

✓

EX. 130/57/57



**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DA RADIOATIVIDADE NATURAL EM ÁGUAS**

Maria Helena de Oliveira Sampa

<p>DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 130 IEA - DT - 130</p>	<p>MAIO/1979</p>
--	------------------

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 130
IEA - DT - 130

MAIO/1979

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DA RADIOATIVIDADE NATURAL EM ÁGUAS**

Maris Helena de Oliveira Sampa

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre - Área
Tecnologia Nuclear" - Orientador Prof. Dr. Kenkichi
Fujimori. Apresentada e defendida em 05 de de-
zembro de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

832

E41

Water
Natural radioactivity
Radon 222
Liquid scintillation detectors
Radiation detection
Alpha spectroscopy
Emanation method

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	1
1.1.0 – Radioatividade Natural	1
1.2.0 – Radioatividade das Águas	12
1.3.0 – Fontes de Águas Radioativas	14
1.4.0 – Conceitos sobre o Radônio	16
1.5.0 – Unidades e Níveis de Concentração do Radônio e Rádio	16
1.6.0 – Objetivos e Fundamentos do Trabalho	24
CAPÍTULO 2	
REVISÃO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISES	26
CAPÍTULO 3	
MÉTODOS UTILIZADOS	34
3.1.0 – Método de Emissão	34
3.1.1 – Equipamento e Instrumentação	34
3.1.2 – Sistema de Separação e Concentração do Radônio	35
3.1.3 – Interferências	35
3.2.0 – Método de Contagem Alfa com Detectores Líquidos de Cintilação	35
3.2.1 – Processo de Cintilação em Líquidos	38
3.2.2 – Eficiência de Cintilação	38
3.2.3 – Eficiência de Medição	40
3.2.4 – Soluções Cintiladoras	40
3.2.5 – Recipientes de Medição	41
3.2.6 – Contagem de Emissores Alfa	45
CAPÍTULO 4	
EXPERIMENTOS E RESULTADOS	47
4.1.0 – Coleta de Amostras	47
4.2.0 – Análise do Radônio pelo Método de Emissão	47
4.2.1 – Calibração do Sistema de Contagem	47
4.2.2 – Preparação das Câmaras de Cintilação	47
4.2.3 – Procedimento Experimental para Análise do Radônio	50

	Página
4.2.4 – Eficiência Relativa das Câmaras	50
4.2.5 – Determinação do Rendimento de Extração de Radônio	51
4.2.6 – Eficiência de Adsorção do Radônio no Carvão Ativo	52
4.2.7 – Rendimento de Desadsorção	52
4.2.8 – Eficiência de Detecção da Câmara de Cintilação	53
4.2.9 – Eficiência Total do Sistema de Emissão	54
4.2.10 – Reprodutibilidade	55
4.3.0 – Análise do Radônio pelo Método dos Detectores Líquidos de Cintilação	56
4.3.1 – Espectrômetro de Cintilador Líquido	56
4.3.2 – Preparação das Amostras	56
4.3.2.1 – Preparação das Amostras com Insta-gel	58
4.3.2.2 – Preparação das Amostras com PPO, Dimetil-POPOP e Tolueno	58
4.3.3 – Determinação do Espectro de Emissores Alfa	60
4.3.4 – Determinação da Fração de Radônio Não Dissolvida na Solução Cintiladora	60
4.3.5 – Determinação do Fator de Contagem com Insta-Gel	66
4.3.5.1 – Eficiência de Contagem para Partículas Alfa	66
4.3.5.2 – Eficiência de Contagem para Partículas Beta	66
4.3.6 – Determinação do Fator de Contagem para a Solução Cintiladora Líquida com Tolueno, PPO e Dimetil-POPOP	68
4.3.7 – Reprodutibilidade dos Resultados	68
4.3.7.1 – Reprodutibilidade das Medições no Espectrômetro	68
4.3.7.2 – Reprodutibilidade na Preparação das Amostras	69
4.4.0 – Resultados Obtidos na Determinação da Concentração de Radônio em Águas	70
4.4.1 – Identificação do ^{222}Rn	74
4.5.0 – Perfilagem de ^{222}Rn em Poços de Água para Prospecção Subterrânea de Urânio	74
4.5.1 – Fundamentos	74
4.5.2 – Parte Experimental	81
 CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS	86
5.1.0 – Método de Emissão	86
5.2.0 – Método do Cintilador Líquido	87
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

UNIDADES UTILIZADAS NESTE TRABALHO

a) Curie (Ci): $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo.

b) submúltiplos do Curie (Ci):

$$1 \text{ milicurie (1 mCi)} = 10^{-3} \text{ Ci}$$

$$1 \text{ microcurie (1 } \mu\text{Ci)} = 10^{-6} \text{ Ci}$$

$$1 \text{ nanocurie (1 nCi)} = 10^{-9} \text{ Ci}$$

$$1 \text{ picocurie (1 pCi)} = 10^{-12} \text{ Ci}$$

$$1 \text{ fentocurie (1 fCi)} = 10^{-15} \text{ Ci}$$

$$1 \text{ attocurie (1 aCi)} = 10^{-18} \text{ Ci}$$

c) Mache: é a atividade de radônio contida em um litro de água, sem levar em consideração seus produtos de decaimento e supondo que todas as partículas alfa emitidas fossem utilizadas, produzindo uma corrente de ionização igual à milésima parte da unidade eletrostática.

$$- 1.000 \text{ pCi/l} = 2,75 \text{ mache}$$

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DA RADIOATIVIDADE NATURAL EM ÁGUAS

Maria Helena de Oliveira Sampa

RESUMO

determinou-se
O conteúdo de radônio em amostras de água foi determinado pelos métodos de emanção e de contagem alfa com detectores líquidos de cintilação.

No primeiro método utilizaram-se com bom sucesso erlenmeyers comuns como câmaras de cintilação, recobrando internamente suas paredes com ZnS(Ag).

O processo de separação e concentração de radônio apresentou eficiência elevada e forneceu resultados reprodutíveis. Somente 0,06% do ^{222}Rn dissolvido originariamente na amostra de água foi perdido por retenção dentro do sistema. O limite de detecção conseguido com o método de emanção correspondeu a uma concentração de ^{222}Rn de 4,1 pCi/l para um nível de confiança de 95%.

A técnica de contagem com cintiladores líquidos proporciona resultados rápidos e confiáveis. Utilizaram-se, como detectores líquidos de cintilação, Insta-gel (produto comercial) e soluções de PPO e Dimetil-POPOP em tolueno. Verificou-se que 95% do gás ^{222}Rn contido na amostra de água permaneceu dissolvido na fase líquida do "coquetel" de contagem. Os limites de detecção foram 117 pCi/l e 26 pCi/l para Insta-gel e soluções de tolueno, respectivamente, para um nível de confiança de 95%.

As concentrações de radônio medidas em diferentes fontes do Estado de São Paulo foram inferiores a 9.000 pCi/l, que é o limite máximo recomendado para água potável.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1.0 - Radioatividade Natural

Os radionuclídeos naturais podem ser subdivididos conforme sua origem, em três grupos⁽³²⁾. O primeiro grupo está relacionado com a sua síntese durante a criação do sistema solar e as meias-vidas destes nuclídeos são aproximadamente iguais à idade da terra (5×10^9 anos). Neste grupo estão incluídos: urânio-238, urânio-235, tório-232, potássio-40, rubídio-87, estanho-124 e alguns outros menos abundantes.

O segundo grupo compreende os radionuclídeos provenientes do decaimento natural ou da fissão dos núcleos do 1º grupo, com meias-vidas variando de frações de segundo à milhões de anos.

Aprovada para publicação em Setembro/1978.

No terceiro grupo estão incluídos os produtos de interação dos raios cósmicos com o ar, a água e as rochas. Exemplos desse grupo são: trítio, carbono-14, berílio-7, berílio-10 etc..

As reduzidas abundâncias do carbono-14 e do trítio (10^{-11} do carbono natural e 10^{-18} do hidrogênio natural, respectivamente) combinadas com a baixa energia de suas emissões beta, fazem que esses radionuclídeos sejam de pouca importância com relação às doses de radiação natural acumuladas no interior dos organismos⁽¹⁾.

Os principais radionuclídeos que contribuem para a radioatividade do meio ambiente são o potássio-40 e os que formam as séries de urânio-238, urânio-235 e tório-232. As Tabelas I, II e III mostram algumas características importantes dos radioisótopos das três séries.

O potássio-40 representa 0,0119% do potássio natural (formado pelos isótopos ^{39}K , ^{40}K e ^{41}K) e existe abundantemente na crosta terrestre. Aproximadamente 90% do potássio-40 decai por emissão de uma partícula beta de baixa energia a ^{40}Ca , que é estável, e o restante decai por captura eletrônica a ^{40}Ar , emitindo raios gama de 1,46 MeV.

A concentração dos elementos radioativos nas rochas magmáticas está relacionada com o teor de sílica (isto é, com sua acidez). A Tabela IV mostra que as rochas ácidas têm maior radioatividade que as básicas⁽³²⁾.

Os compostos de tório são praticamente insolúveis e permanecem no seu local de origem ou são transportados pela água como colóides, com subsequente sedimentação ou precipitação na forma de gel, levando às vezes à formação de concentrações altas de tório em regiões sedimentares (exemplo: monazita).

A concentração de urânio e tório em rochas sedimentares é variável. Os argilitos apresentam uma radioatividade mais acentuada que os arenitos. A Tabela V apresenta concentrações médias de urânio, tório e potássio em rochas sedimentares⁽⁷⁾.

