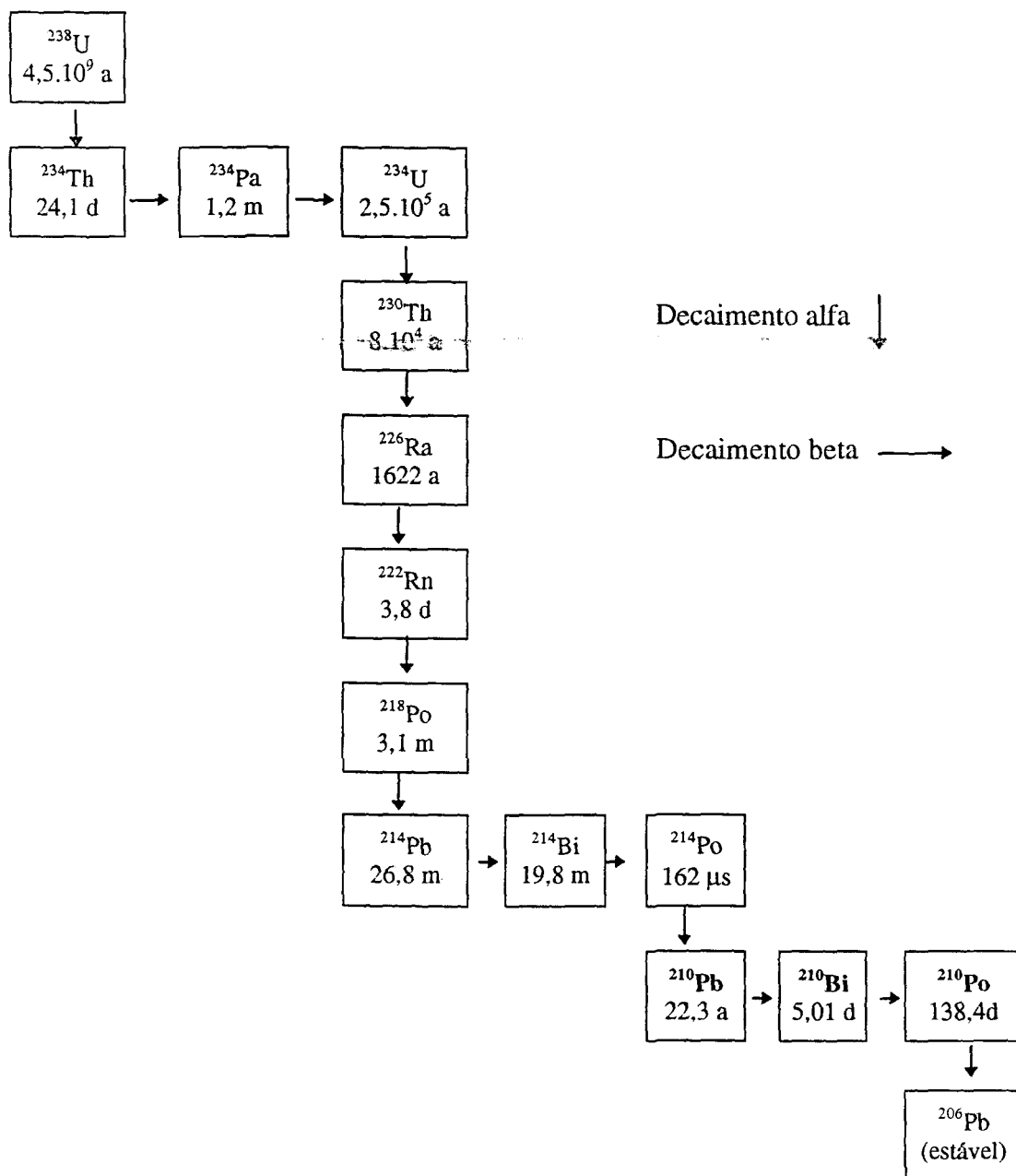


Figura 1.1 - Esquema do Decaimento Radioativo da Série do ^{238}U .

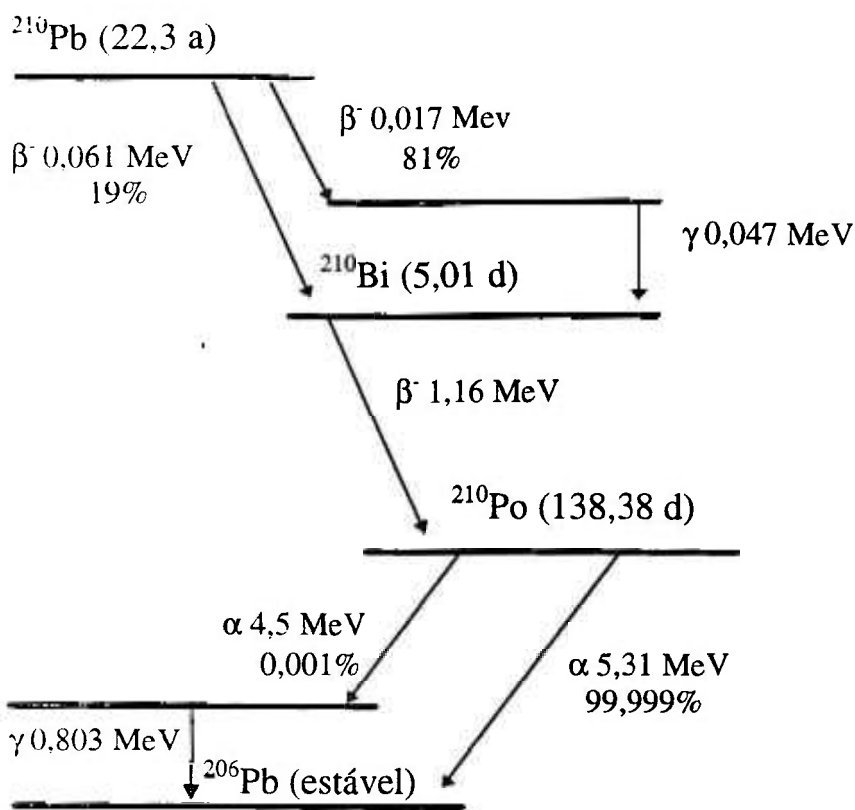


Figura 1.2 - Decaimento Radioativo do ^{210}Pb .

O ^{210}Pb e o ^{210}Po podem ser detectados distantes do suposto local de liberação, como resultado da extrema mobilidade do gás ^{222}Rn . O rápido decaimento deste radionuclídeo gera ^{210}Pb , que na atmosfera é adsorvido pelos aerossóis e retorna ao ambiente terrestre e aquático por deposição superficial ou pela ação da chuva e neve. O tempo de residência do ^{210}Pb na atmosfera varia de 9,6 dias a algumas semanas.

Segundo PARFENOV (1974), a presença de ^{210}Pb e ^{210}Po na água é resultado da deposição atmosférica (“fallout”) e da lixiviação do solo e das rochas. Estes radionuclídeos também podem ser formados pelo ^{222}Rn que é solúvel em água

e pode estar presente em lençóis freáticos, assim como em águas superficiais (YU e col., 1994).

O ^{210}Pb e o ^{210}Po estão presentes no solo como resultado do decaimento dos radionuclídeos da série do ^{238}U ou por precipitação dos filhos do radônio da atmosfera. A utilização de fertilizantes com fosfatos pode aumentar a concentração destes radionuclídeos no solo, constituindo uma fonte adicional de ^{210}Pb e ^{210}Po , devido às altas concentrações de radionuclídeos da série do urânio na rocha fosfática (PARFENOV, 1974).

1.3 - ^{210}Pb e ^{210}Po no Ambiente Marinho

Os radionuclídeos nos oceanos se concentram nos organismos do primeiro nível trófico, como o plâncton e as algas, e são transferidos para os outros organismos aquáticos ao longo da cadeia trófica. Entretanto, não ocorre um acúmulo equivalente dos radionuclídeos nos seres vivos e no ambiente. De acordo com PARFENOV (1974), a razão $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ aumenta de acordo com a seqüência:

precipitação atmosférica < água do mar < fitoplâncton < zooplâncton

Este acúmulo diferencial está associado à diferentes propriedades químicas e ao comportamento destes elementos ao nível de traços, que são afetados por leis de adsorção, formação de colóides, formação de complexos e outros processos.

Devido alta afinidade de retenção em partículas, ^{210}Pb e ^{210}Po são retirados da coluna d'água pelo material particulado em suspensão e se depositam no sedimento, enquanto a maioria do ^{226}Ra e ^{222}Rn , precursores de ^{210}Pb e ^{210}Po , dissolvem-se rapidamente na água. A sedimentação depende das características do local e do material fornecido pelos continentes, sendo de grande importância a quantidade de areia, tamanho das partículas e o teor de material orgânico nos sedimentos.

CHANTON e col. (1983) observaram que o ^{210}Pb associa-se preferencialmente ao material orgânico, silte e argila do sedimento, enquanto a sua concentração na areia é baixa.

Segundo CARVALHO (1995), a concentração de ^{210}Pb e ^{210}Po em sedimentos de estuários aumenta inversamente com o tamanho dos grãos do sedimento, assim sedimentos com grande porcentagem de areia apresentam menor quantidade destes radionuclídeos. Ao contrário, a concentração de ^{210}Pb e ^{210}Po aumenta diretamente com a porcentagem de matéria orgânica.

O acúmulo de ^{210}Po em peixes é maior que em plantas e animais terrestres, e também ocorre um acúmulo preferencial deste radionuclídeo em relação ao ^{210}Pb nos peixes. Segundo CARVALHO (1988), a concentração de ^{210}Po em organismos marinhos é maior que a de outros radionuclídeos naturais emissores de partículas alfa.

Este último autor cita que a biota marinha é capaz de concentrar ^{210}Po em altos níveis, de 10^3 a 10^5 em relação à concentração da água do mar, cujo valor médio é de 10 mBq.L^{-1} , na camada superior do oceano. A concentração de ^{210}Po apresentada pelo zooplâncton alcança 34 a 51 Bq.kg^{-1} e em músculos de peixes

varia bastante, dependendo da profundidade em que vivem e das relações tróficas entre os organismos, encontrado-se o valor médio de 3 Bq.kg^{-1} .

Segundo YAMAMOTO e col. (1994), dos organismos marinhos que fazem parte da dieta alimentar do ser humano, os crustáceos, moluscos e peixes são os que acumulam as maiores quantidades de ^{210}Po . Baleias e focas também apresentam níveis deste radionuclídeo similares aos dos músculos de peixes, porém são consumidos em menor escala pela população mundial.

Esses autores determinaram os níveis de concentração de ^{210}Po e ^{210}Pb em 30 espécies de organismos marinhos coletados no Mar do Japão, encontrando para esses radionuclídeos, em peixes, os níveis de $0,6$ a 26 Bq.kg^{-1} e $0,04$ a $0,54 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivamente. Verificaram, também, um maior acúmulo de polônio em relação ao chumbo em todas as amostras analisadas. Este estudo é muito importante para estimar os níveis de ingestão destes radionuclídeos pelo consumo de produtos do mar.

1.4 - ^{210}Pb e ^{210}Po nos Seres Humanos

O ^{210}Pb e o ^{210}Po são transferidos do meio ambiente para o homem por meio da inalação, ingestão de alimentos ou água. O consumo de alimentos é uma das principais vias de entrada destes radionuclídeos para o corpo humano e varia de acordo com os hábitos alimentares das populações humanas.

LANDINSKAYA e col. (1973) estimaram a entrada diária destes radionuclídeos nos habitantes da cidade de Rostov (ex-URSS), obtendo valores para o ^{210}Pb de 13 mBq pela inalação de ar, 229 mBq pelo consumo de alimentos e 8 mBq pela ingestão de água, e para o ^{210}Po de 3 mBq, 152 mBq e 4 mBq, respectivamente. Segundo PARFENOV (1974), em condições normais, a entrada diária de ^{210}Po no organismo pelo consumo de alimentos é de 150 mBq, pela ingestão de água é 2 mBq e pelo ar é 3 mBq.

Vários trabalhos têm sido realizados para determinar o teor desses radionuclídeos em alimentos que compõem a dieta alimentar e a distribuição nos seres humanos (HOLTZMAN, 1980; CHERRY e col., 1983; YAMAMOTO e col., 1992; SMITH e TOWLER, 1993; YAMAMOTO e col., 1994).

Em geral, as concentrações de ^{210}Pb e ^{210}Po são relativamente baixas em carne e derivados do leite, média em vegetais e cereais e muito altas na maioria dos organismos marinhos.

Segundo COHEN e KNEIP (1969), COHEN e col. (1973); PARFENOV (1974), em operações relacionadas às minas de urânio, esses radionuclídeos devem ser freqüentemente monitorados nas amostras ambientais, pois são encontrados associados ao urânio e rádio, podendo penetrar no organismo humano, principalmente dos próprios mineiros, através do aparelho respiratório, como consequência da inalação do gás ^{222}Rn e da poeira em suspensão dentro das minas, que pode conter ^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po .

O cigarro também representa uma forma de entrada de ^{210}Pb e ^{210}Po . Para TAKIZAWA e col. (1992), a inalação de fumaça de cigarros é uma das principais formas de expor o organismo humano a estes radionuclídeos, aumentando a probabilidade de problemas de saúde.

Alguns trabalhos foram realizados na planta do tabaco (matéria-prima para a produção de cigarros) e no próprio cigarro, com o objetivo de estimar a quantidade destes radionuclídeos (PARFENOV, 1974; WATSON, 1985; COLANGELO e col., 1992).

A acelerada atividade industrial, associada ao aumento da utilização de veículos automotores que consomem grandes quantidades de derivados de petróleo, causa uma liberação a mais de ^{210}Pb e ^{210}Po . Estudos realizados por HENSHAW e col. (1995) mostram que os níveis de ^{210}Po em locais próximos às rodovias inglesas são altos, tanto no ambiente como nos habitantes que residem próximos a estas áreas.

O ^{210}Pb e ^{210}Po se distribuem em todos os órgãos e tecidos do corpo humano. As maiores concentrações de ^{210}Pb são observadas nos ossos (cerca de 70% do total) e de ^{210}Po em cabelos e tecidos de alguns órgãos, como o fígado e os rins.

Segundo o relatório da UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR, 1982), o ^{210}Po , em contraste com os outros radionuclídeos emissores alfa, após a entrada no corpo humano, não se deposita preferencialmente nos ossos, mas se distribui nos tecidos moles. Desta forma, a maioria do ^{210}Po depositado nos ossos origina-se do decaimento do ^{210}Pb .

Para YAMAMOTO e col. (1992), os níveis elevados de ^{210}Po em cabelos da população japonesa são ocasionados pelo consumo de proteína animal, principalmente os alimentos marinhos.

PARFENOV (1974) verificou que a concentração de ^{210}Po no corpo humano varia bastante, de $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ Bq.kg}^{-1}$ a $6,3 \text{ Bq.kg}^{-1}$. TAKIZAWA e col. (1990) estimaram uma concentração de ^{210}Pb e ^{210}Po de $0,23 \text{ Bq.kg}^{-1}$ e $0,27 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivamente, para indivíduos do Japão. Estes valores não diferem significativamente dos obtidos em populações dos Estados Unidos e dos países da Europa. LADINSKAYA e col. (1973) estimaram uma concentração de ^{210}Pb e ^{210}Po na população de Rostov (Rússia) de $0,41 \text{ Bq.kg}^{-1}$ e $0,27 \text{ Bq.kg}^{-1}$, respectivamente.

1.5 - Dose de Radiação Proveniente do ^{210}Pb e ^{210}Po

Os seres humanos estão sujeitos a doses de radiação pelos radionuclídeos presentes no ambiente (fontes externas) e dentro do organismo (fontes internas). Para a maioria dos indivíduos, a dose proveniente da radiação natural é maior que para radionuclídeos antropogênicos.

