

VII ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

08 à 10 de setembro de 1993

Rio de Janeiro - RJ

RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA e IEDA IRMA LAMAS CUNHA

"DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS MARINHAS BRASILEIRAS"

INTRODUÇÃO

NOS ÚLTIMOS ANOS, A CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE POR POLUENTES DECORRENTES DA CRESCENTE ATIVIDADE INDUSTRIAL, TECNOLÓGICA E AGRÍCOLA DO HOMEM, PARTICULARMENTE NOS PAÍSES MAIS DESENVOLVIDOS, TÊM SIDO OBJETO DE GRANDE INTERESSE PÚBLICO E CIENTÍFICO. DENTRE OS DIVERSOS TIPOS DE POLUIÇÃO DESTACA-SE A POLUIÇÃO RADIOATIVA DECORRENTE DOS TESTES COM ARTEFATOS NUCLEARES E ACIDENTES COM REATORES NUCLEARES QUE LIBERAM ELEMENTOS PARA O MEIO AMBIENTE E EM PARTICULAR O AMBIENTE MARINHO.

DO PONTO DE VISTA DE IMPACTO AMBIENTAL, DENTRE OS DIVERSOS RADIONUCLÍDEOS LIBERADOS DESTACAM-SE O CÉSIO-137 (EMISSOR GAMA E O ESTRÔNCIO-90 (EMISSOR BETA), POSSUINDO AS SEGUINTE CARACTERÍSTICAS NUCLEARES, ALTO RENDIMENTO DE FISSÃO, MEIA-VIDA LONGA, 28,5 ANOS PARA O ESTRÔNCIO E 30 ANOS PARA O CÉSIO. O ESTRÔNCIO PELAS SUAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS POSSUI COMPORTAMENTO SEMELHANTE AO CÁLCIO, PORTANTO TENDE A ACOMPANHÁ-LO NOS PROCESSOS BIOLÓGICOS, DEPOSITANDO-SE PARCIALMENTE NOS OSSOS.

OS TESTES COM ARTEFATOS NUCLEARES INTRODUZIRAM ARTIFICIALMENTE RADIONUCLÍDEOS NO AMBIENTE MARINHO, AS ESTIMATIVAS DESTES RADIONUCLÍDEOS NOS OCEANOS SÃO DE $3,7 \cdot 10^2$ PBq PARA O CÉSIO-137 E ESTRÔNCIO-90. AS QUANTIDADES NOS OCEANOS DO HEMISFÉRIO SUL TEM SIDO METADE DAQUELAS NO HEMISFÉRIO NORTE⁽⁰¹⁾.

OS EFLUENTES DOS REATORES E DAS USINAS DE REPROCESSAMENTO CONTRIBUÍRAM PARA O INVENTÁRIO DOS RADIONUCLÍDEOS, DA ORDEM DE 2 TBq E 600 TBq RESPECTIVAMENTE, AS DESCARGAS DESTES

EFLUENTES ALCANÇAM OS OCEANOS ATRAVÉS DA ATMOSFERA, RIOS E EM ALGUNS CASOS SÃO LIBERADOS DIRETAMENTE^(01,02).

OS ACIDENTES COM REATORES NUCLEARES NÃO CONTRIBUÍRAM DE MODO SIGNIFICATIVO PARA O INVENTÁRIO DOS RADIONUCLÍDEOS NO OCEANO NUMA ESCALA GLOBAL, EMBORA QUATRO ACIDENTES MAIORES RESULTARAM NA SEGUINTE LIBERAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NO OCEANO NUMA ESCALA GLOBAL, EMBORA QUATRO ACIDENTES MAIORES, RESULTARAM NA LIBERAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NA ATMOSFERA, WINDSCALE, R.U., 1957, CHELYABINSK, RÚSSIA, 1957, THREE MILE ISLAND, EUA, 1979 E CHERNOBYL, RÚSSIA, 1986, SENDO NESTE ÚLTIMO ESTIMADO 4,7 PBq DE ¹³⁷Cs LIBERADA NO AMBIENTE MARINHO⁽⁰¹⁻⁰³⁾.

OS RADIONUCLÍDEOS NO AMBIENTE MARINHO CONTRIBUEM PARA UMA EXPOSIÇÃO INTERNA OU EXTERNA NO ORGANISMO DO HOMEM, ATRAVÉS DE DIVERSOS CAMINHOS, ENTRE OS DE EXPOSIÇÃO INTERNA ESTÃO OS VÁRIOS TIPOS DE PEIXES E FRUTOS DO MAR CONSUMIDOS, A INALAÇÃO DE PARTÍCULAS TRANSPORTADAS PELO AR E AEROSSÓIS MARINHOS.