Portanto, a concentração dos elementos radioativos no solo dependerá do tipo de rocha e dos processos de sua formação.

Rosholt⁽⁵⁴⁾ classificou as séries do ^{238}U , ^{235}U e do ^{232}Th em 5 (cinco) grupos perfeitamente definidos tanto por sua radioatividade como por seu comportamento geoquímico. Esses grupos foram considerados como unidades indivisíveis e portanto, dependendo da quantidade relativa de cada grupo, podem ocorrer diversos tipos de desequilíbrio (Figura 1).

Na família do ^{238}U diferenciam-se quatro subfamílias, em que a atividade do precursor condiciona às atividades dos descendentes. Estas subfamílias são as do ^{234}U , ^{226}Ra , descendentes de meia-vida curta do ^{222}Rn e descendentes de meia-vida longa desse mesmo radioelemento.

Os isótopos ^{238}U e ^{234}U podem considerar-se em equilíbrio radioativo no meio, por se encontrarem separados na cadeia radioativa por dois elementos com meias-vidas muito curtas, o ^{234}Th e o ^{234}Pa . Em concentrações altas, esses isótopos de urânio apresentam riscos maiores do ponto de vista de toxicidade química do que radiossanitário⁽⁵⁵⁾.

A concentração de ^{226}Ra nos alimentos e organismos humanos não exibe uma relação bem definida, como a de seus precursores de meia-vida longa. O seu produto de desintegração é um gás nobre, que se movimenta no meio por vias diferentes do que os sólidos.

O ^{222}Rn e seus descendentes de meia-vida curta, até o ^{214}Pb , são importantes no que concerne a inalação. Os descendentes de meia-vida longa do ^{222}Rn : o ^{210}Pb , o ^{210}Bi e o ^{210}Po , se incorporam nas plantas, essencialmente por deposição a partir do ar.

Tabela I
Série de Urânio (4n + 2)

Nome	Símbolo	meia-vida	Energia (MeV) e abundância (em %) das principais radiações*					
			α (MeV)	%	β (MeV)	%	γ (MeV)	%
Urânio	$^{238}_{92}\text{U}$	$4,5 \times 10^9$ a	4,2	100			0,048	
Tório (UX)	$^{234}_{90}\text{Th}$	24,1 d			0,10	35	0,029	
					0,19	65	0,063	
							0,091	
Protactínio (UX)	$^{234m}_{91}\text{Pa}$	1,18 m			0,58	~1	0,75	mais abundantes
					1,50	~9	1,00	
					2,31	~90	outros	
Protactínio (UZ)	$^{234}_{91}\text{Pa}$	6,66 h			1,13		0,043	
							0,80	
							outros	
Urânio	$^{234}_{92}\text{U}$	$2,5 \times 10^5$ a	4,717	28			0,051	0,2
			4,768	72				
Tório	$^{230}_{90}\text{Th}$	$8,0 \times 10^4$ a	4,615	24			0,068	0,6
			4,682	76			outros	
Rádio	$^{226}_{88}\text{Ra}$	1.620 a	4,589	5,7			0,188	4
			4,777	94,3				
Radônio	$^{222}_{86}\text{Rn}$	3,82 d	5,49	~100				
Polônio (Rádio A)	$^{218}_{84}\text{Po}$	3,05 m	6,00	~100	0,33	0,02		
Astactínio	$^{218}_{85}\text{At}$	1,3 s	6,70	~0,02	?			
			6,86	~0,001			multo fraco	
Radônio	$^{218}_{86}\text{Rn}$	$1,9 \times 10^{-2}$ s	7,13		multo fraco		0,61	multo fraco
Chumbo (Rádio B)	$^{214}_{82}\text{Pb}$	26,8 m			0,59	~56	0,24	
					0,65	~44	0,30	
							0,36	
							outros	
Bismuto (Rádio C)	$^{214}_{83}\text{Bi}$	19,9 m ~ 5,5		0,04	0,4	9	0,81	mais abundantes
					1,0	23	1,12	
					1,51	40	1,76	
					1,88	9	outros	
					3,26	19		

continua...

continuação

Nome	Símbolo	meia-vida	Energia (MeV) e abundância (em %) das principais radiações*					
			α (MeV)	%	β (MeV)	%	γ (MeV)	%
Polônio (Rádio C')	$^{214}_{84}\text{Po}$	$1,6 \times 10^{-4}$ s	7,68	~100				
Tálio (Rádio C'')	$^{210}_{81}\text{Tl}$	1,3 m			1,98	0,04		vários muito fracos
Chumbo (Rádio D)	$^{210}_{82}\text{Pb}$	22 s			0,017	85	0,047	~5
Bismuto (Rádio E)	$^{210}_{83}\text{Bi}$	5,01 d	5,08	$1,7 \times 10^{-4}$	1,17	~100		
Polônio (Rádio F)	$^{210}_{84}\text{Po}$	138,4 d	5,305	~100			0,8	$1,2 \times 10^{-3}$
Tálio (Rádio E''')	$^{206}_{81}\text{Tl}$	4,2 m			1,51	$1,7 \times 10^{-4}$		
Chumbo	$^{206}_{82}\text{Pb}$	estável						

* A abundância refere-se a percentagem de desintegração relacionada ao primeiro elemento da série.

s = anos; d = dias; h = horas; m = minutos; s = segundos

Tabela II

Série do Actínio ($4n + 3$)

Nome	Símbolo	meia-vida	Energia (MeV) e abundância (em %) das principais radiações*					
			α (MeV)	%	β (MeV)	%	γ (MeV)	%
Urânio	$^{235}_{92}\text{U}$	7×10^8 a	4,18 $\dot{\text{a}}$				0,085	9
			4,56				0,143	12
							0,185	55
							outros	
Tório	$^{231}_{90}\text{Th}$	25,6 h			0,30		0,084	
					outros		outros	
Protactínio	$^{231}_{91}\text{Pa}$	$3,4 \times 10^4$ a	4,666 $\dot{\text{a}}$				0,02 $\dot{\text{a}}$	
			4,046				0,39	
Actínio	$^{227}_{89}\text{Ac}$	22 a	4,92	1,2	0,04	~ 99		
Tório	$^{227}_{90}\text{Th}$		5,699	4,0				
			5,708	8,7				
			5,712	5,0				
			5,755	21			0,05	~ 7,5
			5,866	3,0			0,24	~ 10
			5,958	3,5				
			5,876	24				
6,036	23							
Frâncio	$^{223}_{87}\text{Fr}$	22 m	6,34	fraco	1,15	~ 1	0,06	
							0,08	
							0,21	fracos
							0,31	

continua...

continuação

Nome	Símbolo	meia-vida	Energia (MeV) e abundância (em %) das principais radiações *		
			α (MeV)	β (MeV)	γ (MeV)
Rádio	$^{223}_{88}\text{Ra}$	12 d	5,534	10,3	0,03 A
			5,802	24	
			5,712	50	
			5,742	10,5	
			5,830	0,05	0,058
			5,853	0,3	
			5,867	1,0	
Radônio	$^{219}_{86}\text{Rn}$	3,32 s	6,419	5	0,27 ~ 9
			6,547	13	0,40 ~ 5
Polônio	$^{215}_{84}\text{Po}$	$1,8 \times 10^{-3}$ s	7,360 ~ 100		
Astato	$^{215}_{85}\text{At}$	1×10^{-6} s	8,00	traco	
Chumbo	$^{211}_{82}\text{Pb}$	36 m	~ 0,5 ~ 20	0,40	6
				0,43	6
Bismuto	$^{211}_{83}\text{Bi}$	2,16m	0,270 ~ 17	0,35	13
Potônio	$^{211}_{84}\text{Po}$	0,52s	6,57 (traco)	0,57	
				7,44	0,3
Tório	$^{207}_{90}\text{Th}$	4,78m	1,44 ~ 100		
Chumbo	$^{207}_{82}\text{Pb}$	estável			

* A abundância refere-se à percentagem de desintegração relacionada ao primeiro elemento da série.

s = anos; d = dias; h = horas; m = minutos; s = segundos

Tabela III
Série do Tório (4n)

Nome	Símbolo	meia-vida	Energia (MeV) e abundância (em %) das principais radiações*						
			α (MeV)	%	β (MeV)	%	γ (MeV)	%	
Tório	$^{232}_{90}\text{Th}$	$1,41 \times 10^{10}$ a	3,948	24					
			4,007	76					
Rádio	$^{228}_{88}\text{Ra}$	6,7 s			~ 0,04	100			
Actínio	$^{228}_{89}\text{Ac}$	6,13 h			1,18	~ 35	0,057 á		
					1,76	~ 12			muitas energias
					2,10	~ 12			
					outros		1,64		
Tório	$^{228}_{90}\text{Th}$	1,91 a	5,2	1			0,084		
			5,338	28					~ 2
			5,421	71			outros		
Rádio	$^{224}_{88}\text{Ra}$	3,6 d	5,445	4,9			0,241		
			5,681	95			outros		3,7
Radônio	$^{220}_{86}\text{Rn}$	54 s	6,28	~ 100					
Polônio	$^{216}_{84}\text{Po}$	0,156 s	6,775	~ 100					
Astetínio	$^{216}_{85}\text{At}$	3×10^{-4} s	7,79	0,04					
Chumbo	$^{212}_{82}\text{Pb}$	10,6 h			0,33	~ 80			
					0,57	~ 12	0,24	~ 36	
					outros		0,30	~ 3	
					de menor energia				

continua...