Os radionuclídeos ^{210}Pb e ^{210}Po contribuem de forma significativa com a dose de radiação natural no ambiente e nos seres vivos (HOLTZMAN, 1987). Segundo os estudos da UNSCEAR (1988), a contribuição destes radionuclídeos no ser humano é de cerca de 10% da dose de radiação interna proveniente de fontes naturais, mas para alguns grupos de trabalhadores de minas de urânio, a dose de radiação se aproxima do limite permitido para alguns órgãos críticos (JAWOROWSKI, 1969).

No ambiente marinho, a dose de radiação externa recebida pelos organismos deve-se principalmente ao ^{40}K , que está diluído na água, e à dose interna aos radionuclídeos ^{40}K e ^{210}Po . Em alguns organismos, o ^{210}Po representa a

maior fonte de dose de radiação natural, contribuindo, em alguns peixes, com cerca de 97% da dose de radiação interna (SMITH e TOWLER, 1993).

Segundo YAMAMOTO e col. (1994), o consumo de alimentos marinhos é a principal fonte de dose de radiação natural para o ser humano. Os autores estudaram os níveis de acúmulo de ^{210}Pb e ^{210}Po em vários organismos marinhos que compõem a dieta alimentar dos japoneses e observaram que a população ingere anualmente uma grande quantidade destes radionuclídeos, fato similar ao que ocorre com os habitantes do Ártico e Sub-Ártico (Alasca, Canadá, Escandinávia, etc.) que consomem grande quantidade de carne de rena e caribu (PARFENOV, 1974).

O ^{210}Po contribui com cerca de 75% da dose de radiação proveniente de um consumo de alimentos marinhos, como peixes, crustáceos, moluscos e algas (McDONALD e col., 1991).

Portanto, é importante estimar os níveis de consumo de ^{210}Pb e ^{210}Po em populações que ingerem grandes quantidades de alimentos marinhos, como a população japonesa e comunidades de pescadores de cidades litorâneas.

1.6 - Utilização do ^{210}Pb e ^{210}Po em Estudos Ambientais

Além dos aspectos relacionados à alta toxidez e dose de radiação, o ^{210}Pb e seus produtos de decaimento são importantes traçadores naturais para estudos de processos atmosféricos, terrestres e oceânicos, com aplicação, por exemplo, nas pesquisas em oceanografia química (CHANTON e col., 1983; JOSHI e col., 1988; DAOUSHY e GARCIA-TENORIO, 1990; ZASTAWNY, 1992; KOIDE e col.,

1973; KADRO, 1993; JOSHI e DURHAM, 1976), no estudo de algumas características importantes dos oceanos, tais como: taxas de sedimentação, datação de sedimentos, estudos de “scavenging” químicos no mar, fluxo de materiais, e muitos outros processos geoquímicos (CARPENTER e col., 1981; SUBRAMANIAN, 1985; BRAND e SHIMMIELD, 1991; SMITH e BEWERS, 1993).

A emissão do gás ^{222}Rn da superfície dos continentes para a atmosfera gera produtos filhos, quimicamente reativos, que rapidamente se associam a particulados atmosféricos e retornam à superfície da Terra por “fallout”. Como resultado da circulação atmosférica, ocorre nos oceanos e continentes a distribuição dos radionuclídeos. Pode-se estimar o tempo de residência dos aerossóis na atmosfera pela medida da razão de ^{222}Rn e seus produtos filhos, como ^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po (FRANCIS e col., 1970; ANAND e RANGARAJAN, 1990; PAPASTEFANOU e BONDIETTI, 1991).

Com a grande interação entre hidrosfera e a atmosfera, elementos traços radioativos e estáveis são injetados no ambiente marinho através do “fallout” atmosférico ou erosão na superfície terrestre. Para verificar a intensidade do impacto ecológico no ambiente é necessária a datação dos sedimentos, e um dos melhores métodos para isto é pela determinação do ^{210}Pb .

O gás inerte ^{222}Rn gera ^{210}Pb , que é distribuído para os oceanos. Da coluna d'água, o ^{210}Pb é rapidamente transferido para o material particulado, podendo se depositar em zonas de sedimentação, no fundo do oceano. Sua atividade geralmente diminui com a profundidade em uma coluna de sedimento. O gradiente de tal diminuição fornece informações sobre a datação de sedimentos, ou seja, o tempo transcorrido entre a deposição de uma camada superior para uma inferior (KOIDE e col., 1972; SMITH e WALTON, 1980; JOSHI e FOX, 1985; GÖKMEN, 1993).

Segundo JOSHI e KU (1979), o estudo do impacto ecológico da poluição causado pela intensa atividade humana no ambiente marinho, principalmente ao longo da costa, necessita de uma técnica que permita a análise da taxa de acúmulo de sedimentos, e a utilização do ^{210}Pb para este estudo é o método recomendável.

1.7 - Métodos para a Determinação de ^{210}Pb e ^{210}Po

1.7.1 - Análise Instrumental de ^{210}Pb

A determinação direta do ^{210}Pb por meio de suas radiações é muito difícil, porque a emissão de partículas beta e raios gama ocorre com valores de energia muito baixos, de 17 e 47 keV, respectivamente.

Atualmente, com o avanço tecnológico na produção de detetores de germânio hiperpuro, a análise instrumental do ^{210}Pb tem encontrado aplicações principalmente na análise de sedimentos (SCHERY, 1980; BERGERIOUX e col., 1980; WILSON, 1980; CUTSHALL e col., 1983; GODOY e col., 1985; SAKANQUE e col., 1987).

Este método requer um detetor sensível a raios gama de baixa energia e que apresente baixa radiação de fundo e alta eficiência de contagem. Além disso, a análise necessita de um estudo detalhado para corrigir a atenuação da radiação por auto-absorção, o que deve ser feito para cada matriz estudada.

1.7.2 - Análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi

O ^{210}Pb é frequentemente determinado pelo seu produto de decaimento o ^{210}Bi , que emite radiação beta com 1,16 MeV de energia e apresenta uma meia-vida de 5,01 dias (JOSHI e KU, 1979; BLAIS e MARSHALL, 1988; PACER, 1983; AMARAL e col., 1988; NEVISSI, 1991; HATAYE e col., 1991; MOREIRA, 1993; MOMOSHIMA e col., 1994).

O método consiste na lixiviação do chumbo da amostra, purificação e precipitação do chumbo, espera do crescimento do bismuto no precipitado (cerca de 15 dias) e contagem das partículas beta do ^{210}Bi .

Deve-se considerar que os detetores beta apresentam um espectro de energia contínuo, sendo necessária a eliminação de outros radionuclídeos emissores beta ou gama, para que não interfiram nos resultados. Outro problema da análise é que determinados elementos presentes na matriz, como o cálcio, magnésio, bário, rádio, urânio, etc., podem precipitar na forma de sulfato, interferindo no rendimento gravimétrico do método e ocasionando problemas de auto-absorção das partículas beta.

Existem várias técnicas para a separação química do ^{210}Pb dos seus produtos de decaimento e de outros elementos, como extração por solventes (BLAIS e MARSHALL, 1980; WAI, 1982; MOMOSHIMA e col., 1994), troca iônica (CASELLA e col., 1981; PACER, 1983; HARADA e col., 1989), precipitação e coprecipitação (AMARAL e col., 1988; SABINO e col., 1990).

JUZNIC e KOBAL (1986) estabeleceram um método para a determinação sequencial de ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras de água de minas de urânio. Às amostras foram adicionados carregador de chumbo e traçador de ^{208}Po , em seguida estas

foram acidificadas com ácido nítrico e evaporadas quase à secura e retomadas com ácido clorídrico. O polônio foi depositado num disco de cobre, por duas horas com agitação constante. Após este período o polônio foi determinado por espectrometria alfa.

Ao sobrenadante foram adicionados carregadores de bário e bismuto. O chumbo presente na solução foi precipitado como sulfato, pela adição de ácido sulfúrico concentrado, separado por centrifugação e pesado para a determinação do rendimento químico do processo. A atividade do ^{210}Pb foi determinada após 5 dias, pela contagem do ^{210}Bi que cresceu no precipitado. As concentrações obtidas para o ^{210}Pb e o ^{210}Po variaram de 5 a 132 Bq.L^{-1} e 2 a 10 Bq.L^{-1} , respectivamente, com desvio padrão de 50%.

O método de análise utilizado por AMARAL e col. (1988) para a determinação da concentração de ^{210}Pb em amostras de forragem, solo e leite envolve sucessivas etapas de secagem, calcinação e oxidação. Cinzas de forragem, leite e amostras de solo foram dissolvidas com ácido nítrico. O chumbo foi precipitado como sulfato e determinado através do ^{210}Bi que cresceu no precipitado de sulfato de chumbo. A contagem foi realizada em detetor Geiger Müller de baixa radiação de fundo. A atividade obtida para cada amostra variou de 9,4 a 83 Bq.kg^{-1} em forragem (precisão de 8%), 60 a 253 Bq.kg^{-1} em solo (precisão de 16%) e 5 a 60 Bq.L^{-1} em leite (precisão de 19%).

NEVISSI (1991) descreve um método de separação para a quantificação simultânea de ^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po em amostras de água de chuva de Fayetteville, Arkansas, EUA, detalhando as etapas de purificação de cada um dos radionuclídeos. As amostras foram acidificadas e levadas à secura na presença dos carregadores de chumbo e bismuto. O chumbo foi precipitado e purificado por sucessivas precipitações (hidróxido, sulfeto e sulfato) e extração com solventes (ditizona). A

seguir, procedeu-se a precipitação do sulfato de chumbo e após 30 dias, a atividade do ^{210}Bi foi determinada por meio de um contador beta. O rendimento de recuperação para o chumbo (método gravimétrico) variou de 50% a 90% (com valor médio de 75%), sendo obtido valores de ^{210}Pb entre 0,07 a 0,60 Bq.L^{-1} (valor médio de 0,19 Bq.L^{-1}).

MOREIRA (1993) determinou a concentração de ^{210}Pb em amostras de água mineral através da contagem do ^{210}Bi no precipitado de cromato de chumbo. As amostras de água (5 L) foram concentradas em chapas aquecedoras para 1 L. Foram adicionados carregadores de chumbo e bário e hidróxido de amônio para neutralizar o meio a valores de pH entre 4,5 e 5,0. Ácido cítrico foi adicionado para evitar a precipitação dos hidróxidos de ferro e chumbo.

A coprecipitação de rádio, chumbo e bário foi efetuada em meio sulfúrico 3 M. O precipitado foi dissolvido com ácido nitrilo tri-acético em pH básico, o chumbo foi complexado e os outros interferentes novamente precipitados como sulfato, com a adição de sulfato de amônio. O chumbo foi precipitado como cromato e a sua atividade determinada pela contagem de ^{210}Bi , que cresceu no precipitado, em um detetor proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo.

O rendimento químico do procedimento foi calculado gravimetricamente, a partir da massa de carregador estável de chumbo, obtendo-se valores em torno de 85%. A concentração de ^{210}Pb em águas minerais variou de 4,9 a 1240 mBq.L^{-1} . A precisão do método variou de 3,5 a 30%.

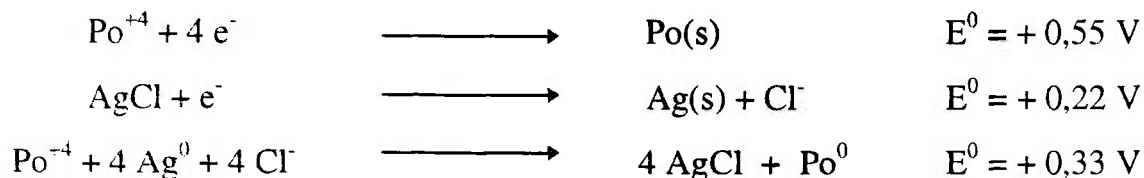
A determinação de chumbo via ^{210}Bi tem a vantagem de ser rápida e a partícula beta facilmente detectada. A desvantagem é que a radiação de fundo para o

detetor beta é maior que para o detetor alfa, tornando o limite de detecção mais alto (HOLTZMAN, 1987).

1.7.3 - Análise de ^{210}Pb via ^{210}Po

Considerando a deposição espontânea e seletiva do polônio em metais, como prata, cobre e níquel, este é um método muito utilizado para a determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po ($E_\alpha = 5,31 \text{ MeV}$; $t_{1/2} = 138,38 \text{ dias}$) (BLANCHARD, 1966; FLYNN, 1968; FLEER e BACON, 1984; SMITH e HAMILTON, 1984; HAMILTON e SMITH, 1986; HOLTZMAN, 1987; JUZNIC e KOPONEN, 1989; NAKANISHI e col., 1990; TAKIZAWA e col., 1990; SARIN e col., 1992).

De acordo com as reações de oxi-redução do polônio e da prata, e considerando-se que a espécie mais estável do polônio em meio ácido é o Po^{+4} , a reação de deposição deste na prata é dada pela equação:



O método consiste na lixiviação do polônio e do chumbo da amostra, eliminação do ácido nítrico, mudança para meio clorídrico, deposição espontânea do polônio na prata e contagem alfa do ^{210}Po , geralmente em detetor de silício, com barreira de superfície. A atividade do ^{210}Po detectada corresponde a soma das atividades do ^{210}Po inicialmente presente na amostra e a do ^{210}Po gerado pelo decaimento do pai (^{210}Pb). Para se determinar a atividade apenas do ^{210}Pb , deve-se proceder a uma nova deposição do polônio que cresceu na solução de chumbo

remanescente da primeira deposição. Geralmente esta segunda deposição é realizada de 3 a 6 meses após a primeira deposição do polônio.

Segundo FLYNN (1968), a monitoração de ^{210}Po em efluentes e fontes de água natural requer um método preciso, e o método de determinação de polônio através da deposição espontânea na prata é um dos mais utilizados. Além disso, o método pode ser utilizado para análises em amostras de considerável complexidade química, como as rochas e minerais. Essas matrizes foram lixiviadas com ácidos fluorídrico e nítrico, levadas à secura e retomadas em meio clorídrico. A deposição do polônio foi feita em disco de prata, em 50 mL de solução de ácido clorídrico, pH 2,0, na presença de hidroxilamina, citrato de sódio e carregador de bismuto, durante 60 minutos, entre 85 a 90 °C. Para uma deposição eficiente, o volume da solução de deposição e a temperatura são fatores críticos, devendo-se usar até 50 mL de solução e temperaturas elevadas.

A deposição de telúrio e selênio em disco de prata foi evitada, mantendo-se o pH da solução em 2,0. A interferência de Fe (III), Cr (IV) e outros oxidantes foi eliminada pela adição de hidroxilamina. O método foi aplicado em materiais de referência, como rochas e minerais, e os resultados obtidos para a atividade do ^{210}Po foram concordantes com o valores certificados. A precisão da análise girou em torno de 4%.

SMITH e HAMILTON (1984) realizaram algumas modificações no método desenvolvido por FLYNN (1968) ao analisarem algumas amostras de sedimentos marinhos, lacustres e fluviais, procurando otimizar alguns fatores que afetam a deposição de polônio na prata. A deposição foi realizada em solução de pH 1,5 a 2 na presença de citrato de sódio e ácido ascórbico, à temperatura de 80 °C, durante 75 a 150 minutos, dependendo da atividade do polônio na solução, usando um sistema de rotação para o disco de prata. O rendimento de recuperação para o

polônio foi obtido com o emprego do traçador de ^{208}Po . Análises de 3 g de sedimentos apresentaram um rendimento de recuperação de 97,5% e a atividade encontrada nos sedimentos lacustres variou de 30 a 98 Bq.kg^{-1} , com um desvio padrão de 2,4%.