ESTE TRABALHO TEM COMO OBJETIVO DESENVOLVER E APLICAR MÉTODOS RADIOQUÍMICOS DE ANÁLISE PARA O ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR E PEIXES DO LITORAL BRASILEIRO, OS VALORES OBTIDOS SERVIRÃO COMO VALORES DE REFERÊNCIA PARA O NOSSO PAÍS E UMA EVENTUAL ALTERAÇÃO NESSES VALORES PODERÁ SER ATRIBUÍDA A UMA CAUSA ESPECÍFICA.

FORAM COLETADAS AMOSTRAS DE PEIXES DE VÁRIOS PONTOS DO LITORAL BRASILEIRO E AMOSTRAS DE ÁGUA DA REGIÃO DE SANTOS, AS CONCENTRAÇÕES DE ESTRÔNCIO-90 EM PEIXES DE DUAS REGIÕES SÃO APRESENTADOS, ENTRETANTO PEIXES DE OUTRAS REGIÕES ESTÃO EM FASE DE ANÁLISES.

MÉTODO RADIOQUÍMICO DE ANÁLISE EM ÁGUA DO MAR

AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR (50 L)

- adição de carregador de estrôncio + 1 ml de Sr-85
- adição de NH_4Cl (10 g/l)
- adição de Na_2CO_3 (17,5 g/l)

Sobrenadante com Mg

SrCO_3 e CaCO_3 (ppt)

eliminação do cálcio adicionando-se ácido sulfúrico à 10% do volume da solução

SrSO_4 (ppt)

Sobr. c/ Ca

- conversão do sulfato a carbonato com a adição de 60 g de Na_2CO_3

SrCO_3 (ppt)

adição de 10 mg de Fe eliminação das terras raras, ítrio e impurezas sólidas com a precipitação do Fe(OH)_3 .

(Tempo Zero)

$\text{Fe(OH)}_3 + \text{K} + \text{Y}$ (ppt)

sobrenadante c/ Sr

- adição de 50 g de Na_2CO_3

SrCO_3 (ppt)

- espera de 14 dias para atingir o equilíbrio radioativo;
- separação do ítrio com hidróxido e precipitação do oxalato de ítrio, sendo este contado em detetor Geiger-Müller de baixa radiação de fundo.

MÉTODO RADIOQUÍMICO DE ANÁLISE EM PEIXES

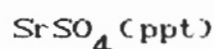
CINZAS DE PEIXE (2 à 4 Kg de peixe)

- adição de carregador de estrôncio (20 mg Sr/g) + 1 ml de de Sr-85
- HNO_3 8M + H_2O_2 lixiviação por 16 hs

RESÍDUO

Sobrenadante c/ Sr

- adição de H_2SO_4 à 10% do _{conc} volume da solução



Sobr. c/ Mg e Ca

- conversão do sulfato a carbonato com a adição de 1 g carbonato de sódio por grama de cinzas.



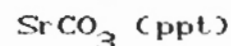
- dissolução com HNO_3 concentrado
- adição de 10 mg de Fe, eliminação das terras raras, ítrio e impurezas sólidas no precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

(Tempo Zero)



sobrenadante c/ Sr

- adição de 2 g de Na_2CO_3 por grama de cinzas.



- espera de 14 dias para atingir o equilíbrio radioativo;
- separação do ítrio com hidróxido e precipitação do oxalato de ítrio, sendo este contado em detetor Geiger-Müller de baixa radiação de fundo.

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ESTRÔNCIO-90

$$\text{ATIVIDADE Sr-90 em Bq} = \frac{\text{cpm}}{60 R_{\text{Sr}} R_{\text{Y}} E_{\text{Y}} I_{\text{Y}} D_{\text{Y}}} \quad (1)$$

cpm = CONTAGEM LÍQUIDA POR MINUTO OBTIDA PARA O PRECIPITADO DE OXALATO DE ÍTRIO;

R_{Sr} = RENDIMENTO DE RECUPERAÇÃO DO CARBONATO DE ESTRÔNCIO, DETERMINADO PELA RECUPERAÇÃO DO ESTRÔNCIO-85

R_{Y} = RENDIMENTO DE RECUPERAÇÃO DO OXALATO DE ÍTRIO, DETERMINADO GRAVIMETRICAMENTE;

E_{Y} = EFICIÊNCIA DE CONTAGEM PARA O ÍTRIO-90, SENDO ESTE DA ORDEM DE 28%;

$$I_{\text{Y}} = (1 - e^{-\lambda t_1})$$

$$D_{\text{Y}} = e^{-\lambda t_2}$$

onde,

λ = constante de decaimento do ítrio-90;

t_1 = tempo de espera para que ^{90}Sr e ^{90}Y entrem em equilíbrio radioativo;

t_2 = tempo de decaimento após a separação do ^{90}Y do ^{90}Sr .

RESULTADOS E CONCLUSÕES

OS RESULTADOS OBTIDOS PARA A RECUPERAÇÃO DO ESTRÔNCIO EM ÁGUA DO MAR E PEIXES FOI SUPERIOR A 65% E 85% RESPECTIVAMENTE, DEMONSTRANDO QUE O MÉTODO POSSUI UM BOM RENDIMENTO DE RECUPERAÇÃO PARA ANÁLISES DE GRANDES QUANTIDADES DE AMOSTRA.