continuação

Nome	Símbolo	meia-vida	Energia (MeV) e abundância (em %) das principais radiações*					
			α (MeV)	%	β (MeV)	%	γ (MeV)	%
Bismuto	$^{211}_{83}\text{Bi}$	60,5 m	6,04	25	1,52	5	0,73	mais
			6,08	10	2,25	54	0,79	abundantes
			outros	1	outros	5	1,08	
						1,62	~ 10	
Polônio	$^{212}_{84}\text{Po}$	3×10^{-7} s	8,78					
			outros	~ 64				
Tálio	$^{208}_{81}\text{Tl}$	3,1 m			1,03	1	0,28	~ 3
					1,25	9	0,51	~ 8
					1,52	7	0,58	31
					1,79	19	0,86	4
						2,62	36	
Chumbo	$^{208}_{82}\text{Pb}$	estável						

* A abundância refere-se a percentagem de desintegração relacionada do primeiro elemento da série.

a = anos; d = dias; h = horas; m = minutos; s = segundos

Tabela IV
Teor de Elementos Radioativos nas Rochas Magmáticas

Rochas	U	Th	K
	10 ⁻⁴ %	10 ⁻⁴ %	%
Ácidas	3,5	18,0	3,34
Intermediárias	1,8	7,0	2,31
Básicas	0,5	3,0	0,83
Ultrabásicas	0,003	0,005	0,03

Tabela V
Concentrações de U, Th e K nas Rochas Sedimentares

Rochas	U	Th	K
	10 ⁻⁴ %	10 ⁻⁴ %	%
Argilitos	4,0	11,0	3,2
Arenitos	3,0	10,0	1,2
Carbonatos	1,4	1,8	0,3

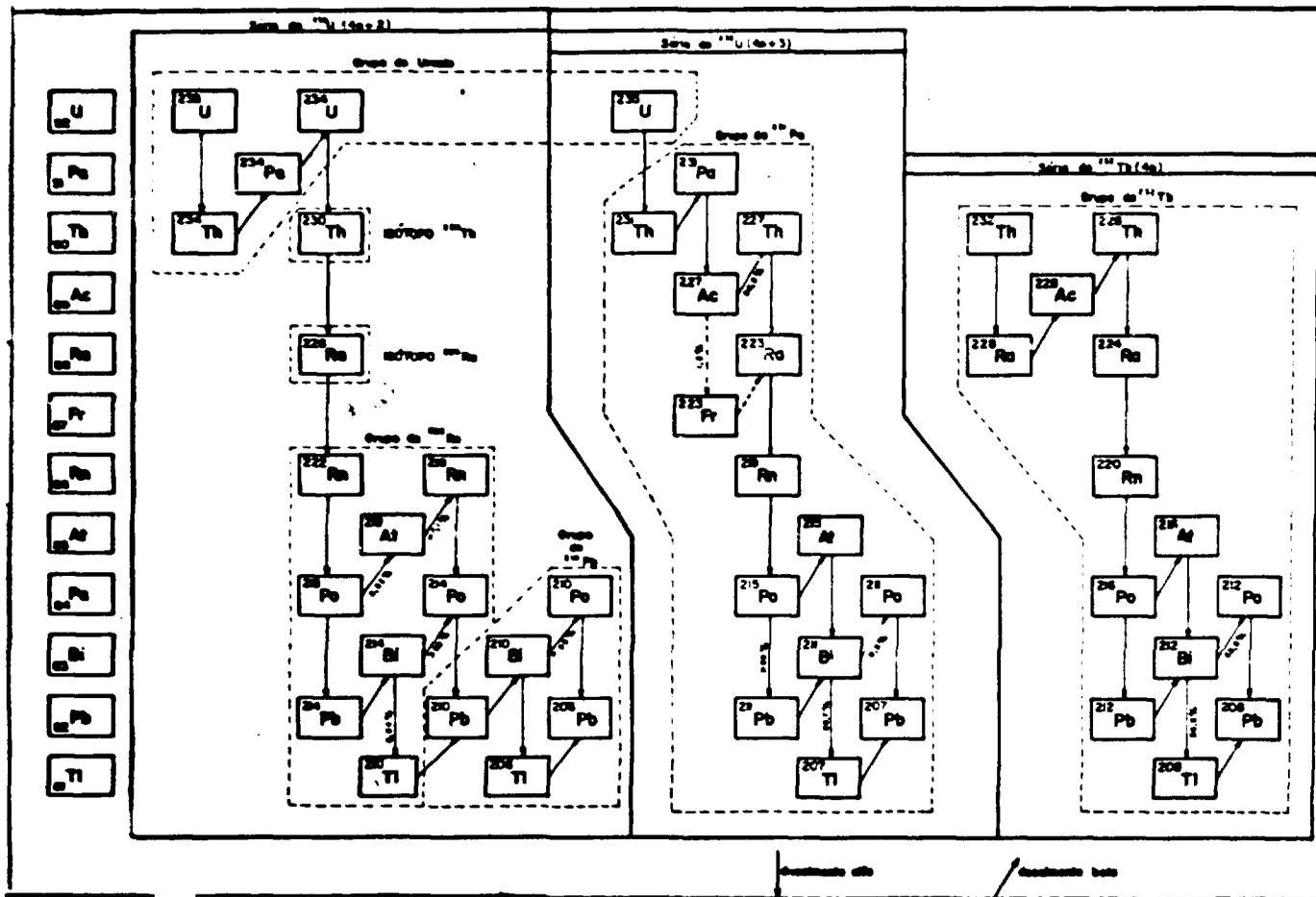


Figura 1 - Classificação da Radioatividade Natural em Grupos Conforme Rosholt

A família do ^{232}Th pode ser analisada do mesmo modo que a do ^{238}U , onde o ^{228}Ra (seu produto de desintegração de meia-vida mais longa) é por si mesmo o iniciador de uma subfamília que abrange o ^{224}Ra . O elemento gasoso desta série é o ^{220}Rn que, ao contrário do ^{222}Rn , tem todos os seus descendentes com meia-vida curta.

A série do ^{235}U não será analisada neste trabalho por ser a relação de atividades do $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, na natureza, inferior a 7%. Por outro lado, o elemento gasoso da cadeia, o ^{219}Rn , além de ter uma meia-vida muito curta (3,9 seg) apresenta na atmosfera, junto com seus descendentes, uma atividade duas mil vezes inferior à do ^{222}Rn ⁽¹²⁾.

O elemento químico urânio, levado à superfície da crosta terrestre como consequência da atividade magmática, têm predominantemente valência 4 e se encontra sob as espécies minerais de uraninita (uranotorianita, torianita) ou então solubilizado em outros minerais substituindo, no retículo cristalino, aqueles elementos que apresentam propriedades físico-químicas semelhantes à suas (raios iônicos, valência, etc.) como, por exemplo, o Ca, o Y e o Zr⁽¹⁸⁾.

O urânio, na forma tetravalente, é muito pouco solúvel, porém, no estado hexavalente, especialmente na forma do íon uranila (UO_2^{2+}), forma complexos solúveis na presença de carbonatos [$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$] e sulfatos [$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$] que são facilmente transportados pelas águas.

A UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation) estimou a concentração de ^{238}U na litosfera, em 2,8 ppm. De uma forma geral, as rochas magmáticas graníticas possuem concentrações mais elevadas de urânio que as sedimentares; porém, certas rochas sedimentares de origem marinha possuem teores muito elevados⁽⁴⁴⁾.

Como acontece no caso do urânio, o tório é mais abundante nas rochas ácidas do que nas básicas. A monazita, que é particularmente abundante em certas regiões do Brasil e da Índia, pode conter até 10% de tório.

As águas do mar apresentam um teor pequeno e relativamente constante de ^{226}Ra , ao redor de 0,05 pCi/l, que se origina por difusão a partir do ^{238}U contido nos sedimentos profundos. O ^{228}Ra na água do mar origina-se de forma idêntica, a partir do ^{232}Th presente nos sedimentos, encontrando-se em quantidades relativamente abundantes embora sua concentração é bem menor que a do ^{226}Ra .

O teor de ^{226}Ra em águas doces é muito variável, podendo alcançar concentrações de 0,01 pCi/l a 100 pCi/l, como foi observado em algumas fontes de águas minerais⁽¹⁷⁾. As águas de origem superficial normalmente ingeridas, não contém quantidades apreciáveis de rádio.

Essencialmente, a radioatividade do ar ao nível do solo provém do ^{222}Rn , do ^{220}Rn e de seus produtos de desintegração de meia-vida curta. As suas principais fontes de origem são os continentes onde a taxa de emissão do ^{222}Rn é aproximadamente quinhentas vezes maior que a dos oceanos e, provavelmente, ainda maior para o ^{220}Rn .

A variação diurna da concentração de ^{222}Rn no ar próximo do solo, é inversamente proporcional ao coeficiente de mistura turbulenta vertical, depende do coeficiente de emissão das rochas, das condições meteorológicas e da distância a partir do solo. Como consequência disto, as curvas típicas da variação diurna de ^{222}Rn no ar, apresentam um máximo nas primeiras horas da manhã e um mínimo à tarde. A relação entre máximo e mínimo é elevada no verão (dez ou mais) e baixa no inverno⁽⁴⁰⁾.

Ao nível do solo, o ^{222}Rn do ar nunca está em equilíbrio radioativo com seus descendentes de meia-vida curta, em virtude do depósito desses elementos sobre os solos e da difusão rápida do ^{222}Rn emanado. A relação de atividades com o ^{222}Rn é normalmente de 0,9 e 1,0 para o ^{218}Po e de 0,4 e 1,0 para ^{214}Pb e ^{214}Bi ⁽⁶⁶⁾.