HOLTZMAN (1987) apresenta uma descrição pormenorizada de métodos de dissolução e remoção de matéria orgânica de materiais biológicos, tais como tecidos humanos e de animais, ossos, fezes, plantas e alimentos. A análise do ^{210}Pb foi realizada por meio de duas deposições do polônio em disco de prata separadas por um período de quatro meses. Foi verificado que os fatores críticos para a obtenção de um bom rendimento de deposição espontânea do polônio na prata são a remoção completa dos íons nitrato, o tempo de deposição (6 a 8 horas), a agitação da solução, a temperatura durante a deposição ($95\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a remoção da matéria orgânica. Nestas condições, o rendimento de recuperação do polônio variou de 75 a 80%.

Para a determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po na segunda deposição de polônio em disco de prata, o polônio residual da primeira deposição deve ser eliminado para que não interfira nos resultados. TAKIZAWA e col. (1990); YAMAMOTO e col. (1992); YAMAMOTO e col. (1994) solucionaram este problema percolando a solução resultante da primeira deposição através de uma coluna de troca aniônica.

Estes últimos autores aplicaram o procedimento analítico em 30 espécies de organismos marinhos (entre peixes, equinodermes, algas, moluscos) que consistiu na lixiviação de 1 a 20 g de amostras com misturas de ácido nítrico, perclórico e peróxido de hidrogênio, eliminação do ácido nítrico, com ácido clorídrico. A deposição o polônio em disco de prata foi feita em solução de 100 a 200 mL de HCl 0,5 M na presença de ácido ascórbico, durante 6 horas, à temperatura de 70 a 90 $^{\circ}\text{C}$.

Após a primeira deposição, a solução contendo o chumbo foi purificada em relação ao polônio residual, percolando a solução em coluna contendo resina iônica (Dowex AG 1-X 8) em meio de ácido clorídrico 10 M. O polônio permanece na coluna, enquanto o chumbo não é retido. A solução foi armazenada por 3 a 6 meses para o crescimento do polônio e posterior deposição deste elemento em disco de prata. O rendimento do processo foi controlado com o uso do traçador de ^{209}Po .

As concentrações de ^{210}Pb e ^{210}Po obtidos variaram, respectivamente, de 0,04 a 0,54 Bq.kg^{-1} (precisão de 4 a 25%) e 0,6 a 26 Bq.kg^{-1} (precisão de 5 a 17%) em peixes, e 0,4 a 1,3 Bq.kg^{-1} (precisão de 7%) e 2,8 a 4,3 Bq.kg^{-1} (precisão de 10%) em algas.

McDONALD e col. (1991) determinaram a concentração de radionuclídeos naturais em diferentes matrizes marinhas, como sedimentos, moluscos, algas e água, de vários locais da costa litorânea do Reino Unido. O polônio foi lixiviado das amostras, depositado em disco de prata e contado por espectrometria alfa. Após 5 a 6 meses determinou-se a concentração de ^{210}Pb efetuando-se uma nova deposição de ^{210}Po . A precisão do método foi de 8% para o chumbo e 1,5% para o polônio.

Algumas áreas apresentaram uma maior concentração para esses radionuclídeos, especialmente Aberdeen (descargas de indústrias de óleo), Blackhall Colliery e Whitehaven (efluentes de usinas de processamento de fosfato). Nestas regiões, a concentração dos radionuclídeos naturais torna a dos artificiais insignificantes, e os que mais contribuem para a dose de radiação são o ^{210}Pb e o ^{210}Po . As concentrações de ^{210}Pb e ^{210}Po obtidas em sedimentos destes locais foram, respectivamente, 5,65 e 6,44 Bq.kg^{-1} (Aberdeen); 33,7 e 16,7 Bq.kg^{-1} (Blackhall); e 12,8 e 56,6 Bq.kg^{-1} (Whitehaven).

CARVALHO (1995) determinou a concentração de ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras de sedimentos do Estuário Tagus, em Portugal, que recebe efluentes de fosfato de indústrias de fertilizantes. A análise de polônio foi feita pela deposição deste elemento em disco de prata e após 6 a 12 meses procedeu-se a uma segunda deposição para determinar o ^{210}Pb , por meio do crescimento de ^{210}Po . A concentração para o ^{210}Pb nos sedimentos variou de 4 a 642 Bq.kg^{-1} . A flutuação nos níveis de chumbo está relacionada à variação da porcentagem de areia na composição do sedimento. Para frações menores que $63 \mu\text{m}$, a concentração observada para o chumbo foi de 68 Bq.kg^{-1} , e níveis até 1580 Bq.kg^{-1} foram encontrados para sedimentos com menor granulometria e próximos ao ponto de descarga de usinas. Os radionuclídeos ^{210}Pb e ^{210}Po estavam em equilíbrio radioativo. A exatidão do método foi verificada em exercícios de intercomparação com a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), com resultados concordantes com o valor de referência.

Dados da literatura mostram que o método de determinação do ^{210}Pb via ^{210}Po é mais preciso que o método de determinação pelo ^{210}Bi . A desvantagem deste método é o longo tempo de espera para ser atingido o equilíbrio radioativo entre o ^{210}Pb e o ^{210}Po , cerca de 3 a 6 meses.

1.8 - Objetivos do Trabalho

Dentro de um contexto de preservação ambiental, o grupo de pesquisa deste laboratório visa ao estabelecimento de métodos para a análise de radionuclídeos naturais e artificiais que são importantes, do ponto de vista de impacto ambiental, uma vez que a poluição do ambiente se reflete em uma contaminação direta no ser humano. Além disso, para o cálculo da dose de radiação proveniente do ambiente e para avaliar a contribuição dos radionuclídeos naturais e artificiais é necessário o levantamento dos teores dos radionuclídeos em diferentes matrizes ambientais.

Este trabalho tem como objetivo implantar metodologias para análises rotineiras de ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras marinhas, tais como peixe, alga, sedimento, e em amostras de aerossóis.

Para a obtenção dos níveis de ^{210}Pb , este radionuclídeo foi analisado via ^{210}Bi e ^{210}Po . A análise instrumental do ^{210}Pb por espectrometria gama não foi possível, porque o laboratório não possui o equipamento de contagem necessário à detecção de raios gama de baixa energia.

A análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi consistiu na lixiviação do chumbo da amostra com ácido nítrico 8 M e água oxigenada; precipitação de chumbo, bário, rádio e estrôncio na forma de sulfato com ácido sulfúrico concentrado; conversão do sulfato em carbonato, com a adição de carbonato de sódio; dissolução do carbonato com ácido nítrico 8 M; precipitação de hidróxido de chumbo com hidróxido de amônio concentrado; dissolução do precipitado com ácido nítrico 8 M e precipitação final do sulfato de chumbo. A atividade do ^{210}Pb foi determinada após 15 dias pela medida da emissão das partículas beta do seu filho ^{210}Bi , que cresceu no precipitado de sulfato de chumbo.

A medida da contagem beta foi efetuada com detetor Geiger Müller de baixa radiação de fundo e o rendimento de recuperação para o chumbo foi calculado pelo método gravimétrico.

A análise de ^{210}Pb via ^{210}Po consistiu na lixiviação desses radionuclídeos da amostra com ácido nítrico 8 M e água oxigenada; eliminação do ácido nítrico levando-se a solução quase à secura, várias vezes, e retomando-se o meio em ácido clorídrico; deposição espontânea do polônio em disco de prata e contagem alfa do polônio depositado na prata em um detetor de silício, com barreira de superfície, para a determinação da atividade do ^{210}Po .

A solução remanescente, contendo o ^{210}Pb , foi levada quase à secura, retomada em meio nítrico 8 M e percolada em uma resina de troca aniônica (Dowex AG 1-X 8), pré-condicionada em meio nítrico 8 M. Nestas condições, o polônio residual da primeira deposição ficou retido na coluna enquanto o chumbo passou para o efluente. O chumbo retido nos interstícios dos grãos da resina foi eluído com ácido clorídrico 8 M. A solução foi armazenada por 3 a 6 meses, para o crescimento do ^{210}Po a partir do ^{210}Pb presente na solução. A seguir, procedeu-se à análise do polônio como já descrito anteriormente, procedendo-se à segunda deposição espontânea do polônio em disco de prata e contagem alfa do ^{210}Po . Como o sistema pai-filho está em equilíbrio radioativo a atividade do ^{210}Po será igual a atividade do ^{210}Pb .

Os rendimentos de recuperação para o ^{210}Pb e ^{210}Po foram determinados empregando-se carregador de chumbo (método gravimétrico) e traçador de polônio (^{208}Po), respectivamente.

Os métodos radioquímicos de análise de ^{210}Po e ^{210}Pb foram aplicados em amostras de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) para

verificar a precisão e exatidão dos métodos estabelecidos e em amostras ambientais. levantando-se o teor desses radionuclídeos naturais em amostras de sedimentos da Antártica e peixes do litoral norte do Estado de São Paulo. Também foram determinados os limites de detecção para as diversas matrizes analisadas.

Com os teores de ^{210}Po presentes nas amostras de peixes foi estimada a dose de radiação natural a que a população está exposta pela ingestão de peixes marinhos.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os experimentos realizados com o objetivo de estabelecer os métodos de análise para o ^{210}Pb e o ^{210}Po em amostras ambientais e os métodos de cálculo para determinar a atividade desses radionuclídeos.

2.1 - Reagentes

Ácido ascórbico P. A.

Ácido clorídrico P. A.

Ácido nítrico P. A.

Ácido sulfúrico P. A.

Água oxigenada P. A.

Carbonato de sódio P. A.

Hidróxido de amônio P. A.

Nitrato de bário P. A.

Nitrato de bismuto P. A.

Nitrato de chumbo P. A.

Nitrato de estrôncio P. A.

Resina de troca iônica DOWEX AG 1-X 8 (100 a 200 mesh, forma clorídrica), da Bio-Rad Laboratories.

2.2 - Equipamentos e Materiais de Laboratório

Além dos equipamentos mais utilizados em laboratórios, como balança analítica, centrífuga, chapa de aquecimento, estufa, dessecador, bomba de vácuo, agitador mecânico, entre outros, também foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais de laboratório:

a) Disco de prata (20 mm de diâmetro e 0,0635 mm de espessura), confeccionado a partir de uma fita de prata (50,8 mm de largura e 0,0635 mm de espessura), com 99% de pureza, da Comptoir Lyon Alemand Loyout.

b) Frascos de polietileno descartáveis (9 cm de altura e 4 cm de diâmetro), com capacidade para 100 mL, gargalo com diâmetro de 20 mm, e tampa rosqueável.

c) Disco de aço (21 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura), confeccionado na oficina do IEO, do IPEN.

d) Detetor Geiger Müller, Modelo RISO GM-25-5, dotado de sistema de anti-coincidência, tipo “gas-flow”, gás (mistura de hélio e isobutano), baixa radiação de fundo (menor que 0,7 cpm) e eletrônica associada. A eficiência de contagem para as partículas beta do ^{210}Bi ($E_{\beta} = 1,16 \text{ MeV}$) é de $(24 \pm 3)\%$.

e) Espectrômetro alfa da ORTEC (modelo 576A), detetor de silício com barreira de superfície, área do detetor de 450 mm^2 , baixa radiação de fundo (menor que $2,2 \times 10^{-5}$ cps na região de 4,9 a 5,4 MeV), analisador multicanal interno, sistema de bomba de vácuo portátil da ORTEC (modelo 576A-PPS-115) e eletrônica associada. A eficiência deste detetor é de $(31 \pm 1)\%$ e resolução de 26,4 keV.

2.3 - Preparo das Soluções

2.3.1 - Traçador Radioativo de ^{208}Po

O traçador radioativo de ^{208}Po (50 mL de solução, atividade de $21,86 \text{ Bq.g}^{-1}$, data de referência: 10 de março de 1993) foi fornecido pelo Laboratório de Calibração, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN-RJ).

Para o preparo do traçador radioativo de ^{208}Po pesou-se 1 mL da solução-mãe, com atividade de $21,86 \text{ Bq.g}^{-1}$, que foi diluído com água destilada e algumas gotas de ácido nítrico concentrado, até o volume de 50 mL. A solução preparada apresentou uma atividade de $437,2 \text{ mBq.mL}^{-1}$, data de referência: 10/03/1993. O ^{208}Po é um emissor alfa ($E_{\alpha} = 5,11 \text{ MeV}$) com $t_{1/2} = 2,89$ anos.

2.3.2 - Traçador Radioativo de ^{210}Pb

O traçador radioativo de ^{210}Pb (100 mL de solução, atividade de $22,12 \cdot 10^3 \text{ Bq.g}^{-1}$, data de referência: 22/01/96) foi fornecido pelo Laboratório de Calibração, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN-RJ).

O traçador de ^{210}Pb foi preparado por pesagem de 1 mL da solução-mãe, com atividade de $22,12 \cdot 10^3 \text{ Bq.g}^{-1}$ e diluição com água destilada e algumas gotas de ácido nítrico concentrado, até o volume de 10 mL. A seguir, 1 mL desta solução foi novamente diluído com água destilada e algumas gotas de ácido nítrico concentrado, até o volume de 100 mL. A solução final apresentou uma atividade de $22,12 \text{ Bq.mL}^{-1}$, data de referência: 22/01/1996.

2.3.3 - Carregadores de Chumbo, Bário, Bismuto e Estrôncio

Todos os sais utilizados foram secos em estufa a 90 °C por 12 horas.

O carregador de chumbo (20 mg.mL^{-1}) foi preparado pela dissolução de 3,20 g de nitrato de chumbo com água destilada e 2 mL de ácido nítrico concentrado, sob aquecimento, e diluído com água destilada até o volume de 100 mL.

Para o preparo do carregador de bário (10 mg.mL^{-1}), 1,92 g de nitrato de bário foram dissolvidos à quente, com água destilada e algumas gotas de ácido nítrico concentrado e diluído com água até o volume de 100 mL.

O carregador de bismuto (10 mg.mL^{-1}) foi preparado com 2,32 g de nitrato de bismuto. O sal foi dissolvido à quente, com água destilada e algumas gotas de ácido nítrico concentrado, e diluído até o volume de 100 mL.

O carregador de estrôncio (10 mg.mL^{-1}) foi preparado pela dissolução de 2,40 g de nitrato de estrôncio à quente, com água destilada e gotas de ácido nítrico concentrado, finalmente diluído com água até o volume de 100 mL.

2.4 - Amostras de Referência

Foram utilizados os seguintes materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA):

2.4.1 - Filtro de Ar (IAEA-083)

Pipetou-se 50 μL de uma solução padrão contendo atividade conhecida de ^{210}Pb em um papel de filtro (Whatman 41, 55 mm de diâmetro). Os filtros foram secos ao ar e colocados em envelopes de polietileno. A atividade do ^{210}Pb no filtro de ar é de $151 \text{ Bq.filtro}^{-1}$, para a data de referência: 01 de janeiro de 1986.

2.4.2 - Sedimento Marinho (IAEA-300)

O sedimento marinho foi coletado no Mar Báltico, em julho de 1992, com um BSH box corer (500 x 500 mm). Cerca de 130 L de sedimento, dos primeiros 10 cm de camada, foram secos para a obtenção 39 kg de material seco. O material foi moído (99% apresentou tamanho menor que $500 \mu\text{m}$) e colocado em potes plásticos de polietileno. A atividade do ^{210}Pb no sedimento marinho é de 360 Bq.kg^{-1} , para a data de referência: 01 de janeiro de 1993.