OS RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS MARINHAS COLETADAS DE ALGUNS PONTOS DO LITORAL BRASILEIRO APRESENTADOS NA TABELA 1 MOSTRAM QUE ESTÃO DE ACORDO COM OS VALORES ESTABELECIDOS PARA O HEMISFÉRIO SUL, ESTES QUANDO COMPARADOS COM OS NÍVEIS DE ESTRÔNCIO-90 EM OUTRAS REGIÕES DO MUNDO⁽⁰⁰⁻⁰⁷⁾ (TABELA 2) INDICAM QUE OS VALORES OBTIDOS PARA AS REGIÕES ANALISADAS SÃO DEVIDOS AO FALLOUT E A MOVIMENTOS OCEÂNICOS.

BASEANDO-SE NOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 PARA AS REGIÕES AQUI ESTUDADAS, SERÃO CONCLUÍDAS ANÁLISES DE OUTRAS REGIÕES INICIANDO-SE ENTÃO UM INVENTÁRIO DA CONCENTRAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 PARA ALGUNS PONTOS DO NOSSO LITORAL.

AGRADECIMENTOS AO CNPq E COPESP

TABELA 1 - CONCENTRAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS MARINHAS BRASILEIRAS

LOCAL	REGIÃO	OSSOS			MÚSCULOS			ÁGUA DO MAR	
		Bq/g cinzas	Bq/g Ca	Bq/Xg de peixe fresco	Bq/g de cinzas	Bq/g de Ca	Bq/L	Bq/m ³	
BA	PARANAGUÁ	41 - 9 ⁺	12 - 3 ⁺	17 - 6 ⁺	2,3 - 3,0 ⁺	0,19 - 0,06 ⁺	- 0 -	- 0 -	
BA	RECIFE	22 - 5 ⁺	7 - 2 ⁺	- 0 -	- 0 -	- 0 -	- 0 -	- 0 -	
S	LAT.: 23°58'S LONG.: 45°06'W	- 0 -	- 0 -	- 0 -	- 0 -	- 0 -	1,8 - 0,5 ⁺	1,3 - 0,5 ⁺	

**TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM ÁGUA E PEIXES DO LITORAL
BRASILEIRO COMPARADAS COM ALGUMAS REGIÕES DO MUNDO**

REGIÃO	AMOSTRA	mBq/Kg de peixe fresco (A) Bq/m ³ de água do mar (B)
PARANAGUÁ (BRASIL)	PEIXE	⁺ 17 - 6 (A)
SANTOS (BRASIL)	ÁGUA DO MAR	⁺ 1,8 - 0,5 (B)
HIROSHIMA (JAPÃO)	PEIXE	⁺ 32 - 9 (A)
OSAKA (JAPÃO)	ÁGUA DO MAR	⁺ 3,7 - 0,4 (B)
SELLAFIELD (INGL.)	PEIXE	230 - 320 (A)
MAR Báltico	PEIXE	15 - 61 (A)
MAR AMARELO (CHINA)	ÁGUA DO MAR	⁺ 10 - 4 (B)

REFERÊNCIAS

01. The State of the Marine Environment, GESAMP Report and Studies n^o 39, pp.40-42, 586-593 - IAEA, Vienna, 1989
02. Helgerson, J. - Nuclear Accidents, pp.85-88 - Moffa Press, Inc., New York, 1988.
03. Einsenbud, M. - Environmental Radioactivity, pp.371-373 - Academic Press, Inc., New York, 1987.
04. Radioactivity Survey Data in Japan n^o94 - National Institute of Radiological Sciences, Japan, 1991
05. The Contamination of North Sea by Artificial Radionuclides During the Year of 1987
06. Hanmin et al - Radioactivity in the Coastal Waters of the Bohai and Yellow Seas of China - J.Environ.Rad. 14(1991)193-209
07. Saxen et al - Monitoring of Radionuclides in the Baltic Sea in 1988 - Supp.1 to Annual Report and Studies - IAEA, Vienna, 1989
08. Technical Reports Series n^o 295 - Measurement of radionuclides in Food and the Environment, pp.82-89 - IAEA, Vienna, 1989.
09. Technical Reports Series n^o 118 - Reference Methods for Marine Radioactivity Studies, pp.93-127 - IAEA, Vienna, 1970.
10. Lima, M.F., Cunha, I.I.L. - Anais do II Congresso Geral de Energia Nuclear, vol. 3, Brasil, 1988.
11. Figueira, R.C.L., Cunha, I.I.L - Anais do XVI Congresso da Sociedade Brasileira de Química - Brasil, 1993
12. Figueira, R.C.L., Cunha, I.I.L - Anais do XV Congresso da Sociedade Brasileira de Química - Brasil, 1992