O ^{220}Rn e seus descendentes se comportam, na atmosfera, como o ^{222}Rn e seus produtos de desintegração. A taxa de emanção, que foi medida nos últimos anos por vários pesquisadores, mostrou um resultado entre $2,5 \text{ fCi/cm}^2 \cdot \text{s}$ a $14 \text{ fCi/cm}^2 \cdot \text{s}$.

Na água do mar, a concentração de ^{222}Rn a uma certa distância dos sedimentos é igual à de seu precursor o ^{226}Ra ; porém, na superfície dos oceanos, este equilíbrio não é observado. Sua concentração média, à profundidade de um metro, é aproximadamente $0,02 \text{ pCi/l}^{(11)}$. Na água doce, as concentrações de radônio não seguem uma relação direta com as do ^{226}Ra ; elas vão de 1 pCi/l , em certas águas superficiais, até $5 \times 10^5 \text{ pCi/l}$, em algumas águas minerais. As águas subterrâneas possuem, normalmente, uma concentração de atividade de alguns nCi/l .

Os produtos de decaimento de meia-vida longa do ^{222}Rn (^{210}Pb e ^{210}Po), se originam do radônio que é emanado dos solos. As concentrações observadas são maiores nos continentes e nas latitudes médias do hemisfério norte.

A relação entre as concentrações de ^{210}Pb e ^{222}Rn em alguns lugares da URSS é sensivelmente constante, variando de $0,5 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-4}$. Esta mesma relação, medida em diferentes partes do mundo, varia de $0,2 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-4}$ ⁽⁴⁸⁾. A relação das concentrações de ^{210}Pb e ^{210}Po no ar, ao nível do solo, situa-se, normalmente, entre 0,5 e 0,30; porém, relações superiores a 1 podem ser observadas nas regiões industriais onde quantidades importantes de ^{210}Po são liberadas pela combustão do carvão.

Na água de chuva, a concentração de ^{210}Pb varia de 1 pCi/l a 5 pCi/l , sendo que a concentração de ^{210}Po é de 5 a 10 vezes menor⁽⁴⁹⁾. Nas águas superficiais, a concentração de ^{210}Pb é de 10 a 100 vezes menor do que aquelas encontradas normalmente nas águas de chuva; porém, nas águas com alto teor de ^{222}Rn , como certas águas minerais e de poços, as concentrações podem alcançar os valores observados nas águas de chuva.

1.2.0 – Radioatividade das Águas

A radioatividade natural da água (com exceção do trítio) provém dos elementos radioativos dissolvidos (exemplo: urânio), suspensos em forma de colóides (exemplo: tório), suspensos (microcristais de elementos radioativos) e difundidos (exemplo: radônio). Portanto a radioatividade natural da água deriva, principalmente, das rochas e minerais com que a água esteve em contato.

A água pode então ser considerada como o principal agente transportador dos elementos radioativos sob várias condições geoquímicas e geofísicas.

A infiltração começa no contorno de grãos e ataca lentamente o retículo cristalino dos minerais, sendo facilitada quando as rochas apresentam microfaturas causadas pelos processos tectônicos ou térmicos cíclicos.

Os minerais atacados com maior facilidade são aqueles que contêm elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, tais como feldspatos, micas, etc., que são ricos em elementos radioativos.

Entre os elementos responsáveis pela radioatividade das águas, o gás radônio é o mais abundante. Os três isótopos que ocorrem naturalmente são o ^{222}Rn com meia-vida de 3,82 dias, o ^{220}Rn com meia-vida de 54 segundos e o ^{219}Rn com meia-vida de 3,92 segundos, respectivamente membros das séries do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U . O que melhor caracteriza uma água radioativa e o mais fácil de ser encontrado é o ^{222}Rn , como consequência de sua meia-vida razoavelmente longa quando comparada com a de seus outros isótopos.

A sua incorporação à água acontece quando esta última atravessa uma zona portadora de ^{226}Ra , com ou sem presença de urânio, ou quando o ^{222}Rn emanado por essa zona, atinge um lençol superior localizado dentro do alcance da difusão do gás.

O radônio, no instante em que é produzido pelo rádio, apresenta uma energia cinética de aproximadamente 100 KeV pela expulsão da partícula alfa, e pode deslocar-se (cerca de 3×10^{-6} cm) no retículo cristalino do mineral, aumentando assim a mobilidade do gás por difusão ou arraste e, conseqüentemente, aumentando também o coeficiente de emanção da rocha (razão entre o radônio liberado e o formado num volume de mineral ou rocha, pelo decaimento do ^{226}Ra). Seu deslocamento no ar varia num intervalo de 6×10^{-3} cm a 9×10^{-3} cm e na água em torno de 1×10^{-5} cm⁽⁶³⁾.

Os poros e as fissuras das rochas desempenham papéis importantíssimos na difusão deste gás, mesmo apresentando dimensões pequenas, pois basta o diâmetro do poro ser superior ao caminho livre médio da partícula alfa que é da ordem de 10^{-6} cm, para que ocorra a difusão.

O teor de radônio encontrado em águas aumenta consideravelmente antes da ocorrência de abalos sísmicos; isto é explicado pelo aumento do número de micro fissuras nas rochas submetidas à tensões⁽⁵⁶⁾.

Tanner⁽⁶³⁾ estudou a distância de migração do ^{222}Rn em diversos meios de difusão (direção unidimensional); os resultados de suas pesquisas podem ser observados na Tabela VI e mostram a importância da água como meio transportador desse gás.

Tabela VI
Distâncias de Migração do ^{222}Rn

Condições estacionárias do meio de difusão (direção unidimensional)	Distância de migração (metros)	
	máximo em 5,5 dias ($C/C_0 = 1/e$)	máximo em 25 dias ($C/C_0 = 1/100$)
difusão + transporte (meio seco)	5 ?	?
solo seco	2	10
solo úmido	0,5	2
solo molhado	0,04	0,2
chão saturado	0,02	0,1
transportado pela água subterrânea	500	2.300

onde: C = concentração de radônio
 C_0 = concentração inicial de radônio
 e = base dos logaritmos neperianos

O teor do gás radônio nas águas está relacionado com vários fatores, a saber:

- a) fatores geológicos: a litologia da zona percorrida pela água decide, praticamente, o teor de radônio e este é diretamente proporcional à quantidade dos elementos radioativos nas rochas. Barretto⁽⁶⁾ observou que as rochas do tipo granítico apresentavam maior poder de emanção que as sedimentares;

- b) estado geoquímico do meio: o grau de alteração por intemperismo ou por hidrotermalismo afeta consideravelmente o teor de radônio nas águas;
- c) fator geométrico: a extensão da superfície de contato entre as águas e as rochas é diretamente proporcional ao teor de urânio;
- d) fatores físicos: a pressão e a temperatura também influem no teor de radônio contido em águas e estão diretamente relacionados com o coeficiente de solubilidade do radônio na água;
- e) tempo de trânsito da água desde o sub-solo até o local de afluência: é um fator importante pois fará com que a atividade do radônio diminua, simplesmente por decaimento radioativo;
- f) fatores químicos: o pH e o potencial de óxido-redução têm maior influência nos elementos pais, porém este fator tem uma influência reduzida em comparação a outros (pois em elementos com configuração de gás nobre a influência química é bem menor).

Tanner⁽⁶²⁾ observou que águas que contêm alto teor de ^{226}Ra apresentam também concentrações altas de ferro, cloretos e cálcio, e baixas concentrações de bicarbonato e oxigênio dissolvido.

As concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn podem variar consideravelmente para a mesma água, em função do local de coleta de amostras e de seu condicionamento e tratamento durante o intervalo de tempo compreendido entre a coleta e a análise das amostras.

Essas variações são causadas pelo fato de que a água, no instante em que abandona a litosfera para ingressar na hidrosfera, sofre alterações de pressão, temperatura e efeitos químicos, que podem precipitar total ou parcialmente os sais dos elementos radioativos presentes e também provocar a liberação parcial dos gases dissolvidos.

Por outro lado, o acúmulo gradativo dos sais de elementos radioativos no local de afluência, principalmente do ^{226}Ra por sua pouca mobilidade, fará com que a água incorpore nesse local grandes quantidades de ^{222}Rn , muito acima dos valores que correspondem ao equilíbrio com o ^{226}Ra eventualmente presente na água^(5,63).

1.3.0 – Fontes de Águas Radioativas

Na maioria dos países, as águas minerais radioativas são exploradas comercialmente e em grande escala para consumo da população. Por exemplo, na Itália, o seu consumo aumenta continuamente como se deduz da Figura 2, que mostra a produção anual, durante o período de 1962 a 1972, de água mineral engarrafada.

Dos vários trabalhos realizados na Itália sobre determinação de radionuclídeos nas águas, conclui-se que os detectados com maior frequência foram ^{226}Ra , ^{222}Rn e ^{210}Pb ^(2,10).

Um outro exemplo que merece ser citado é a cidade de Badgastein, na Austria, mundialmente conhecida como uma estância de água mineral radioativa, que é visitada constantemente por pessoas atraídas pela fama das qualidades medicinais de suas águas e galerias térmicas. Possui aproximadamente 21 fontes de águas minerais radioativas, sendo que o principal radionuclídeo presente é o ^{222}Rn cuja concentração varia de 500 pCi/l a 120.000 pCi/l⁽⁵²⁾.