2.4.3 - Planta Marinha (IAEA-307)

Cerca de 100 kg de planta marinha (*Posidonia oceanica*) foram coletadas no Mar Mediterrâneo, próximo a Mônaco, em outubro de 1986. As plantas foram lavadas com água, secas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, moídas e peneiradas (90% do material apresentou tamanho de partícula inferior a $125 \mu\text{m}$). A seguir, foram colocadas em potes plásticos de polietileno. A atividade do ^{210}Pb na planta marinha é de $58,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$, para a data de referência: 01 de janeiro de 1988.

2.4.4 - Alga Marinha (IAEA-308)

Foram coletados 100 kg de várias espécies de algas marinhas do Mar Mediterrâneo, próximo a Mônaco, em outubro de 1986. As algas foram secas ao ar durante vários dias, em seguida foram moídas, peneiradas (99% do material com diâmetro menor que 500 μm) e colocadas em potes plásticos de polietileno. A atividade do ^{210}Pb na alga marinha é de 73 Bq.kg^{-1} , para a data de referência: 01 de janeiro de 1988.

Em todos os materiais de referência, a homogeneidade das amostras foi confirmada por espectrometria gama, determinando-se a atividade do ^{137}Cs em várias porções da amostra.

Neste trabalho, para a análise de ^{210}Pb nas amostras de referência, com exceção do filtro de ar, as amostras foram secas em estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 horas. Após a pesagem de uma quantidade apropriada de amostra, procedeu-se às etapas radioquímicas descritas nos itens 2.5.1 e 2.6.1.

O filtro de ar foi dissolvido com ácido nítrico 8M e água oxigenada e diluído para 200 mL. Alíquotas de 0,5 mL (com atividade em torno de 0,38 Bq, data de referência: 01/01/1986) foram utilizadas para a análise de ^{210}Pb e ^{210}Po como descrito nos itens 2.5.1 e 2.6.1.

2.5 - Método de Análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi

2.5.1 - Procedimento Experimental

À uma determinada quantidade de amostra foram adicionados 1 mL dos carregadores de chumbo (20 mg), bismuto (10 mg), estrôncio (10 mg) e bário (10 mg). O chumbo presente na amostra foi lixiviado com ácido nítrico 8 M e água oxigenada por 20 horas, sob aquecimento à 90° C, sendo esses reagentes repostos periodicamente.

Após a lixiviação, a solução resultante foi filtrada por gravidade, em papel de filtro Whatman 40 (filtragem média), e transferida para um bequer (250 mL). A seguir, foram adicionados ácido sulfúrico concentrado (10% do volume) e água deionizada até um volume final de 200 mL, minimizando a precipitação de cálcio e magnésio com sulfato. A solução foi aquecida até a ebulição. Imediatamente formou-se um precipitado branco, contendo os sulfatos de chumbo, estrôncio e bário.

Após um período de decantação, a solução foi filtrada por gravidade em papel de filtro Whatman 40, o sobrenadante desprezado e o precipitado foi lavado com ácido sulfúrico 0,1 M. O precipitado foi convertido à carbonato com 1 g de carbonato de sódio e 40 mL de água deionizada, sob aquecimento à 90° C. O precipitado foi filtrado por gravidade em papel de filtro Whatman 40, lavado com água deionizada quente e dissolvido com 10 mL ácido nítrico 8 M.

À solução resultante foi adicionado hidróxido de amônio concentrado até a formação de um precipitado. Nestas condições o bário e o estrôncio permanecem na solução enquanto o chumbo precipita com o hidróxido. Nesta etapa é

fundamental que se mantenha o volume total da solução em torno de 30 mL para evitar a solubilização de parte do hidróxido de chumbo.

O precipitado foi filtrado por gravidade em papel de filtro Whatman 40, lavado com hidróxido de amônio 0,1 M e dissolvido com ácido nítrico 8 M. Em seguida, foram adicionados 1 mL de carregador de Bi (10 mg) e ácido sulfúrico concentrado (10% do volume da solução) para a formação do sulfato de chumbo. A solução foi aquecida até a ebulição. O precipitado foi filtrado por sucção, à vácuo, em papel Whatman 42 (filtragem lenta), seco sob lâmpada de raios infravermelho e finalmente pesado, para a obtenção do rendimento de recuperação do processo para o chumbo.

O precipitado foi colocado sobre um suporte próprio para contagem beta e coberto com papel alumínio (6 mg.cm^{-2}), para barrar a radiação beta e gama do próprio ^{210}Pb . Após 15 dias, a amostra foi finalmente contada num detetor Geiger-Müller, de baixa radiação de fundo, durante 60 minutos. Cada amostra foi contada por três vezes.

O método foi inicialmente desenvolvido com água destilada e o traçador radioativo de ^{210}Pb fornecido pelo IRD, como descrito na Figura 2.3. Em seguida, o método foi aplicado em diferentes amostras certificadas da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e em amostras ambientais.

Nas análises preliminares, do método descrito na Figura 2.3, foi verificado que ocorre um arraste de cerca de 10% de ^{210}Bi no precipitado de sulfato de chumbo. Este arraste foi calculado segundo LIMA, 1953. Porém, este bismuto coprecipitado não afeta as medidas de atividade do ^{210}Bi gerado pelo ^{210}Pb , porque ocorre um substancial decaimento até a contagem da amostra.

A análise do branco foi realizada em paralelo as análises das amostras, utilizando-se uma solução inicial de água destilada, a qual foi submetida ao mesmo procedimento radioquímico das amostras. Os valores de atividades obtidos para o branco foram coincidentes com a radiação de fundo do equipamento, mostrando que os reagentes utilizados neste trabalho estão isentos de ^{210}Pb .

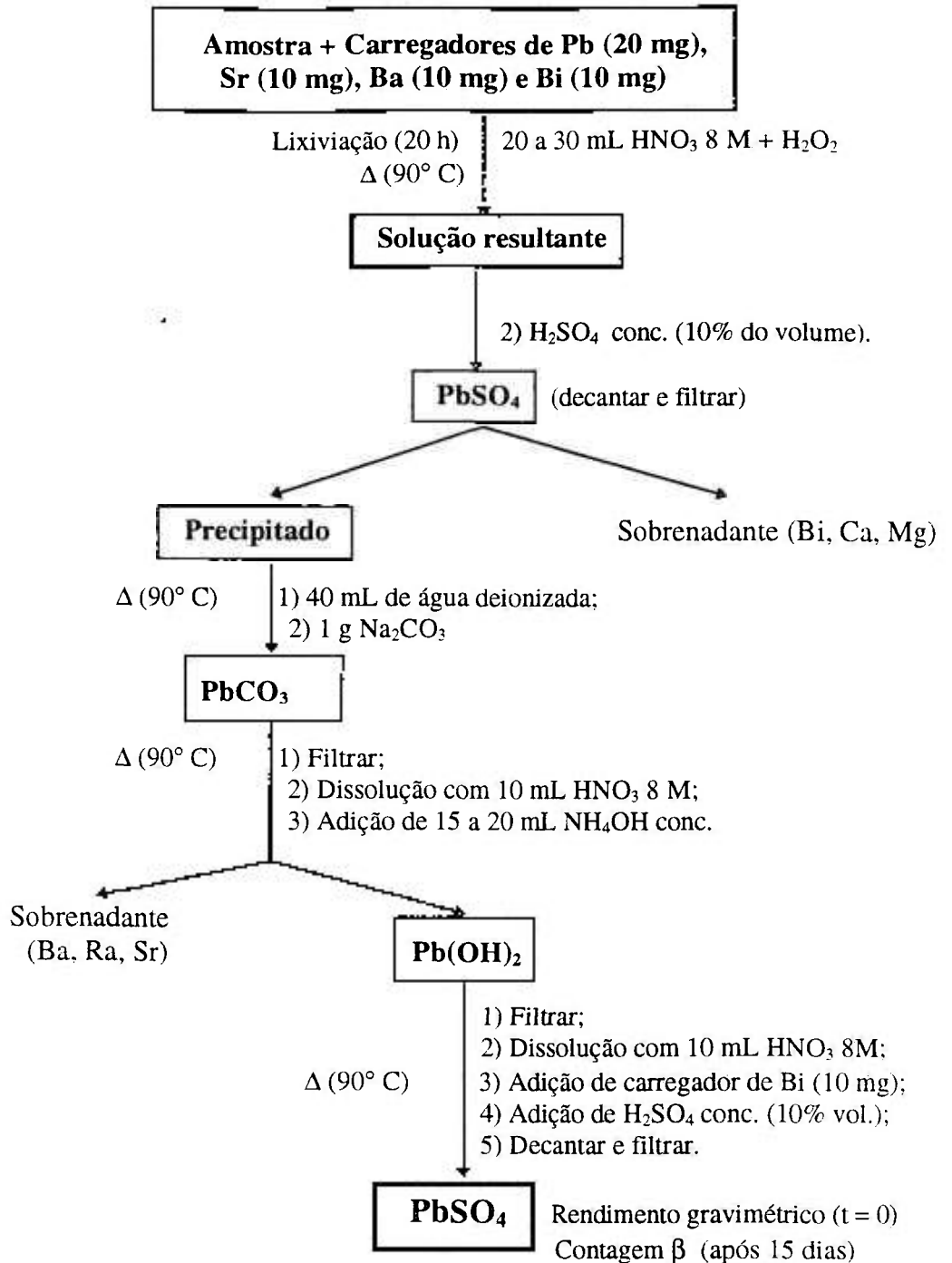


Figura 2.3 - Etapas Radioquímicas para Determinação de ²¹⁰Pb via ²¹⁰Bi.

2.5.2 - Determinação da Eficiência de Contagem do Detetor Geiger-Müller

Para a determinação da eficiência de contagem do equipamento utilizou-se uma solução aquosa contendo traçador de ^{210}Pb , fornecido pelo IRD, que foi submetida as etapas radioquímicas descritas na Figura 2.3.

Após a contagem do precipitado de sulfato de chumbo, conhecendo-se a contagem do Bi-210, a contagem do branco, a atividade do padrão, o rendimento de recuperação do chumbo e o tempo até a contagem, obteve-se a eficiência do detetor como indicado na Equação 2.1.

$$\varepsilon = \frac{C - Br}{60 \times r \times A \times (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{Equação 2.1})$$

em que:

ε = Eficiência de contagem beta do equipamento para o ^{210}Bi ;

C = Taxa de contagem da amostra (cpm);

Br = Taxa de contagem do branco (cpm);

r = Rendimento de recuperação para o chumbo;

A = Atividade do ^{210}Bi (Bq);

λ = Constante de decaimento do ^{210}Bi ($0,1383.\text{dias}^{-1}$);

t = Tempo decorrido entre a precipitação do PbSO_4 e a data de contagem (dias).

O valor médio da eficiência de contagem beta do detetor Geiger-Müller obtido para o ^{210}Bi foi de $(24 \pm 3)\%$.

2.5.3 - Determinação da Atividade do ^{210}Pb

Foram determinadas as atividades de ^{210}Pb em cada análise como indicado na Equação 2.2:

$$A = \frac{C - Br}{60 \times r \times \epsilon \times m \times (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{Equação 2.2})$$

em que:

A = Atividade do ^{210}Bi (Bq.kg^{-1})*;

C = Taxa de contagem da amostra (cpm);

Br = Taxa de contagem do branco (cpm);

r = Rendimento de recuperação para o chumbo;

ϵ = Eficiência de contagem beta do detetor para o ^{210}Bi ;

m = Massa de amostra analisada (kg)*;

λ = Constante de decaimento do ^{210}Bi ($0,1383.\text{dias}^{-1}$);

t = Tempo decorrido entre a precipitação do PbSO_4 e a data de contagem (dias).

* Exceto para o filtro de ar (Bq.filtro^{-1}).

2.6 - Método de Análise de ^{210}Pb via ^{210}Po

2.6.1. Procedimento Experimental

As amostras foram lixiviadas com 20 mL de ácido nítrico 8 M e água oxigenada, por 20 horas, sob aquecimento à 90°C, na presença de 20 mg de carregador de chumbo e 0,2 mL de traçador radioativo de ^{208}Po (atividade de 87,44 mBq, data de referência: 10/03/1993). Após a lixiviação, a solução foi filtrada com papel de filtro Wathman 40 (filtragem média) e lavada com água deionizada.

O sobrenadante foi aquecido à 90°C, levado quase à secura e retomado com ácido clorídrico concentrado, para a eliminação dos traços de nitrato, que interferem na seqüência do experimento. Este processo foi repetido por três vezes. O volume foi completado para 30 mL, com ácido clorídrico 0,5 N e foram adicionados 300 mg de ácido ascórbico, para evitar a interferência do ferro na deposição do polônio.

Preparou-se o dispositivo para a deposição do polônio na prata (cela de deposição). Este dispositivo é constituído por um frasco de polietileno descartável (100 mL) com tampa, cujo gargalo tem o diâmetro de 20 mm, onde se colocam os discos de aço (21 mm de diâmetro) e de prata (21 mm de diâmetro). A solução foi transferida para o frasco de polietileno. O frasco foi colocado de “cabeça” para baixo e deixado em banho-maria entre 70 e 90°C, por 6 a 8 horas, com agitação manual periódica. O polônio, nestas condições, deposita-se espontaneamente no disco da prata.

Durante a aplicação do método, verificou-se a possibilidade de realizar um procedimento de agitação constante mecânica durante toda a deposição, com a utilização de uma haste de vidro, com uma hélice na ponta, ligada a um agitador

mecânico (Figura 2.4). Ao final do período, o disco de prata foi retirado, lavado com acetona e seco. A amostra foi colocada no suporte para contagem alfa e contada num detetor alfa por 100000 segundos (cerca de 27,8 horas).

Após a primeira deposição do ^{210}Po , a solução resultante foi evaporada quase a secura e retomada com 20 mL de ácido nítrico 8 M.

A solução foi percolada através de uma coluna contendo resina de troca aniônica (Dowex AG 1-X 8, 6 cm de altura e 1 cm de diâmetro), pré condicionada com 50 mL de ácido nítrico 8 M. Parte do chumbo que ficou na resina foi eluído com 80 ml de ácido clorídrico 8 M. Nestas condições, o polônio fica fortemente retido na resina, enquanto o chumbo sai no efluente. Foi anotado o momento da separação do ^{210}Pb do ^{210}Po .

A solução contendo, presumivelmente, apenas o ^{210}Pb foi levada a secura, retomada com ácido clorídrico 0,5 N e armazenada por 3 a 6 meses para o crescimento do ^{210}Po a partir do ^{210}Pb .

Realiza-se novamente a análise do ^{210}Po , como descrito anteriormente, com a adição de 0.2 mL de traçador de ^{208}Po , 300 mg de ácido ascórbico, e efetuando-se uma nova deposição do polônio na prata, como indicado na Figura 2.5.

Como o sistema pai-filho está em equilíbrio radioativo, a atividade do ^{210}Po será igual a atividade do ^{210}Pb . O rendimento de recuperação para o polônio foi determinado por meio do traçador radioativo de ^{208}Po ($E_{\alpha} = 5,13 \text{ MeV}$; $t_{1/2} = 2,39 \text{ a}$).