No Estado de São Paulo existem várias fontes cujas águas minerais radioativas são engarrafadas para consumo da população.

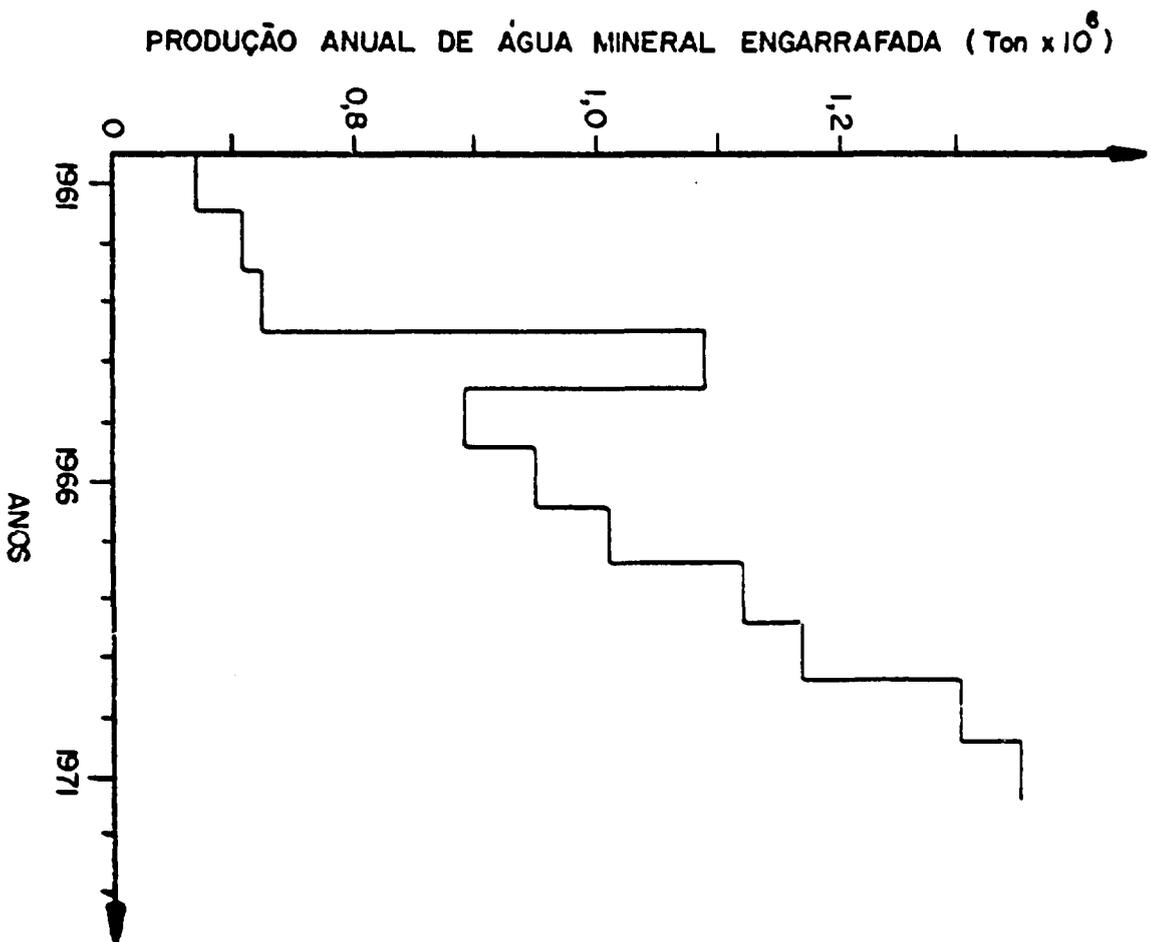


Figura 2 - Produção de Água Mineral Engarrafada no Brasil

Em geral, as fontes emergem das fissuras, fraturas e diaclase das rochas ou na interface entre dois tipos de formação litológica e localizam-se, predominantemente, nos vales ou baixadas⁽⁶⁰⁾.

Das várias pesquisas realizadas no Brasil sobre fontes de águas radioativas, nota-se uma atenção especial para os aspectos terapêuticos e as medidas da radioatividade⁽²⁰⁾. Dentre esses trabalhos destacam-se o de Prado⁽⁵³⁾ e o de Longo^(33,34), que determinaram a concentração de radônio em águas provenientes de várias fontes por meio de uma câmara de ionização.

A Tabela VII mostra os valores da concentração de radônio determinados por Longo em fontes de água radioativa do Estado de São Paulo, e a Tabela VIII fornece alguns valores citados por Prado da concentração de radônio em fontes de vários países.

Atualmente, no Estado de São Paulo, várias pesquisas visam estabelecer uma classificação geoquímica das águas das fontes e sua correlação com a litologia dos locais de emergência^(60,61).

1.4.0 – Conceitos sobre o Radônio

O ^{222}Rn desintegra-se com a emissão de uma partícula alfa de 5,49 MeV, tendo uma meia-vida de 3,82 dias. Sua distribuição na natureza está diretamente relacionada com seu antecessor imediato, o ^{226}Ra , cuja meia-vida é de 1.622 anos. A cadeia de desintegração do ^{226}Ra até o ^{206}Pb (estável) é apresentada na Figura 3.

O ^{222}Rn entra em equilíbrio radioativo com seu antecessor em aproximadamente 25 dias, conforme Figura 4.

Quando o radônio contido em uma amostra de água é removido, ele está livre dos seus produtos de decaimento. Se o gás é coletado num recipiente fechado, a atividade total dentro do recipiente aumenta com o tempo, a medida que os produtos de decaimento de meia-vida curta (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi e ^{214}Po) vão acumulando-se, alcançando um valor máximo por volta de três horas. A partir desse intervalo de tempo começam a decair com a meia-vida do radônio (Figura 5).

O ^{222}Rn , além de ter o maior peso atômico dos gases nobres, apresenta alta solubilidade em água. O seu coeficiente de solubilidade (relação entre a concentração na fase líquida e a concentração na fase gasosa, no equilíbrio) varia em função da temperatura e da pressão. A Figura 6 mostra a variação do coeficiente de solubilidade em função da temperatura da água, à pressão atmosférica⁽⁵³⁾.

O radônio é mais solúvel nos compostos orgânicos do que na água, embora sua solubilidade nas águas subterrâneas seja considerável, em virtude do contato direto com as rochas que contêm rádio. Estudos feitos sobre a solubilidade do radônio em vários compostos orgânicos, mostraram que sua solubilidade geralmente aumenta, com o aumento de comprimento da cadeia carbônica⁽⁵⁷⁾.

A solubilidade do radônio em vários líquidos (à pressão atmosférica e diferentes temperaturas) está indicada na Tabela IX.

1.5.0 – Unidades e Níveis de Concentração do Radônio e Rádio

Define-se como atividade de uma amostra radioativa, a sua taxa de desintegração por unidade de tempo. Como unidade de radioatividade usa-se o Curie e seus submúltiplos. Um Curie equivale a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo e corresponde aproximadamente à atividade de um grama de ^{226}Ra .

A unidade MACHE, utilizada no Brasil para análise de águas minerais de acordo com o Decreto Lei nº 7841 de 8 de agosto de 1945, é assim definida⁽⁶³⁾: "Um mache é a atividade de radônio contida

Tabela VII

Concentrações de Radônio em Algumas Fontes de Água Radioativa do Estado de São Paulo, Determinadas por Longo^(33,34)

Fonte	Município	Concentração de radônio	
		pCi/l	Unidade Mache
S. Luiz Gonzaga	Jaçanã	1.800	5,0
Clara	Jaçanã	1.800	5,0
Jaraguá (I)	Perús	4.700	12,8
Jaraguá (II)	Perús	13.000	35,8
Santa Cecília	Serra Negra	6.200	17
Santa Ana	Serra Negra	2.500	6,9
São José	Serra Negra	2.800	7,6
Jaboticabas	Serra Negra	2.500	6,9
S. Luzia	Serra Negra	1.900	5,1
Pio XII	Serra Negra	2.500	6,8
Pomar	Serra Negra	1.900	5,2
Café	Serra Negra	2.400	6,7
São Bento	Águas da Prata	47.000	129
São Miguel	Águas da Prata	48.000	132
Tabatinga	Campos do Jordão	1.900	5,2
Mécia	Valinhos	10.000	28
Paineira	Valinhos	4.700	7,9
Valinhos	Valinhos	2.900	13
Alba	Amparo	3.000	8,3
Lageado	Lageado	2.400	6,7
S. Judas Tadeu	Lindóia	2.800	7,8
Cariri	Embú	9.700	26,8
S. Francisco	Lindóia	1.900	5,3
Amoreiras	Lindóia	1.400	5,1
Cristais	Mogi das Cruzes	4.200	11,7
Montana	Amparo	6.950	19,2
N. Sra. das Graças	Campos do Jordão	3.200	8,8
Juventude	Campos do Jordão	3.200	8,9
N. Sra. Aparecida	Mogi das Cruzes	8.700	23,9
São Sebastião	Lindóia	1.900	5,2
Maria Bela	Lindóia	5.500	14,7

continua...

continuação

Fonte	Município	Concentração de radônio	
		pCi/l	Unidade Mache
Adelaide	Perús	20.900	57,6
Fontalis	Tremembé	4.800	13,2
São Bernardo	Santo André	2.500	6,9
Saúde	M. Alegre do Sul	5.600	15,6
Pilar	Ribeirão Pires	4.100	11,2
Jesuítas	Itapeverica	3.600	9,8
Pompéia	Socorro	3.200	8,8
Nova	Águas da Prata	8.100	22,6
Ativa	Águas da Prata	3.400	9,4
Antiga	Águas da Prata	10.900	30,1
Platina	Águas da Prata	2.400	6,7
São Benedito	Lindóia	5.900	16,3
S. Terezinha	Lindóia	5.400	14,9
Lindóia	Lindóia	6.300	18,1
Fiorelli	Perús	13.100	36,1
Áurea	Poá	7.600	21

Tabela VIII

Concentrações de Radônio em Fontes de Água Radioativa de Vários Países, Citadas por Prado⁽⁵³⁾

País	Localidade	Fonte	Concentração de Radônio	
			pCi/ℓ	Unidade Mache
Alemanha	Brambach	Neue Quelle	715.000	1.956
	Baden-Baden	Buttquelle	45.500	125
Áustria	Badgastein	Reissacher	84.000	231
	Badgastein	Grabecker	56.300	155
Canadá	Banff	Cave	500	1,4
Estados Unidos	Lower Geysar	Firehole Lake	300	0,8
	Manitou	Lester's 207	30.500	83,9
França	Luchon	Lepape nº 2	41.500	114
	La-Bombole	Chauny	20.500	56,4
	Royat	S. Mart	14.500	39,9
Índia	Tuwe (Bombay)	Hot Spring	33.000	90,8
	Tuwe (Bombay)	Hot Spring	62.100	170,8

continua...

continuação

8

País	Localidade	Fonte	Concentração de Radônio	
			pCi/l	Unidade Mache
Inglaterra	Baht	King's Well	1.700	4,7
	Buxton	Gentlemen's	1.100	3,0
Itália	Ischia	Vecchia Romana	135.500	372,6
Espanha	Valdemorillo	—	218.000	599,5
	Arenas	—	47.600	130,9
Japão	Murasugi	Mineral	16.000	44
Portugal	Luso	—	30.500	83,9
Suécia	Estocolmo	Bollstans	37.600	103
Tchecoslováquia	S. Joachimsthal	Gruben Wasser	745.000	2.049
	S. Joachimsthal	Termal	164.000	451

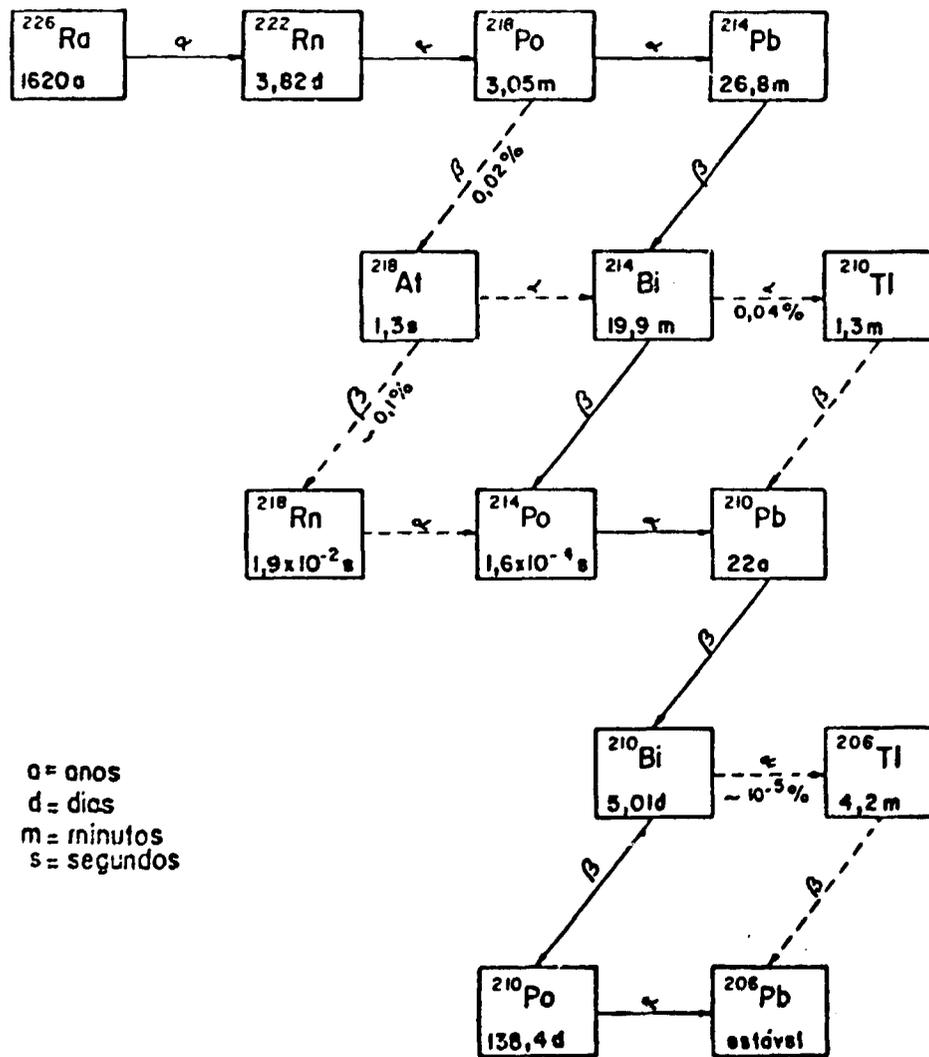


Figura 3 - Esquema da Cadeia de Decaimento do ^{226}Ra

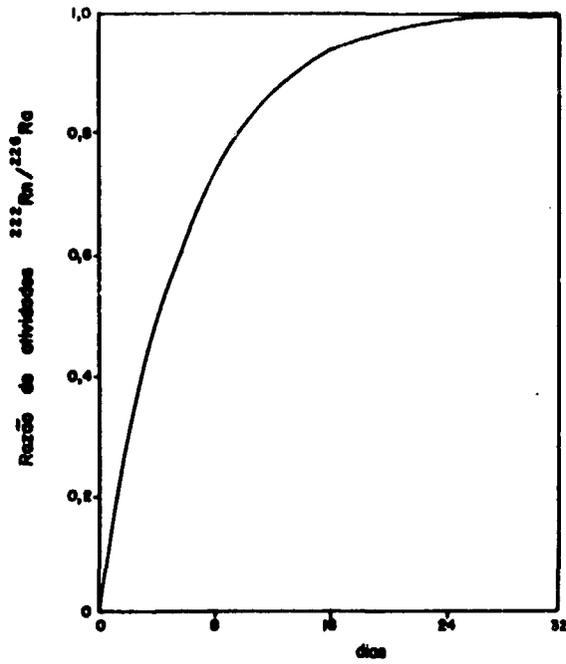


Figura 4 - Equilíbrio Radioativo entre Rádio e Radônio

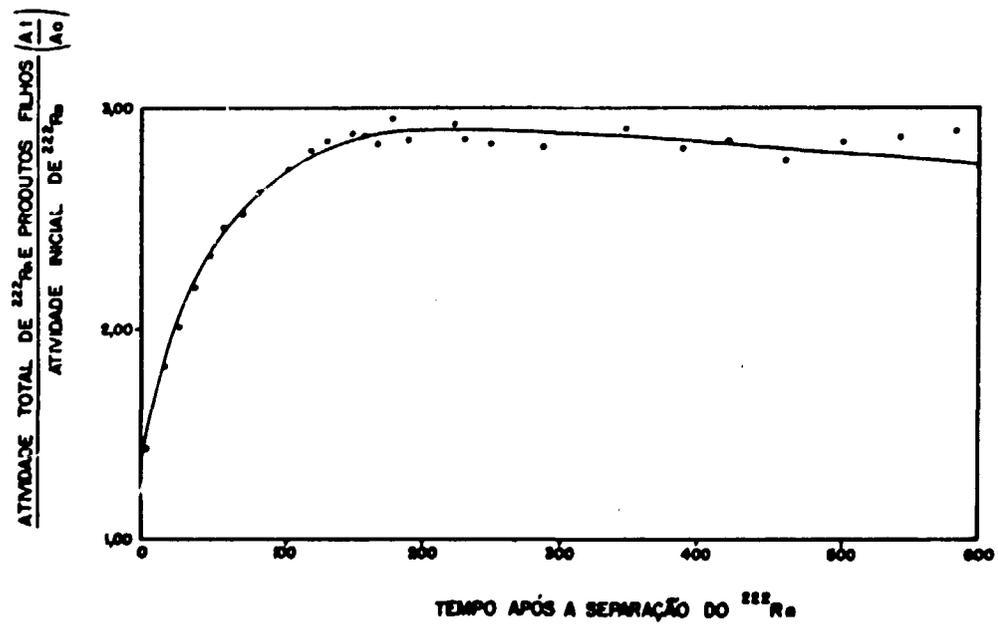


Figura 5 - Equilíbrio Radioativo entre o Radônio e Produtos de Decaimento de Meia Vida Curta