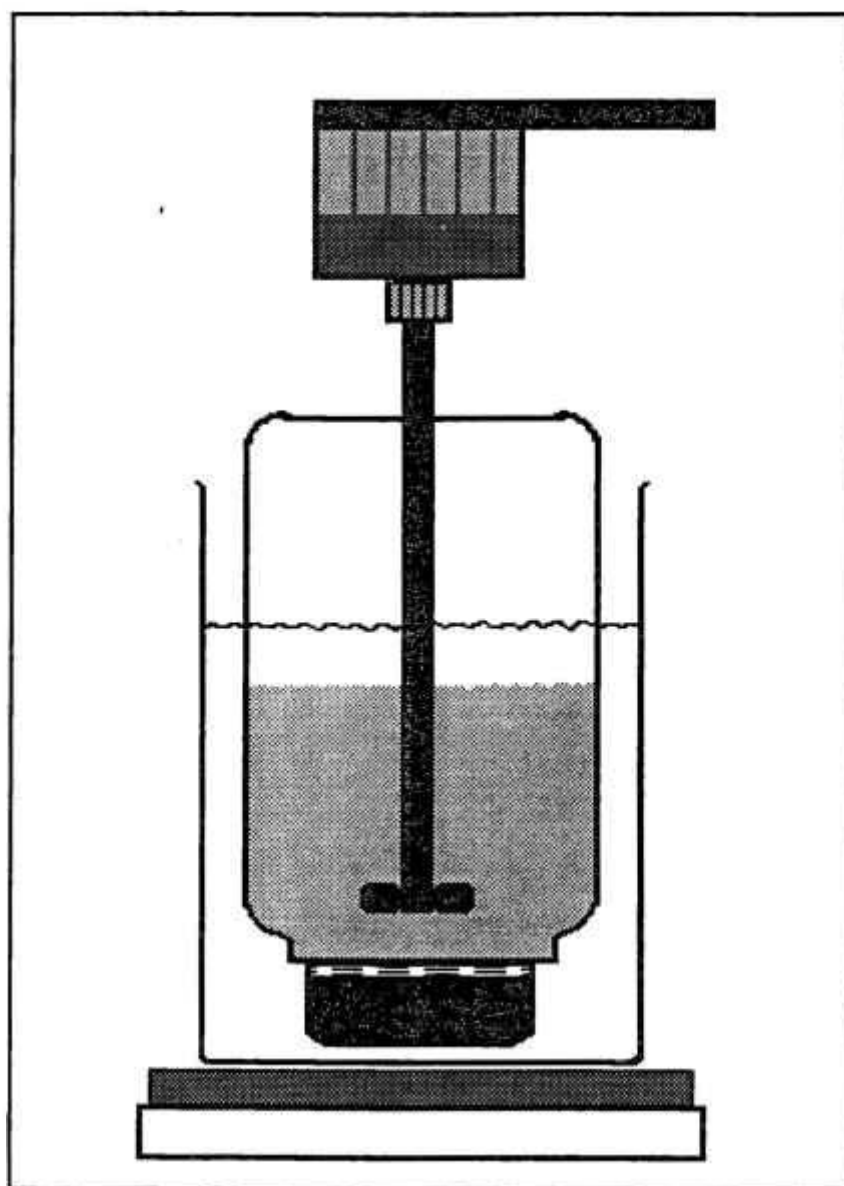


Figura 2.4 - Dispositivo Utilizado para a Deposição Espontânea do Polônio em Disco de Prata, com Agitação Constante (Mecânica).

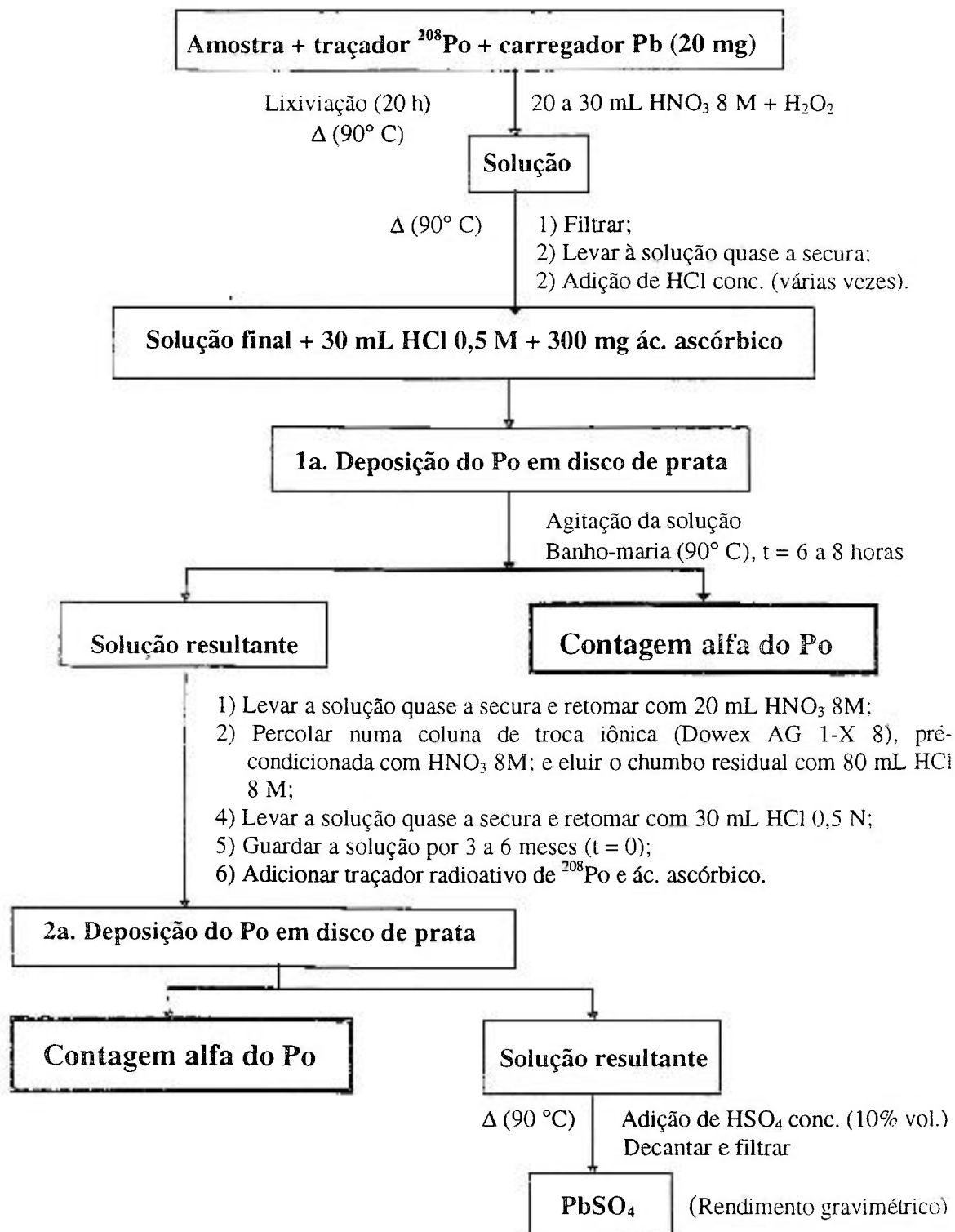


Figura 2.5 - Etapas Radioquímicas para a Análise de ²¹⁰Pb e ²¹⁰Po.

À solução resultante da deposição, contendo o chumbo, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado (10% do volume), para a precipitação do sulfato de chumbo. A solução foi aquecida até a ebulição.

O precipitado foi filtrado por sucção à vácuo, em papel Whatman 42, seco sob lâmpada de raios infravermelho e finalmente pesado, para a obtenção do rendimento de recuperação para o chumbo.

O método foi inicialmente desenvolvido com água destilada e o traçador radioativo de ^{208}Po e posteriormente aplicado em diferentes amostras certificadas da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e em amostras ambientais.

A análise do branco foi realizada em paralelo as análises das amostras, utilizando-se uma solução inicial de água destilada, a qual foi submetida ao mesmo procedimento radioquímico das amostras. Os valores de atividades obtidos para o branco foram coincidentes com a radiação de fundo do equipamento, mostrando que os reagentes utilizados neste trabalho estão isentos de ^{210}Pb e ^{210}Po .

2.6.2 - Determinação da Eficiência de Contagem para o Detetor Alfa

Para determinar a eficiência de contagem do detetor alfa foram utilizadas fontes padrões de ^{241}Am ($E_{\alpha} = 5,49 \text{ MeV}$) e ^{239}Pu ($E_{\alpha} = 5,16 \text{ MeV}$) fornecidas pelo IRD. Para o preparo das fontes, soluções calibradas desses radionuclídeos foram secas em discos de aço inox.

Foram realizadas três medidas das fontes padrões durante 500 segundos. A eficiência do detetor alfa foi determinada a partir das contagens obtidas para os radioisótopos e conhecendo-se as suas respectivas atividades e o valor da radiação de fundo, conforme indicado na Equação 2.3.

$$\epsilon = \frac{C - Bg}{A} \quad (\text{Equação 2.3})$$

em que:

ϵ = Eficiência de contagem alfa do detetor;

C = Taxa de contagem da fonte calibrada (cps);

Bg = Radiação de fundo (cps);

A = Atividade da fonte calibrada (Bq).

O valor médio de eficiência de contagem obtida para o detetor alfa foi de $(31 \pm 1) \%$.

2.6.3 - Determinação das Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po

2.6.3.1 - Determinação do Rendimento de Recuperação do Polônio

O rendimento de recuperação do polônio em cada análise foi obtido utilizando-se o traçador radioativo de ^{208}Po . Para isto, adicionou-se uma quantidade conhecida do traçador à amostra e após a análise radioquímica, determinou-se o ^{208}Po depositado na prata, por espectrometria alfa.

Conhecendo-se o valor de contagem do ^{208}Po depositado, a sua atividade inicial, o valor da contagem do branco e a eficiência do detetor, obteve-se o valor do rendimento de recuperação conforme indicado na Equação 2.4.

$$r = \frac{C - Br}{A \times \epsilon} \quad (\text{Equação 2.4})$$

em que:

r = Rendimento de recuperação do polônio;

C = Taxa de contagem da amostra (cps);

Br = Taxa de contagem do branco (cps);

A = Atividade do traçador radioativo de ^{208}Po (Bq);

ϵ = Eficiência de contagem do detetor alfa.

2.6.3.2 - Cálculo da Atividade do ^{210}Po

Após a primeira deposição espontânea do polônio na prata, a atividade de ^{210}Po foi determinada por meio da Equação 2.5, conhecendo-se: a taxa de contagem do ^{210}Po , a taxa de contagem do branco, o rendimento de recuperação do polônio, a eficiência de contagem do detetor e a massa de amostra analisada.

$$A = \frac{C - Br}{r \times \epsilon \times m} \quad (\text{Equação 2.5})$$

em que:

A = Atividade do ^{210}Po (Bq.kg^{-1})*;

C = Taxa de contagem da amostra (cps);

Br = Taxa de contagem do branco (cps);

r = Rendimento de recuperação do polônio

ϵ = Eficiência de contagem do detetor alfa

m = Massa de amostra analisada (kg)*.

* Exceto para o filtro de ar (Bq.filtro^{-1}).

2.6.3.3 - Cálculo da Atividade do ^{210}Pb

Na segunda deposição do polônio, todo o ^{210}Po presente na solução é proveniente do decaimento do ^{210}Pb . Assim, através de equações de equilíbrio radioativo é possível determinar a atividade do ^{210}Pb a partir do crescimento do ^{210}Po , pois na condição de equilíbrio radioativo o valor de atividade obtido para o polônio-210 será o mesmo para o chumbo-210. A atividade de ^{210}Pb na amostra foi determinada por meio da Equação 2.6.

$$A = \frac{C - Br}{r \times R \times \varepsilon \times m \times (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{Equação 2.6})$$

em que:

A = Atividade do ^{210}Pb ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$);

C = Taxa de contagem da amostra (cps);

Br = Taxa de contagem do branco (cps);

r = Rendimento de recuperação do polônio;

R = Rendimento de recuperação do chumbo;

ε = Eficiência de contagem do detetor alfa;

m = Massa de amostra analisada (kg);

λ = Constante de decaimento do ^{210}Po ($0.00500795 \cdot \text{dias}^{-1}$)

t = Tempo transcorrido entre a separação completa do ^{210}Pb do ^{210}Po e a data da contagem (dias).

2.6.4 - Fatores que Afetam a Deposição Espontânea do Polônio

Durante o desenvolvimento do método de análise procurou-se otimizar alguns parâmetros, que poderiam afetar a deposição do polônio na prata, como o tempo de deposição, temperatura, pH e agitação durante a deposição. Verificou-se que o tempo ideal para a deposição foi de 6 a 8 horas, a uma temperatura entre 70 e 90 °C, e pH entre 1,5 e 2,0.

A agitação durante a deposição foi o parâmetro que mostrou maior influência no rendimento de recuperação do polônio, pois este passou de 34% (sem agitação) para 57% (agitação manual) e para 75% com agitação constante (mecânica). Assim, as análises subsequentes foram realizadas com agitação constante.

2.6.5 - Análise de ^{210}Pb e ^{210}Po em Amostras Ambientais

Os métodos de análise de ^{210}Pb e ^{210}Po foram aplicados em algumas matrizes ambientais, como peixes e sedimentos marinhos.

2.6.5.1 - Peixes Marinhos

Amostras de peixes marinhos pesando cerca de 1,5 kg foram adquiridas em peixarias da cidade de São Sebastião, no litoral norte do Estado de São Paulo, em julho de 1994.

Procedeu-se no dia seguinte a análise do ^{210}Po em três porções de aproximadamente 20 g de músculo (peso úmido) de cada espécime analisado, conforme indicado no item 2.6.1.

2.6.5.2 - Sedimentos Marinhos

As amostras de sedimentos marinhos foram coletadas pelo Instituto Oceanográfico, da Universidade de São Paulo, SP, em diferentes pontos da Admiralty Bay, Ilha Rei George, Antártica, a saber Pta. Thomas, Pta. Ullman, Pta. Plaza e Pta. Furmanczyk.

A amostragem foi realizada no período de dezembro de 1992 a janeiro de 1993, com um amostrador tipo “Van Veen”, amostrando-se cerca de 500g de material. Os sedimentos foram moídos e peneirados, apresentando tamanho inferior a 200 μm . Todas as amostras foram armazenadas na geladeira em potes plásticos de polietileno.

Procedeu-se a análise do ^{210}Pb e ^{210}Po , conforme indicado nos itens 2.5.1 e 2.6.1, pesando-se aproximadamente de 5 a 8 g de sedimento em cada análise, previamente seco em estufa a 90 °C, durante 12 horas. A homogeneidade das amostras foi verificada pela análise de ^{137}Cs por espectrometria gama.

2.7 - Determinação do Limite Inferior de Detecção

O limite inferior de detecção (LID) exprime a sensibilidade do método analítico para a matriz analisada. O LID é definido como a menor concentração de material radioativo presente na amostra com uma probabilidade de 95% de ser detectado e somente 5% de probabilidade que o branco seja responsável pela medida daquele material radioativo presente.

O limite inferior de detecção pode ser calculado por meio da Equação 2.7 (USNRC, 1980):

$$LID = \frac{4,66 \times S_b}{60 \times r \times \varepsilon \times m} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Em que: LID = Limite inferior de detecção (Bq.kg⁻¹)*;

4,66 = Valor tabelado que corresponde a um risco pré-determinado de que existe um certo nível de atividade no branco, quando na realidade não existe, e de que não existe atividade presente no branco, quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

S_b = Desvio padrão da contagem do branco (cpm);

r = Rendimento de recuperação;

ε = Eficiência de contagem do detetor;

m = Massa de amostra analisada (kg)*.

* Exceto para o filtro de ar (Bq.filtro⁻¹).

3 - RESULTADOS

3.1 - Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Bi

3.1.1 - Análise de ^{210}Pb em Amostras de Referência

O método de análise para a determinação da concentração de ^{210}Pb via ^{210}Bi descrito no item 2.5.1 foi aplicado em amostras de filtro de ar (IAEA-083), alga marinha (IAEA-308) e sedimento marinho (IAEA-300). Os resultados obtidos estão expressos nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Atividades de ^{210}Pb em Filtro de Ar (IAEA - 083).