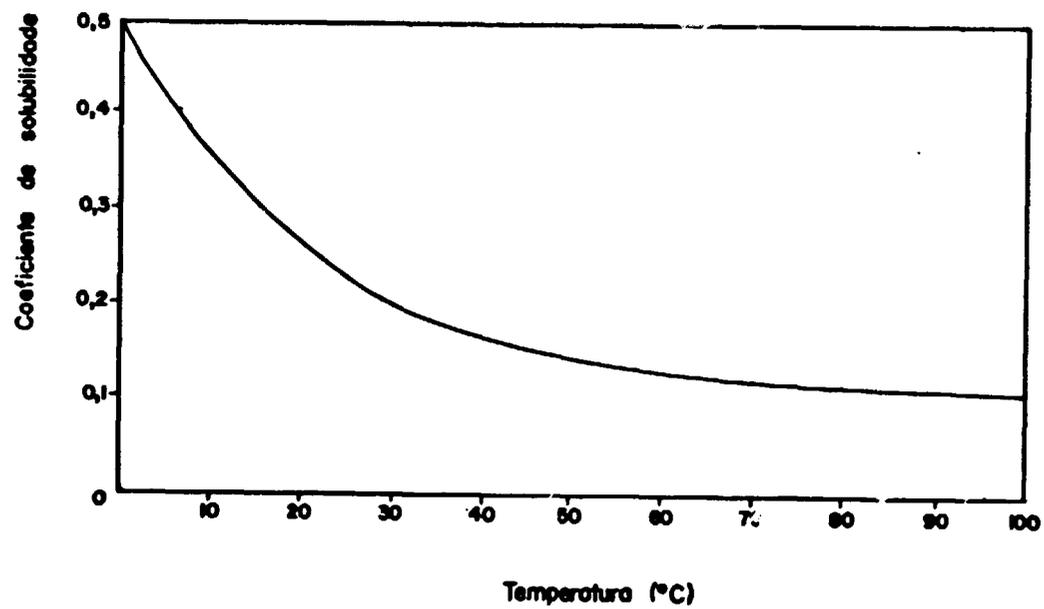


Figura 6 – Coeficiente de Solubilidade do Radônio em Função da Temperatura (°C), à Pressão Atmosférica

Tabela IX

Solubilidade do Radônio em Vários Líquidos à Pressão Atmosférica e Diferentes Temperaturas

solvente	coeficiente de solubilidade (à pressão atm)				
	-18°C	0°C	18°C	20°C	37°C
Água	–	0,51	0,29	0,25	0,17
Acetona	10,8	7,99	6,30	–	–
Benzeno	–	–	12,82	–	–
Clorofórmio	28,5	20,5	15,10	–	–
Álcool etílico	11,4	8,28	6,17	–	–
Hexano	35,2	23,4	16,6	–	–
Tolueno	27,0	18,4	13,2	–	–

num litro de água, sem levar em consideração seus produtos de decaimento e supondo que todas as partículas alfa emitidas fossem utilizadas, produzindo uma corrente de ionização igual à milésima parte de uma unidade eletrostática”.

A utilização dessa unidade de concentração não é recomendável pelas dificuldades práticas envolvidas na sua medição precisa e, por esse motivo, há tempos que foi abolida internacionalmente.

As unidades mais recomendáveis e normalmente utilizadas em vários países para expressar as concentrações de elementos radioativos nas águas são o nCi/l e pCi/l.

Verificou-se que 1Ci de radônio, sem considerar seus produtos de decaimento e supondo uma utilização completa de todas suas partículas alfa emitidas, produz uma corrente de ionização de $2,75 \times 10^9$ unidades eletrostáticas⁽⁵³⁾. Portanto, 1 nCi/l ou seja 1.000 pCi/l equivale a 2,75 Maches, aproximadamente.

De acordo com Longo⁽³³⁾, a legislação brasileira classificou as águas radioativas em função do teor de radônio, do seguinte modo:

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

Amiel e Winsberg⁽³⁾ classificaram as fontes de águas radioativas de acordo com o teor de rádio e radônio em:

- a) presença de rádio (> 5 pCi/l) e alto teor em radônio ($> 10^3$ pCi/l);
- b) pouca ou quase nenhuma presença de rádio (< 5 pCi/l) e alto teor em radônio ($> 10^3$ pCi/l);
- c) pouca ou quase nenhuma presença de rádio (< 5 pCi/l) e baixo teor em radônio ($< 10^3$ pCi/l).

Do ponto de vista radiossanitário, o nível máximo permissível para ingestão de água contendo ^{226}Ra foi fixado em 1959 pela International Commission of Radiological Protection (ICRP) em 100 pCi/l⁽²⁷⁾. Este valor também foi adotado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) em suas Normas Básicas de Proteção Radiológica⁽¹⁴⁾.

Em 1976, a CETESB, em sua “Norma sobre água para consumo humano de sistemas públicos de abastecimento urbano”⁽⁴⁷⁾, fixou como nível máximo permissível de ^{226}Ra em águas potáveis 0,5 pCi/l.

Para o ^{222}Rn não foi estabelecido nenhum valor pela ICRP nem pela CNEN ou CETESB. Porém Andersson e Nilsson⁽⁴⁾ estimaram o nível máximo permissível de ^{222}Rn para água de consumo humano, em 9.000 pCi/l. Este valor foi deduzido para uma incorporação diária de 2.200 cm³ de água e um dose anual igual ao limite de dose fixado pela ICRP⁽²⁷⁾ para indivíduos da população, que é de 0,5 rem/ano.

1.6.0 – Objetivos e Fundamentos do Trabalho

Este trabalho teve por objetivo o estudo dos problemas relacionados com a medição da radioatividade natural das águas, visando, fundamentalmente, a implantação de técnicas simples, precisas e confiáveis para a determinação das concentrações de ^{222}Rn .

As informações precisas sobre a radioatividade natural das águas são de grande utilidade em diferentes campos de pesquisa básica e aplicada, como, por exemplo:

- a) estudos sobre a migração dos elementos radioativos que são usados como traçadores naturais em pesquisas fundamentais de hidrologia, sedimentologia, geologia estrutural e até na sismologia^(39,56);
- b) prospecção uranífera, em combinação com outros dados geoquímicos, geofísicos e geológicos^(42,58);
- c) controle de água para consumo humano;
- d) datação de águas recentes, usando-se a equação de Cherdyntsev⁽¹³⁾:

$$t = \frac{1}{\lambda_{Ra}} \ln \frac{1}{1 - ([Ra]/[Rn])} \quad (1.1)$$

onde:

λ_{Ra} : constante de decaimento do ^{226}Ra ;

t : idade da água;

[Ra] e [Rn] : concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn encontradas nas águas.

Este último método oferece certas limitações, desde que as possíveis perdas dos elementos radioativos (por precipitação ou adsorção), os diferentes coeficientes de emanação das rochas e solos e a presença de zonas de acumulação de sais de ^{226}Ra , podem introduzir erros significativos nos resultados.

O método serve somente para calcular a idade das águas de maneira aproximada. Alguns exemplos mostrados por Cherdyntsev são dados na Tabela X abaixo:

Tabela X

Datação de Algumas Águas, a Partir das Concentrações de Rádio e Radônio, pelo Método de Cherdyntsev⁽¹³⁾

Água natural	concentração de		$\frac{[Ra]}{[Rn]}$	Idade calculada de acordo com a equação
	Radônio nCi/l	Rádio $10^{-12}g/l$		
Água superficial do Cáucaso	386	7,3	$1,9 \times 10^{-4}$	170 dias
Água sob camada petrolífera no Cáucaso	3,5	0,79	$2,2 \times 10^{-3}$	5 anos
Água subterrâneas no norte do Cáucaso	11,7	9,5	$8,1 \times 10^{-3}$	19 anos
Água sob camada petrolífera na Ásia Central	3,0	300	1,0	∞

CAPÍTULO 2

REVISÃO DAS TÉCNICAS DE ANÁLISES

O radônio pode ser identificado por sua meia-vida (3,82 dias) ou por espectrometria de seus produtos de decaimento. A detecção simplifica-se por ser o radônio o único gás entre os elementos radioativos que ocorrem naturalmente e o único gás radioativo emissor de partículas alfa⁽⁵⁷⁾.

A maioria dos métodos para a determinação do teor de radônio em águas consiste na remoção do gás dissolvido, seja por aquecimento da solução, por agitação da solução dentro de um recipiente ou por borbulhamento de um gás através da solução. Neste último caso, o gás que atua como carregador pode ser simplesmente o ar.

Lucas⁽³⁶⁾ desenvolveu um sistema de detecção de radônio, conhecido também como método de emanção, onde a amostra de água é degaseificada pela passagem de um gás de arraste (hélio ou argônio). O gás é purificado pela eliminação da umidade e do CO_2 e o radônio fica retido numa armadilha de carvão ativo, esfriada a temperatura de -76°C mediante uma mistura de gelo seco e acetona. Posteriormente, o radônio é liberado do carvão ativo por aquecimento e transferido para uma câmara de cintilação.

A fração de ^{222}Rn removida da amostra de água é determinada pela relação entre o fluxo do gás de arraste e o volume da amostra. Experiências sobre a remoção de radônio em amostras de água, para vazões de gás entre 0,5 l/min e 2 l/min, mostraram que a passagem de um volume de gás de arraste igual a duas vezes o volume da amostra, retira 50% do radônio presente na água⁽³⁶⁾.

A retenção do radônio no carvão ativo, a -76°C , será superior a 99,5%, sempre que o gás estiver livre de umidade e de CO_2 . Portanto, intercalam-se no sistema armadilhas de condensação e de sílica-gel para a retenção de umidade, e armadilhas de "ascarite" (NaOH e asbesto) para a remoção de CO_2 .

A liberação do radônio adsorvido no carvão ativo alcança valores próximos a 100% quando aquecido a 500°C por 5 minutos⁽³⁶⁾ ou a 350°C por 10 minutos⁽⁵⁰⁾.