Material de referência	Rendimento de recuperação (%)	^{210}Pb (Bq . filtro ⁻¹)*
	100,0 ± 10,0	184,7 ± 24,3
filtro de ar	91,7 ± 9,0	160,2 ± 15,9
	63,0 ± 6,2	122,6 ± 13,0
Média e desvio padrão		155,8 ± 18,4
Valor certificado (intervalo de confiança)		151 (114 - 187)
Data de referência: 01/01/1986		

* Valores corrigidos para a data de referência.

Tabela 3.2 - Atividades de ^{210}Pb em Alga Marinha (IAEA - 308) e Sedimento Marinho (IAEA - 300).

Material de referência	Massa (g)	Rendimento de recuperação (%)	^{210}Pb (Bq . kg ⁻¹)*
alga marinha	5,00	66,1 ± 6,6	74,9 ± 15,8
	4,64	63,5 ± 6,3	77,1 ± 13,5
Valor certificado (intervalo de confiança) Data de referência: 01/01/1988			73 (66 - 75)
sedimento marinho	1,18	94,2 ± 9,4	380,0 ± 45,9
	1,46	75,4 ± 7,5	324,2 ± 42,2
	1,28	100,0 ± 10,0	310,8 ± 39,4
Média e desvio padrão			338,3 ± 36,7
Valor Certificado (Intervalo de confiança) Data de referência: 01/01/1993			360 (339 - 395)

* Valores corrigidos para a data de referência.

Os dados das Tabelas 3.1 e 3.2 mostram que foram obtidos rendimentos de recuperação para o chumbo entre 63 a 100%. A precisão do método para a análise de ^{210}Pb foi de 11% para o sedimento e filtro de ar e 20% para a alga.

Em todas as análises os resultados foram concordantes com o valor certificado, mostrando que o método pode ser aplicado de forma eficiente nestes materiais.

3.1.2 - Análise de ^{210}Pb em Amostras Ambientais

A metodologia de análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi , como indicada no ítem 2.5.1. foi aplicada em Sedimentos Marinhos da Antártica. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 3.3.

Os dados da Tabela 3.3 mostram que o rendimento de recuperação variou de 68 a 86%. A atividade de ^{210}Pb obtida na Pta. Ullman foi de $9,3 \text{ Bq.kg}^{-1}$, com uma precisão de 18%.

Tabela 3.3 - Atividades de ^{210}Pb em Sedimento Marinho da Antártica (Data de coleta: dez./92 a jan./93).

Local	Massa (g)	Rendimento de Recuperação (%)	$^{210}\text{Pb}^*$ (Bq.kg^{-1})
	8,83	$86,4 \pm 8,6$	$9,5 \pm 1,1$
Pta Ullman	9,11	$85,1 \pm 8,5$	$7,5 \pm 0,8$
	8,31	$68,6 \pm 6,9$	$10,9 \pm 2,1$
Média e desvio padrão			$9,3 \pm 1,7$

* Valores corrigidos para a data de coleta.

3.2 - Determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po

3.2.1 - Análise de ^{210}Pb em Amostras de Referência

Após a otimização do método de análise, apresentado no item 2.6.1, o mesmo foi aplicado em diferentes materiais de referência, como filtro de ar (IAEA-083), alga marinha (IAEA-308), sedimento marinho (IAEA-300) e planta marinha (IAEA-307).

Os radionuclídeos ^{210}Pb e ^{210}Po estão em equilíbrio radioativo em todos os materiais de referência, pois o tempo transcorrido entre a data de referência e a análise foi suficiente para o estabelecimento deste equilíbrio.

Os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência estão indicados nas Tabelas 3.4 a 3.6. A Figura 3.6 mostra um espectro alfa típico das análises efetuadas neste trabalho.

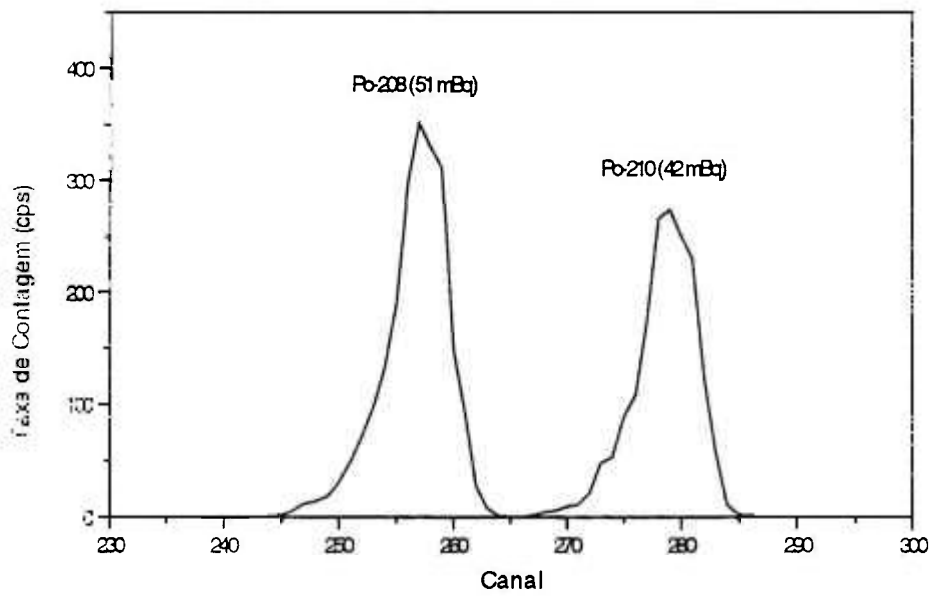


Figura 3.6 - Espectro Alfa de uma Análise de ^{210}Pb e ^{210}Po em Sedimento Marinho (IAEA-300).

(Tempo de contagem de 100000 s, massa de sedimento de 270 mg).

Tabela 3.4 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Sedimento Marinho (IAEA - 300) e Planta Marinha (IAEA - 307).

Material de referência	Massa (g)	Rendimento de recuperação (%)**	$^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Po}$ (Bq.kg ⁻¹)*
sedimento marinho	0,27	44,7 ± 1,0	357,1 ± 11,9
	0,27	46,3 ± 1,0	364,7 ± 12,2
	0,30	43,8 ± 1,5	353,8 ± 17,3
	0,29	45,8 ± 1,4	384,5 ± 17,6
	0,32	62,4 ± 1,6	292,0 ± 10,9
	0,27	46,7 ± 1,3	305,3 ± 13,2
Média e desvio padrão			342,9 ± 36,1
Valor Certificado para o ^{210}Pb (Intervalo de confiança) Data de referência: 01/01/1993			360 (339 - 395)
planta marinha	1,00	39,7 ± 2,0	60,0 ± 3,0
	1,02	34,8 ± 1,9	59,0 ± 4,4
	1,30	46,3 ± 2,5	48,2 ± 3,6
	1,32	34,0 ± 2,1	57,1 ± 4,4
Média e desvio padrão			56,1 ± 5,4
Valor Certificado para o ^{210}Pb (Intervalo de confiança) Data de referência: 01/01/1988			58,50 (40 - 91)

* Valores corrigidos para a data de referência.

** Agitação manual periódica.

Tabela 3.5 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Filtro de Ar
(IAEA - 083).

Material de referência	Recuperação do Polônio (%)**	$^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Po}$ (Bq . filtro ⁻¹)*
	63,0 ± 1,6	144,3 ± 5,4
	60,6 ± 1,2	126,0 ± 3,6
filtro de ar	61,7 ± 1,2	114,7 ± 3,5
	71,1 ± 1,6	116,8 ± 3,6
	64,3 ± 1,4	119,5 ± 3,7
	59,6 ± 1,2	118,2 ± 3,6
Média e desvio padrão		123,3 ± 11,0
Valor certificado para o ^{210}Pb (intervalo de confiança) Data de referência: 01/01/1986		151 (114 - 187)

* Valores corrigidos para a data de referência.

** Agitação manual periódica.

As Tabelas 3.4 e 3.5 mostram que os rendimentos de recuperação obtidos para o polônio no sedimento, planta e filtro variaram de 34 a 71%, sob agitação manual periódica. Embora os rendimentos de recuperação estejam baixos, o método mostrou-se exato e com precisão em torno de 10%.

Estes resultados indicam que o método para a análise de ^{210}Pb via ^{210}Po pode ser aplicado de forma satisfatória nas amostras de sedimento, planta marinha e filtro.

Tabela 3.6 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Alga Marinha (IAEA - 308).

Material de referência	Massa (g)	1a. deposição		2a. deposição	
		Rendimento de recuperação (%)**	$^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Po}$ (Bq . kg ⁻¹)*	Rendimento de recuperação (%)	$^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Po}$ (Bq . kg ⁻¹)*
alga marinha	0,51	42,1 ± 2,0	74,3 ± 5,9	46,0 ± 1,8**	76,7 ± 6,2
	0,50	45,2 ± 2,9	77,3 ± 6,7	63,0 ± 2,3***	82,8 ± 5,2
	0,52	34,5 ± 2,4	71,7 ± 6,9	- . . . -	- . . . -
	0,52	43,6 ± 2,0	76,1 ± 5,3	66,9 ± 2,4***	93,9 ± 6,1
	0,45	48,0 ± 2,0	91,6 ± 5,1	- . . . -	- . . . -
	0,51	32,0 ± 1,8	94,0 ± 6,6	41,9 ± 1,8**	74,6 ± 7,0
Média e desvio padrão			80,8 ± 9,5		82,0 ± 8,7
Valor certificado para o ^{210}Pb (intervalo de confiança)			73 (66 - 75)		73 (66 - 75)
Data de referência: 01/01/1988					

* Valores corrigidos para a data de referência, ** Agitação manual periódica.

*** Agitação mecânica constante.

A Tabela 3.6 mostra os resultados obtidos na análise de alga marinha por meio do método desenvolvido para a determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po , com as duas etapas de deposição na prata.

O rendimento de recuperação para o polônio nas duas deposições variou de 32% a 48%, sob agitação manual periódica, e de 63% a 67%, sob agitação mecânica constante. A atividade obtida na primeira deposição foi de 80,8 Bq.kg⁻¹, com uma precisão de 12%. Este valor é concordante com o obtido na segunda deposição, que foi de 82,0 Bq.kg⁻¹, com uma precisão de 11%, mostrando que o ^{210}Pb e o ^{210}Po estão em equilíbrio radioativo.

3.2.2 - Análise de ^{210}Pb em Amostras Ambientais

Após o estabelecimento método de análise e aplicação em diferentes materiais de referência, foram realizadas várias determinações de ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras de peixes da costa brasileira e sedimentos marinho da Antártica.

3.2.2.1 - Peixes Marinhos

Algumas espécies de peixes do litoral brasileiro foram analisadas conforme metodologia de análise apresentada no item 2.6.1, com o objetivo de estimar a concentração de ^{210}Po .

Os dados obtidos na Tabela 3.7 mostram que o rendimento de recuperação para o polônio variou de 46 a 75%. As atividades obtidas para o ^{210}Po em amostras de peixes do Brasil variaram de 0,5 a 5,3 Bq.kg^{-1} e correspondem a média de três determinações para cada amostra.

Tabela 3.7- Atividade de ^{210}Po em Peixes do Litoral Norte do Estado de São Paulo (Data de Coleta: jul./94).

Peixe	Massa (g)	Rendimento de Recuperação (%)*	Atividade Obtida (Bq.kg^{-1})**
Pescada (<i>Cynoscion</i> sp)	23,71	47,7	$3,1 \pm 0,2$
Pescada (<i>Cynoscion</i> sp)	19,49	48,5	$1,4 \pm 0,1$
Bagre (<i>Bagre</i> sp)	19,93	74,5	$3,9 \pm 0,2$
Sardinha (<i>Sardinella brasiliensis</i>)	23,27	58,7	$2,6 \pm 0,2$
Xaréu (<i>Caranx hippos</i>)	12,52	61,3	$5,3 \pm 0,3$
Canhanha (<i>Archosargus rhomboidalis</i>)	19,32	63,3	$0,51 \pm 0,03$
Maria Luiza (<i>Paralichthys brasiliensis</i>)	21,67	46,1	$2,3 \pm 0,1$

* = agitação manual periódica, ** = peso úmido.

3.2.2.2 - Sedimento Marinho

As amostras de sedimento marinho provenientes da Antártica também foram analisadas conforme a metodologia apresentada no ítem 2.6.1. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 3.8.

Os resultados mostram que o rendimento de recuperação do polônio variou de 60 a 100%. A atividade de ^{210}Po obtida nos sedimentos da Antártica coletado em diferentes pontos variou de 8 a 11 Bq.kg^{-1} , enquanto a Pta. Furmanczyk apresentou valores mais altos de 40,6 e 60,1 Bq.kg^{-1} . A precisão do método foi de 1 a 6%, para as Ptas. Plaza e Thomas, respectivamente; e 19% para a Pta. Ullman.

Em todas as amostras analisadas de sedimentos da Antártica considerou-se a atividade do ^{210}Pb em equilíbrio radioativo com a do ^{210}Po , porque o tempo transcorrido entre a data de coleta e a análise destes materiais foi suficiente para o estabelecimento deste equilíbrio.

Tabela 3.8 - Atividades de ^{210}Pb e ^{210}Po em Sedimento Marinho da Antártica (Data de Coleta: dez./92 a jan./93).

Local	massa (g)	Rendimento de Recuperação (%)*	$^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Po}$ (Bq.kg ⁻¹)
Pta. Thomas	5,23	68,1 ± 2,5	7,7 ± 0,5
	5,13	70,2 ± 2,5	8,0 ± 0,5
	5,23	74,8 ± 2,7	8,5 ± 0,5
	5,19	71,1 ± 2,5	8,7 ± 0,7
Média e desvio padrão			8,2 ± 0,5
Pta. Ullman	5,11	61,5 ± 2,4	10,2 ± 0,6
	5,14	71,9 ± 2,6	7,8 ± 0,5
	5,06	69,2 ± 2,5	11,5 ± 0,6
Média e desvio padrão			9,8 ± 1,9
Pta. Plaza	5,00	59,4 ± 2,2	8,1 ± 0,4
	5,00	65,7 ± 2,3	8,0 ± 0,5
	5,32	98,2 ± 2,9	8,0 ± 0,4
Média e desvio padrão			8,0 ± 0,1
Pta. Furmanczyk	5,22	65,9 ± 2,3	60,1 ± 2,3
	5,22	100,0 ± 3,1	40,6 ± 1,3

* Agitação mecânica constante.

3.3 - Limite Inferior de Detecção (LID)

Os valores de LID foram calculados conforme indicado no ítem 2.7. Os resultados estão expressos nas Tabelas 3.9 e 3.10.

Tabela 3.9 - Limite Inferior de Detecção para o ^{210}Pb via ^{210}Bi .

AMOSTRA	LID
Filtro de ar (IAEA-083)	$0,44 \pm 0,05 \text{ Bq.filtro}^{-1}$
Sedimento marinho (IAEA-300)	$41,8 \pm 4,4 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Alga marinha (IAEA-308)	$11,4 \pm 1,2 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Sedimento marinho (Antártica)	$6,3 \pm 0,7 \text{ Bq.kg}^{-1}$

Tabela 3.10 - Limite inferior de detecção para o ^{210}Pb via ^{210}Po .

AMOSTRA	LID
Filtro de ar (IAEA-083)	$3,6 \pm 1,2 \text{ mBq.filtro}^{-1}$
Sedimento marinho (IAEA-300)	$1,6 \pm 0,1 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Planta marinha (IAEA-307)	$0,39 \pm 0,01 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Alga marinha (IAEA-308)	$0,90 \pm 0,03 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Peixe (São Paulo)	$22,7 \pm 0,7 \text{ mBq.kg}^{-1}$
Sedimento marinho (Antártica)	$87,9 \pm 2,8 \text{ mBq.kg}^{-1}$

3.4 - Dose de Radiação Natural na População Humana Proveniente do ^{210}Po , pelo Consumo de Peixes Marinhos

A Dose Anual Equivalente proveniente do ^{210}Po pelo consumo de peixes marinhos foi calculada após a obtenção dos valores de concentração deste radionuclídeo em peixes, por meio da Equação 3.1 (IAEA, 1989).

$$D_{Po\text{peixe}} = C_{Po} \times DCF \times A_p \quad (\text{Equação 3.1})$$

Em que:

D_{Po} = Dose Anual Equivalente (Sv.a^{-1});

C_{Po} = Concentração de ^{210}Po nos peixes (Bq.kg^{-1});

DCF = Fator de conversão de dose por ingestão.

A_p = Taxa de consumo anual de peixes no Estado de São Paulo.

O fator de conversão de dose (DCF) por ingestão de ^{210}Po recomendado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1989) é de $5,3 \cdot 10^{-7} \text{ Sv.Bq}^{-1}$ para adultos e a taxa de consumo anual de peixes por pessoa (A_p) no Estado de São Paulo é de $5,8 \text{ kg.a}^{-1}$ (IBGE, 1990) Os valores obtidos estão expressos na Tabela 3.11.

Os dados da Tabela 3.11 mostram que a dose anual equivalente proveniente do ^{210}Po pelo consumo de peixes marinhos no Estado de São Paulo variou de 1,5 a $16,3 \mu\text{Sv.a}^{-1}$ nas espécies analisadas.

Tabela 3.11 - Estimativa da Dose Anual Equivalente Proveniente do ^{210}Po pelo Consumo de Peixes Marinhos, no Estado de São Paulo.

Peixe	Concentração de ^{210}Po (Bq.kg^{-1})	Dose anual equivalente ($\mu\text{Sv.a}^{-1}$)
Pescada (<i>Cynoscion</i> sp)	$3,1 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,6$
Pescada (<i>Cynoscion</i> sp)	$1,4 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,3$
Bagre (<i>Bagre</i> sp)	$3,9 \pm 0,2$	$12,0 \pm 0,6$
Sardinha (<i>S. brasiliensis</i>)	$2,6 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,6$
Xaréu (<i>Caranx hippos</i>)	$5,3 \pm 0,3$	$16,3 \pm 0,9$
Canhanha (<i>A. rhomboidalis</i>)	$0,51 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,1$
Maria Luiza (<i>P. brasiliensis</i>)	$2,3 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,3$

4- DISCUSSÕES E CONCLUSÃO

O desenvolvimento dos métodos de análise de ^{210}Pb e ^{210}Po apresentou dificuldades inerentes aos processos radioquímicos quando se trabalha com radionuclídeos em baixas concentrações, tais como a grande quantidade de amostra a ser processada, perda do radionuclídeo por volatilização, eficiência dos equipamentos de contagem, como também problemas típicos das etapas de lixiviação e pré-concentração das amostras.

No método de análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi , pelo fato do detetor beta não discriminar energia, existe a necessidade da eliminação, tanto de radionuclídeos emissores beta, gama e alfa, que interferem nas contagens, como de elementos com as mesmas características químicas do chumbo, que ocasionam um aumento em seu rendimento gravimétrico e impedem a obtenção de um precipitado uniforme para a contagem beta, acarretando problemas de auto-absorção.

Para a purificação de ^{210}Pb , vários autores utilizam-se de agentes complexantes para favorecer a separação deste radionuclídeo dos elementos interferentes. Entretanto, a utilização destas substâncias requer um estudo pormenorizado sobre o comportamento destes complexos em solução e das condições do meio para a formação de complexos.

O método via ^{210}Bi desenvolvido e apresentado neste trabalho não utiliza agentes complexantes para a eliminação dos elementos interferentes. A purificação do chumbo foi realizada por meio de sucessivas etapas de precipitação e dissolução até a obtenção de um precipitado de sulfato de chumbo praticamente isento de interferentes.

O método de análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi após a obtenção do último precipitado de sulfato de chumbo, requer um tempo de cerca de 18 dias para o crescimento do bismuto-210. Neste prazo cerca de 90 % do equilíbrio radioativo pai-filho é atingido. Este tempo também é conveniente para o decaimento da fração de ^{210}Bi (cerca de 10%) que é arrastada juntamente com o precipitado de sulfato de chumbo, evitando a sua interferência na análise.

Os resultados obtidos na aplicação do método de determinação de ^{210}Pb via ^{210}Bi mostraram-se exatos e com uma precisão satisfatória. A precisão do método foi de 11% para o sedimento marinho (atividade de 360 Bq.kg^{-1}) e o filtro de ar (151 Bq.kg^{-1}), e 20% para a alga marinha, com atividade em torno de 70 Bq.kg^{-1} .

Embora o filtro de ar apresente uma baixa atividade (150 Bq.kg^{-1}), a precisão da análise para essa matriz foi melhor que para as algas, porque não tem a mesma complexidade química apresentada por essas, no que refere à dissolução das amostras.

No método de determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po , dos problemas citados anteriormente, o mais crítico é a perda do polônio por volatilização, que é contornado pela utilização de traçador radioativo, que permite a determinação do rendimento de recuperação do polônio na análise, além do controle da temperatura durante toda a etapa de lixiviação, que não deve ser superior a 90° C .

Neste método praticamente não ocorre interferência de outros elementos, pois a deposição do polônio na prata é seletiva e a adição do ácido ascórbico evitou a deposição de ferro na prata.

Procurou-se otimizar o método de análise durante a deposição espontânea do polônio na prata sendo estudados a influência dos fatores temperatura, tempo de

deposição e agitação durante a deposição. Constatou-se que a agitação da solução é um dos fatores mais importantes, melhorando sensivelmente o rendimento de recuperação do polônio, pois sem agitação o rendimento de recuperação foi de 34% e aumenta para 75% com agitação mecânica constante. A temperatura deve ser mantida em torno de 90 °C e a deposição deve ser realizada durante 6 a 8 horas.

Para a análise de ^{210}Pb na segunda deposição do polônio na prata, foi necessário eliminar o polônio residual da primeira deposição, com o emprego da resina Dowex AG 1-X 8. Esta purificação é necessária, pois a determinação da atividade do ^{210}Pb é obtida por meio do crescimento do ^{210}Po na solução. Após 120 dias de espera para o equilíbrio radioativo, cerca de 55% do equilíbrio $^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Po}$ é atingido.

Após o desenvolvimento do método de análise de ^{210}Pb via ^{210}Po verificou-se, por meio do estudo dos coeficientes de distribuição do chumbo, bismuto e polônio em resina Dowex 1 - HCl (KRAUS e col., 1954), que a etapa de troca de meio clorídrico para nítrico antes da eluição em resina de troca aniônica (Dowex AG 1-X 8) poderia ser eliminada. Análises posteriores serão realizadas para verificar a viabilidade desta modificação no método via ^{210}Po .

As etapas radioquímicas desenvolvidas para a análise de ^{210}Pb via ^{210}Po e aplicadas em diferentes materiais de referência mostraram dados concordantes com os valores certificados, indicando tratar-se de um método exato, com uma precisão em torno de 10% para todas as matrizes.

Deve-se ressaltar que o sistema de deposição espontânea do polônio é composto de frascos de polietileno descartáveis, que barateiam o método de análise e evita a necessidade de descontaminação do sistema após cada experimento, como é realizado nos métodos tradicionais.

Pode-se verificar que a precisão do método de análise para ^{210}Pb via ^{210}Po é melhor que via ^{210}Bi . No primeiro caso, a precisão variou de 9 a 12%, dependendo da matriz e do teor de ^{210}Pb , enquanto que para o segundo caso variou de 11 a 21%.

Uma análise comparativa entre os dois métodos desenvolvidos para o ^{210}Pb mostra que o método via ^{210}Bi apresenta maior rapidez para a obtenção dos resultados, enquanto, o método via ^{210}Po apresenta melhor precisão e permite a determinação dos dois radionuclídeos.

Os valores de LID obtidos para as diferentes matrizes pelo método de determinação de ^{210}Pb via ^{210}Po foram menores que o método via ^{210}Bi , entretanto, ambos apresentam um baixo limite inferior de detecção, sendo, portanto, apropriados para análises de ^{210}Pb e ^{210}Po em amostras ambientais.

Os teores de ^{210}Po obtidos em peixes do litoral norte do Estado de São Paulo variaram de 0,5 a 5,3 Bq.kg^{-1} . A comparação destes valores com outras regiões do mundo mostram que os dados aqui apresentados são concordantes com os valores da literatura e servem como referência para o litoral brasileiro.

NARAYANA e col. (1995) obtiveram valores de ^{210}Po em músculo de peixes da Costa Karnataka, Índia, variando de 1,8 a 5,1 Bq.kg^{-1} . CARVALHO (1988) estimou a concentração de ^{210}Po em diferentes espécies de peixes do litoral de Portugal e Ilha da Madeira, obtendo valores entre 0,08 a 21 Bq.kg^{-1} . YAMAMOTO e col. (1994), determinaram a concentração de ^{210}Po e ^{210}Pb em peixes coletados no Mar do Japão, encontrando para esses radionuclídeos, os níveis de 0,6 a 26 Bq.kg^{-1} e de 0,04 a 0,54 Bq.kg^{-1} , respectivamente.

A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), por meio do Projeto MARDOS (1994), publicou um relatório contendo a concentração de ^{210}Po em peixes de vários oceanos. Os valores variaram de 0,1 a 5,8 Bq.kg^{-1} , podendo-se considerar um valor médio global de 2,4 Bq.kg^{-1} em peixes.

Neste trabalho, as concentrações de ^{210}Pb e ^{210}Po para os sedimentos marinhos da Antártica foram em média de 10 Bq.kg^{-1} . Os resultados obtidos, para o sedimento da Pta Ullman (Antártica) mostram que as atividades tanto para o método de análise de ^{210}Pb via ^{210}Bi como para o método via ^{210}Po foram concordantes (9,3 Bq.kg^{-1} e 9,8 Bq.kg^{-1} , respectivamente). Demonstrando que ^{210}Pb e ^{210}Po estão em equilíbrio radioativo nesta matriz.

A Pta. Furmanczyk apresentou valores de 40 e 60 Bq.kg^{-1} . Este elevado teor de radionuclídeo observado na Pta. Furmanczyk, pode estar relacionado a uma diferente composição deste sedimento, em relação aos outros sedimentos analisados.

CARVALHO (1995) ao analisar ^{210}Pb em sedimentos do estuário de Tagus observou que os níveis deste radionuclídeo variaram de 4 a 642 Bq.kg^{-1} . Esta flutuação estava relacionada à composição dos sedimentos. Foi verificado que sedimentos com grande porcentagem de areia apresentam menor quantidade deste radionuclídeo.

McDONALD e col. (1991) analisando sedimentos de vários locais da costa do Reino Unido obtiveram valores para o ^{210}Pb de 2 a 34 Bq.kg^{-1} e para o ^{210}Po de 1 a 57 Bq.kg^{-1} . OTHMAN e col. (1994) observaram valores de ^{210}Po em sedimentos do Litoral da Síria entre 18 e 21 Bq.kg^{-1} . KÖSTER e col. (1993) observaram uma grande variação nos teores de ^{210}Po em sedimentos do Estuário de Westerscheldt (Holanda) de 6 a 400 Bq.kg^{-1} , sendo que os valores mais altos foram obtidos em pontos de coleta próximos a efluentes de usinas de fertilizantes.

Neste trabalho, os valores da Dose Equivalente Efetiva Anual proveniente do ^{210}Po pelo consumo de peixes variaram de 1,5 a 16,3 $\mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$.

NARAYANA e col. (1995) estimaram a dose de ^{210}Po pelo consumo de peixes marinhos pela população da Costa de Karnataka (Índia), obtendo o valor médio de 50,3 $\mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$, para um consumo anual de 36,5 kg de peixe, que é cerca de 6 vezes maior que o consumido pela população brasileira.

A Agência Internacional de Energia Atômica (1994) por meio do projeto MARDOS estimou uma dose média de ^{210}Po pelo consumo de peixes para a população mundial de 6 $\mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$, valor este concordante com os obtidos neste trabalho. A Agência recomenda o monitoramento do ^{210}Po e a avaliação da dose pela ingestão de produtos marinhos, ressaltando que a contribuição dos radionuclídeos antropogênicos nestes alimentos é insignificante quando comparadas com o polônio. A dose proveniente do ^{137}Cs pelo consumo de peixes marinhos é menor que 1% da dose devido ao ^{210}Po .

Com o conjunto de dados apresentados neste trabalho, pode-se verificar que os métodos para ^{210}Pb e ^{210}Po podem ser aplicados rotineiramente na análise desses radionuclídeos em amostras ambientais, tratando-se de métodos exatos e com precisão satisfatória. O estabelecimento desses métodos possibilita a nossa atuação em novos campos de pesquisas, propiciando trabalhos em conjunto com outros Institutos.

A análise de ^{210}Pb e seus descendentes ^{210}Bi e ^{210}Po tem aplicações em oceanografia para a datação de sedimentos e estudos de taxas de sedimentação; em processos atmosféricos para estimar o tempo de residência dos aerossóis na atmosfera; na avaliação do impacto ambiental causado pela liberação desses radionuclídeos tóxicos pelas indústrias de fertilizantes de fosfato e minas de

extração de minérios de urânio; como também em estudos de nutrição para avaliar o teor e a dose proveniente desses radionuclídeos pela ingestão de alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - AMARAL, E.C.S.; CARVALHO, Z.L.; GODOY, J.M. Transfer of ^{226}Ra and ^{210}Pb to forage and milk in a Brazilian high natural radioactivity region. **Radiat. Prot. Dosimetry**, v. 24, n. 1/4, p. 119-121, 1988.
- 02 - ANAND, S. J. S.; RANGARAJAN, C. Studies on the activity ratios of polonium-210 to lead-210 their dry-deposition velocities at Bombay in India. **J. Environ. Radioactivity**, v. 11, p. 235-250, 1990.
- 03 - BENNINGER, L.R. ^{210}Pb balance in Long Island found. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 42, p. 1165-1174, 1978.
- 04 - BERGERIOUX, C.; RAPIN, F.; HAERDI, W. Lead-210 geochronology in marine and lacustrine sediments using high resolution low energy photon spectrometry. **Radiochem. Radioanal. Letters**, v. 45, n. 4, p. 241-250. 1980.
- 05 - BLAIS, J.S.; MARSHALL, W.D. Determination of lead-210 in admixture with bismuth-210 and polonium-210 in quenched samples by liquid scintillation counting. **Anal. Chem.**, v. 60, p. 1851-1855. 1988.
- 06 - BLANCHARD, R.L. Rapid determination of Lead-210 and Polonium-210 in environmental samples by deposition on nickel. **Anal. Chem.**, v. 38, n. 2, p. 189-192, 1966.
- 07 - BRAND, T.; SHIMMIELD, G. The use of ^{210}Pb as an indicator of biological processes affecting the flux and sediment geochemistry of organic carbon in the NE Atlantic. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON

RADIONUCLIDES IN THE STUDY OF MARINE PROCESSES, sept. 10-13, 1991. Norwich (United Kingdom), p. 222-233.

- 08 - CARPENTER, R.; BENNETT, J.T.; PETERSON, M.L. ^{210}Pb activities in and fluxes to sediments of the Washington continental slope and shelf. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 45, p. 1155-1172, 1981.
- 09 - CARVALHO, F. P. ^{210}Po in marine organisms: a wide range of natural radiation dose domains. **Radiat. Prot. Dosimetry**, v. 24 n. 1/4, p. 113-117, 1988.
- 10 - CARVALHO, F. P. ^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. **Sci. Total Environ.**, v. 159, p. 201-214, 1995.
- 11 - CASELLA, V.R.; BISHOP, C.T.; GLOSBY, A.A.; PHILLIPS, C.A. Anion exchange method for the sequential determination of uranium, thorium and lead-210 in coal and coal ash. **Nucl. Meth. Environ. Sci. Sec.**, v. 62, n. 1-2, p. 257-266, 1981.
- 12 - CHANTON, J.P.; MARTENS, C.S.; KIPPHUT, G.W. Lead-210 sediment geochronology in a changing coastal environment. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 47, p. 1791-1804, 1983.
- 13 - CHERRY, R.D.; HEYRAUD, M. HIGGO, J.J. Polonium-210: its relative enrichment in the hepatopancreas of marine invertebrates. **Mar. Ecol. Progress Series**, v. 13, p. 229-236, 1983.
- 14 - COHEN, N.; KNEIP, T.J. A method for the analysis of ^{210}Pb in the urine of uranium miners. **Health Phys.**, v. 17, p. 125-130, 1969.

- 15 - COHEN, N.; JAAKKOLA, T; WRENN, M.E. Lead-210 concentrations in the bone, blood and excreta of a former uranium miner. **Health Phys.**, v. 24, p. 601-609, 1973.
- 16 - COLANGELO, C.H.; HUGUET, M.R.; PALACIOS, M.A.; OLIVEIRA, A.A. Levels of ^{210}Po in some beverages and in tobacco. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.**, v. 116, n. 3, p. 195-202, 1992.
- 17 - CUTSHALL, N.H.; LARSEN, I.L.; OLSEN, C.R. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self absorption corrections. **Nucl. Instr. Methods**, v. 206, p. 309-312, 1983.
- 18 - DAOUSHY, F.E.; GARCIA-TENORIO, R. ^{210}Pb (^{210}Po) Speciation of aquatic deposits: refinement and utility. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 138, n. 1, p. 5-15, 1990.
- 19 - EAKINS, J. D.; MORRISON, R. T. A new procedure for the determination of Lead-210 in lake and marine sediments. **J. Appl. Radiat. Isot.**, v. 29 p. 531-536, 1978.
- 20 - FLEER, A.P.; BACON, M.P. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in seawater and marine particulate matter. **Nucl. Inst. Methods, Phys. Res.**, v. 223, p. 243-249, 1984.
- 21 - FLYNN, W.W. The determination of low levels of Polonium-210 in environmental materials. **Anal. Chim. Acta**, v. 43, p. 221-227, 1968.
- 22 - FRANCIS, C. W.; CHESTER, G; HASKIN, L. A. Determination of ^{210}Pb mean residence time in the atmosphere. **Environ. Sci. Technol.**, v. 4, p. 586-589, 1970.

- 23 - GODOY, J.M.; MENDONÇA, A.H.; SACHETT, I.A. Determinação de Pb-210 e U-238 em amostra ambientais por medida direta usando espectrometria gama de baixa energia. **IRD-CNEN-NT-005/85**. 1985.
- 24 - GÖKMEN, A.; YILDIZ, M.; ERTEN, H.N.; YEMENICIOGLU, S.; ERGIN, M.24. Radiochronology of Marmara Sea Sediments by Natural ^{210}Pb and a Uniform Mixing Model. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF ISOTOPE TECHNIQUES IN STUDYING PAST AND CURRENT ENVIRONMENTAL CHANGES IN THE HYDROSPHERE AND ATMOSPHERE, apr. 19-23, 1993, Vienna (Austria), **Proceedings Series**, p. 505-507 (IAEA -SM-329/9P).
- 25 - HAMILTON, T.F.; SMITH, J.D. Improved alpha energy resolution for the determination of polonium isotopes by alpha spectrometry. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 37, n. 7, p. 628-630, 1986.
- 26 - HARADA, K.; BURNETT, W.C.; LAROCK, P.A. Polonium in Florida groundwater and its possible relationship to the sulphur cycle and bacteria. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 53, p. 143-150, 1989.
- 27 - HATAYE, I.; SUGANUMA, H.; SHIMIZU, I. Mutual separation of ^{210}Po , ^{210}Bi and ^{210}Pb with solvent extraction using copper dithizonate- CCl_4 and dithizone- CCl_4 solutions. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 148, n. 1, p. 101-105, 1991.
- 28 - HENSHEN, D. L.; KEITCH, P. A.; JAMES P. R. Lead-210, Polonium-210, and vehicle exhaust pollution. **Lancet**, v. 345, p. 324-325, 1995.
- 29 - HOLTZMAN, R. B. Normal dietary levels of Ra-226 and Ra-228 and Pb-210 and Po-210 for man. In **Natural Radiation Environment III. Proc. Int.**

Conf. Vol. 1, DOE Symposium Series, T. F. Gesell and W. M. Lowder (Eds.) Report CONF-780422, p. 755-782, NTIS, 1980.

- 30 - HOLTZMAN, R.B. The determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in biological and environmental materials. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 115, n. 1, p. 59-70, 1987.
- 31 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) **The application of the principles for limiting releases of radioactive effluents in the case of the mining and milling of radioactive ores.** (IAEA-SS-90, 1 of 1), Viena, 1989.
- 32 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) **Sources of radioactivity in the marine environment and their relative contributions to overall dose assessment from marine radioactivity (MARDOS).** (IAEA-MEL-R2/94), IAEA, Viena, 1994.
- 33 - JAWOROWSKI, Z. Radioactive lead in the environment and in the human body. **At. Energy Rev.** v. 7, p. 3-45, 1969.
- 34 - JOSHI, L.U.; KU, T.L. Measurements of ^{210}Pb from a sediment core off the coast of California. **J. Radioanal. Chem.**, v. 52, n. 2, p. 329-334, 1979.
- 35 - JOSHI, S.R.; DURHAM, R.W. Determination of Pb-210, Ra-226 and Cs-137 in sediments. **Chem. Geol.**, v. 18, p. 155, 1976.
- 36 - JOSHI, S.R.; FOX, M.E. The ^{210}Pb and ^{137}Cs profiles in sediment cores from Bay of Quinte, Lake Ontario. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 90, n. 1, p. 207-215. 1985.

- 37 - JOSHI, S.R.; SHUKLA, B.S.; McNEELY, R. The calculation of lead-210 dates for McKay Lake Sediments. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 125, n. 2, p. 341-349, 1988.
- 38 - JUZNIC, K.; KOBAL, I. Radiochemical determination of Po-210 and Pb-210 in water. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 102, n. 2, p. 493-498, 1986.
- 39 - JUZNIC, K.; KOPONEN, M.H. Transfer of Pb-210 and Po-210 to the environment during mining and processing of uranium ores. **J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.**, v. 135, n. 4, p. 293-298, 1989.
- 40 - KADRO, D. Excess ^{210}Po and nutrient recycling within the California Coastal transition zone. **J. Geophys. Res.**, v. 98, n. C1, p. 857-864, 1993.
- 41 - KOIDE, M.; SOUTAR, A. GOLDBERG, E.D. Marine geochronology with ^{210}Pb . **Earth Pl. Sci. Lett.**, v. 14, p. 442-446, 1972.
- 42 - KOIDE, M.; BRULAND, K.W.; GOLDBERG, E.D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 37, p. 1171-1187, 1973.
- 43 - KÖSTER, H. N.; GUEGUENIAT, P.; DUURMA; GALVÃO, J. P. **Behaviour of Polonium-210 and Lead-210 in European marine environments. Application of bioindicators.** (EUR-14927), p. 347-358, 1993.
- 44 - KRAUS, K. A.; NELSON, F.; SMITH, W. G. Anion-exchange studies IX. Adsorbability of a number of metals in hydrochloric acid solutions. **J. Phys. Chem.**, v. 58, p. 11, 1953.

- 45 - LANDINSKAYA, L. A.; PARFENOV, Y. D.; POPOV, D. K.; FEDOROVA, V. ^{210}Pb and ^{210}Po content in air, water, foodstuffs, and the human body. **Arch. Environ. Health**, v. 27, 254-258, 1973.
- 46 - LIMA, F. Calculation of amount of tracer carried with precipitates of its radioactive parent. **Anal. Chem.**, v. 25, n. 12, 1924-1925, 1953.
- 47 - McDONALD, P.; COOK, G. T.; BAXTER, M. S. Natural and artificial radioactivity in coastal regions of UK. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIONUCLIDES IN THE STUDY OF MARINE PROCESSES, sep. 10-13, 1991, Norwich (United Kingdom), p. 329-339.
- 48 - MOMOSHIMA, N.; TAKASHIMA, Y.; KOIDE, M.; IMAIZUMI, Y.; HARADA, T. Simultaneous determination of ^{210}Bi and ^{210}Po on pine needles by solvent extraction and liquid scintillation counting. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 177, n. 2, p. 219-228, 1994.
- 49 - MOREIRA, S. R. D. **Determinação de ^{210}Pb em águas minerais da cidade de Águas da Prata.** São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 50 - NAKANISHI, T.; SATOH, M.; TAKEI, M.; ISHIKAWA, A.; MURATA, M.; DIRYO, M. HIGUCHI, S. Successive determinations of Pb-210, Po-210, Ra-226, Ra-228 and selected actinides in seawater and Sea sediment. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 138, n. 2, p. 321-330, 1990.
- 51 - NARAYANA, Y.; RADHAKRISHNA, A. P.; SOMASHEKARAPPA, H. M.; KARUNAKARA, N.; BALAKRISHNA, K. M.; SIDDAPPA, K. Distribution of some natural and artificial radionuclides in the environment of coastal Karnataka of south India. **J. Environ. Radioactivity**, v. 28, n. 2, p. 113-139, 1995.

- 52 - NEVISSI, A. E. Measurement of Lead-210, Bismuth-210, and Polonium-210 in environmental samples. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 148, n. 1, p. 121-131, 1991.
- 53 - OTHMAN, I.; YASSINE, T.; BHAT, I. S. The measurement of some radionuclides in the marine coastal environment of Syria. **Sci. Total Environ.**, v. 153, p. 57-60, 1994.
- 54 - PACER, R.A. The role of Cherenkov and liquid scintillation counting in evaluating the anion-exchange separation of ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po . **J. Radioanal. Chem.**, v. 77, n. 1, p. 19-28, 1983.
- 55 - PAPASTEFANOU, C.; BONDIETTI, E. A. Mean residence times of atmospheric aerosols in the boundary layer as determined from $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ activity ratios. **J. Aerosol Sci.**, v. 22, n. 7, p. 927-931, 1991.
- 56 - PARFENOV, Y.D. Polonium-210 in the environment and in the human organism. **At. Energy Rev.**, v. 12, p. 75-143, 1974.
- 57 - SABINO, C.V.S.; KASTNER, S.M.; AMARAL, A.M. Determinação simultânea de Ra-226, Ra-228 e Pb-210 usando a técnica de coprecipitações sucessivas. In: - 3°. CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR. 1990, **Anais**, Rio de Janeiro, p. 28-33.
- 58 - SAKANQUE, M.; YAMAMOTO, M.; KOMURA, K. Determination of environmental actinide nuclides and ^{210}Pb (^{210}Po) by low - energy photon spectrometry with alpha-spectrometry. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 115, n. 1, p. 71-82, 1987.
- 59 - SARIN, M.M.; BHUSHAN, R.; RENGARAJAN, R.; YADAV, D.N. Simultaneous determination of ^{238}U series nuclides in waters of Arabian Sea and Bay of Bengal. **Indian J. Mar. Sci.**, v. 21, 121-127, 1992.

- 60 - SCHELL, W. R. Concentrations physico-chemical states and mean residence times of ^{210}Pb and ^{210}Po in marine and estuarine waters. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 41, p. 1019-1031, 1977.
- 61 - SCHERY, S.D. Determination of lead-210 in environmental samples by gamma spectrometry with high-purity germanium detectors. **Anal. Chem.**, v. 52, p. 1957-1958, 1980.
- 62 - SMITH, J.N. e WALTON, A. Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay Fjord using the Pb-210 dating method. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 44, p. 225-240, 1980.
- 63 - SMITH, J.N; BEWERS, J.M. Radionuclides in the marine environment - uses and concerns. **Canad. Chem. New**, October, p. 23-25, 1993.
- 64 - SMITH, J.D.; HAMILTON, T.F. Improved technique for recovery and measurement of Polonium-210 from environmental materials. **Anal. Chim. Acta**, v. 160, p. 69-77, 1984.
- 65 - SMITH, J.D.; TOWLER, P.H. Polonium-210 in cartilaginous fishes (chondrichthyes) from South-eastern Australian waters. **Aust. J. Mar. Freshwater Res.**, v. 44, p. 727-733, 1993.
- 66 - SUBRAMANIAN, V.; SITASAWARD, R.; JOSHI, L.U. Rate of sedimentation in the Yamuna River around Delhi using the ^{226}Ra - ^{210}Pb method. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 90, n. 2, p. 271-276, 1985.
- 67 - TAKIZAWA, Y.; ZHAO, L.; YAMAMOTO, M.; ABE, T.; UENO, K. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in human tissues of Japanese. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 138, n. 1, p. 145-152, 1990.

- 68 - TAKIZAWA, Y.; ZHANG, L.; ZHAO, L. ^{210}Pb and ^{210}Po in tobacco - with a special focus on estimating the dose of ^{210}Po to man. In.: **FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE: LOW-LEVEL MEASUREMENTS OF ACTINIDES AND LONG-LIVED RADIONUCLIDES IN BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SAMPLES**, oct. 15-20, 1992, Rio de Janeiro, p. 46.
- 69 - UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) **Sources and Effects of Ionizing Radiation** United Nations Report, New York, USA, 1982.
- 70 - UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) **Sources, Effects and Risk of Ionizing Radiation** (United Nations Report, New York, USA, 1988.
- 71 - UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (USNRC) **Radiological effluent and environmental monitoring at uranium mills.** April. (REGULATORY GUIDE 4.14), 1980
- 72 - WAI, C.M.; LO, J.M. Extraction and separation of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po by diethyldithiocarbamate. **Radiochem. Radioanal. Letters**, v. 50, n. 5, p. 293-298, 1982.
- 73 - WILSON, W.E. Absolute activity determinations on large volume geological samples independent of self-absorption effects. **Nucl. Instr. Methods**, v. 169, p. 577, 1980.
- 74 - WATSON, A.P. Polonium-210 and Lead-210 in food and tobacco products: transfer parameters and normal exposure and dose. **Nucl. Saf.**, v. 26, n. 2, p. 179-191, 1985.

- 75 - YAMAMOTO, M.; YAMAUCHI, Y.; KAWAMURA, H.; KOMURA, K.; UENO, K. Measurements of Pb-210 and Po-210 in Japanese human hair. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 157, n. 1, p. 37-45, 1992.
- 76 - YAMAMOTO, M.; ABE, T.; KUWABARA, J.; KOMURA, K.; UENO, K.; TAKIZAWA, Y. Polonium-210 and Lead-210 in marine organisms: intake level for Japanese. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 178, n. 1, p. 81-90, 1994.
- 77 - YU, K.N.; GUAN Z.J.; STOKES, M.J.; YOUNG, E.C.M. A preliminary study on the Radon concentrations in water in Hong Kong and the associated health effects. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 45, n. 7, p. 809-810, 1994.
- 78 - ZASTAWNY, A.; BIALON, J.; SOSINSKI, T. Migration of ^{210}Po in Lead to surface. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 43, n.9, p. 1147-1150, 1992.