A câmara de cintilação desenvolvida por Lucas⁽³⁵⁾, consiste num recipiente cilíndrico revestido internamente por uma camada fina de $\text{ZnS}(\text{Ag})$, com sua parte inferior formando uma janela de quartzo transparente. As dimensões da câmara são compatíveis com o alcance máximo das partículas alfa no ar (Figura 7).

Para fazer a medição, a janela da câmara de cintilação é colocada sobre o fotocátodo de um tubo fotomultiplicador, dentro de uma caixa escura, após atingido o equilíbrio radioativo entre o radônio e seus produtos de decaimento de meia-vida curta.

Quando as partículas alfa atingem a substância cintiladora, $\text{ZnS}(\text{Ag})$, ocasionam a emissão de fótons de luz ultravioleta que, após atravessar a janela de quartzo, são detectados pelo tubo fotomultiplicador que está conectado a um sistema eletrônico de contagem.

Estas câmaras apresentam uma eficiência de contagem de 89,7% e uma taxa de radiação de fundo de 0,05 cpm a 0,4 cpm.

Um outro sistema para a detecção de radônio baseia-se na utilização de câmaras de ionização. As partículas alfa ionizam o gás dentro da câmara, dando origem a uma corrente elétrica que pode ser medida por um circuito eletrométrico. Este sistema tem a vantagem de ser relativamente insensível a

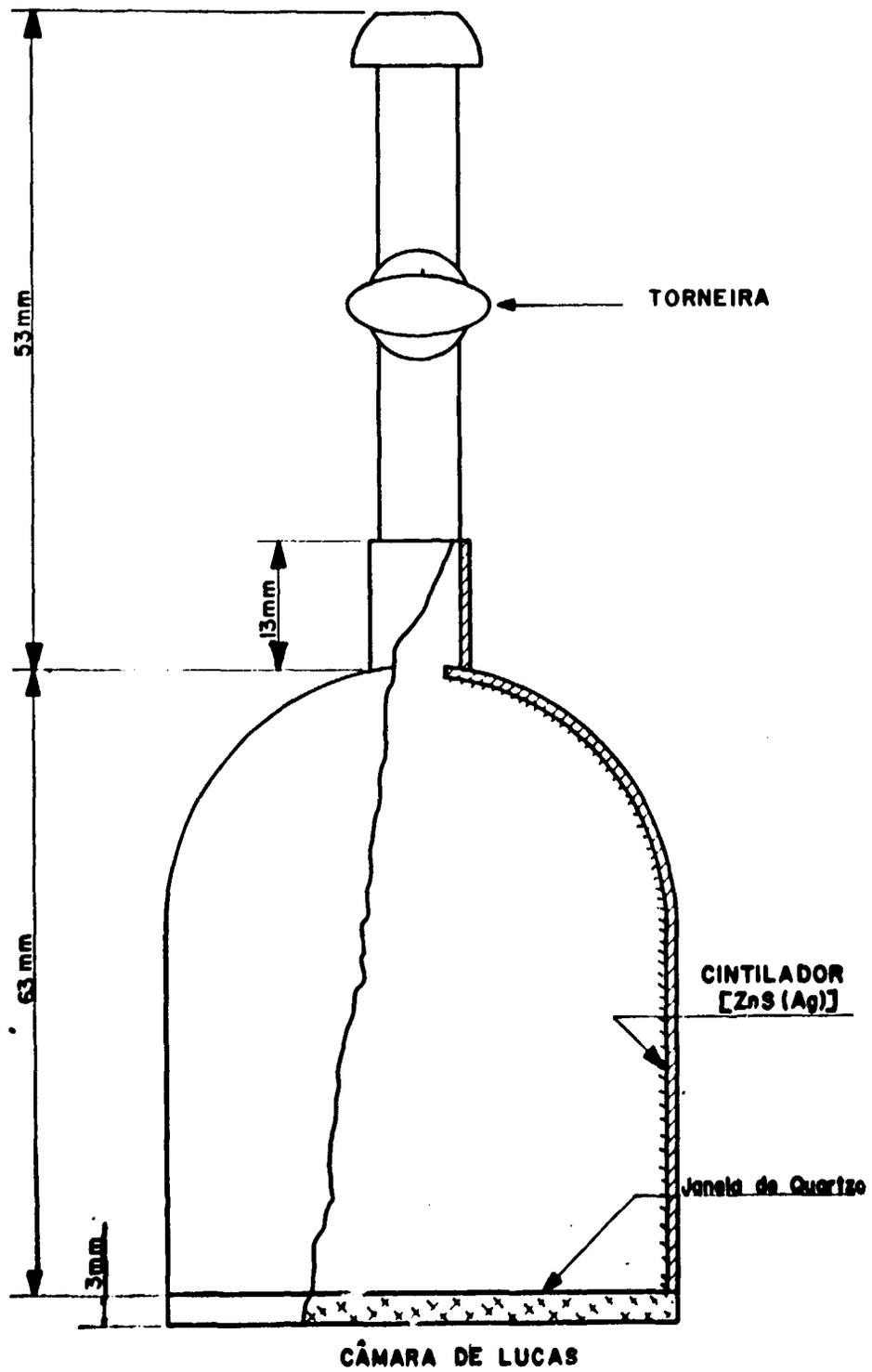


Figura 7 - Câmara de Cintilação do Tipo Lucas

pequenas variações na composição do gás, com uma exceção: o vapor de água, que deve ser removido antes de entrar na câmara⁽⁵⁷⁾.

Longo^(33,34) determinou a concentração de radônio de algumas fontes de águas minerais do Estado de São Paulo, utilizando uma câmara de ionização. A amostra de água foi vigorosamente agitada para completa remoção do radônio, que, antes de ser transferido para a câmara, passou por um tubo contendo uma solução de ácido sulfúrico concentrado com a finalidade de reter a umidade.

Pohl e Pohl-Rüling⁽⁵¹⁾ utilizaram borbulhamento de ar para a remoção de radônio da amostra de água. O ar de arraste, após a sua passagem por um tubo contendo CaCl_2 com a finalidade de reter a umidade, foi coletado em uma câmara de ionização.

A espectrometria alfa com detectores líquidos de cintilação, não é uma técnica muito difundida para a determinação do teor de radônio em águas. Porém, o fato de ser o radônio altamente solúvel nos compostos orgânicos normalmente utilizados como soluções cintiladoras, faz com que esse método apresente uma eficiência de detecção grande⁽²⁵⁾.

Darrall, Richardson e Tyler⁽¹⁶⁾ desenvolveram uma técnica em que o radônio é adsorvido em sílica-gel à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) e transferido, junto com a sílica-gel, para um líquido cintilador onde se dissolve, sendo em seguida analisado em um espectrômetro de cintilação. O método consiste em colocar a amostra de água em um frasco borbulhador onde o radônio é arrastado por um fluxo de gás nitrogênio igual a 10 vezes o volume da amostra. O radônio retido é condensado em sílica-gel contida num tubo em forma de U esfriado com nitrogênio líquido. Logo após, o tubo em U é levado à temperatura de 0°C para liberar o nitrogênio e a sílica-gel é transferida para o recipiente de contagem que contém uma solução cintiladora a base de tolueno. Nessas condições, praticamente todo o radônio se dissolve no líquido. O menor limite de detecção, para um nível de confiança de 95% e um tempo de contagem de 100 minutos, foi de 0,1 pCi de radônio (Figura 8).

Smith, Barretto e Pournis⁽⁵⁹⁾ descrevem dois métodos simplificados para a análise de radônio em águas. No primeiro método, mostrado na Figura 9, a amostra de água é introduzida em um tubo borbulhador que é isolado logo em seguida do sistema. Logo após, é feito vácuo na câmara de cintilação e no restante do sistema, permitindo-se a saída controlada da amostra de água pelo fundo do frasco borbulhador. A medida que a água sai, o ar entra no borbulhador através de um disco cerâmico poroso que provoca sua dispersão em pequenas bolhas, facilitando o arraste do radônio dissolvido na água. A mistura de ar e radônio que fica no borbulhador é posteriormente transferida para a câmara de cintilação, aproveitando a diferença de pressão. A eficiência de degaseificação desse método é de aproximadamente 95%.

O outro método descrito pelos autores e idealizado pela Atomic Energy of Canada Ltd., permite uma remoção apenas parcial do radônio contido numa amostra de água. O método (Figura 10) emprega uma garrafa de polietileno de um litro que tem acoplado, através da tampa, um difusor de gás. O ar é reciclado dentro do sistema, por meio do difusor, através da amostra de água, até atingir um nível constante de radônio na câmara detectora (em aproximadamente 1 minuto). A circulação é então interrompida e a amostra contada. Esse método apresenta uma eficiência de degaseificação de somente 10% a 15% e, portanto, só serve para amostras de água com concentrações altas de radônio.

Magri e Tazioli⁽³⁹⁾ determinaram a concentração de radônio das águas, "in situ", medindo a atividade gama de seus produtos de decaimento fixados em carvão ativado (utilizado para a filtração de água), utilizando um detector de NaI(Tl) . As experiências realizadas mostraram que, na maioria dos casos, um tempo de filtração de aproximadamente 2 horas é suficiente para fixar quantidades mensuráveis de radônio no carvão ativo. O método é afetado por alguns fatores de erro que não podem ser evitados, como: variações de pressão atmosférica, diferenças entre a temperatura ambiente e a temperatura de água, imprecisão quanto ao volume exato de água filtrada através do carvão, e presença de outros gases na água, além do radônio, em concentrações altas (por exemplo CO_2). A concentração mínima de radônio detectada por este método foi de 10 pCi/l.

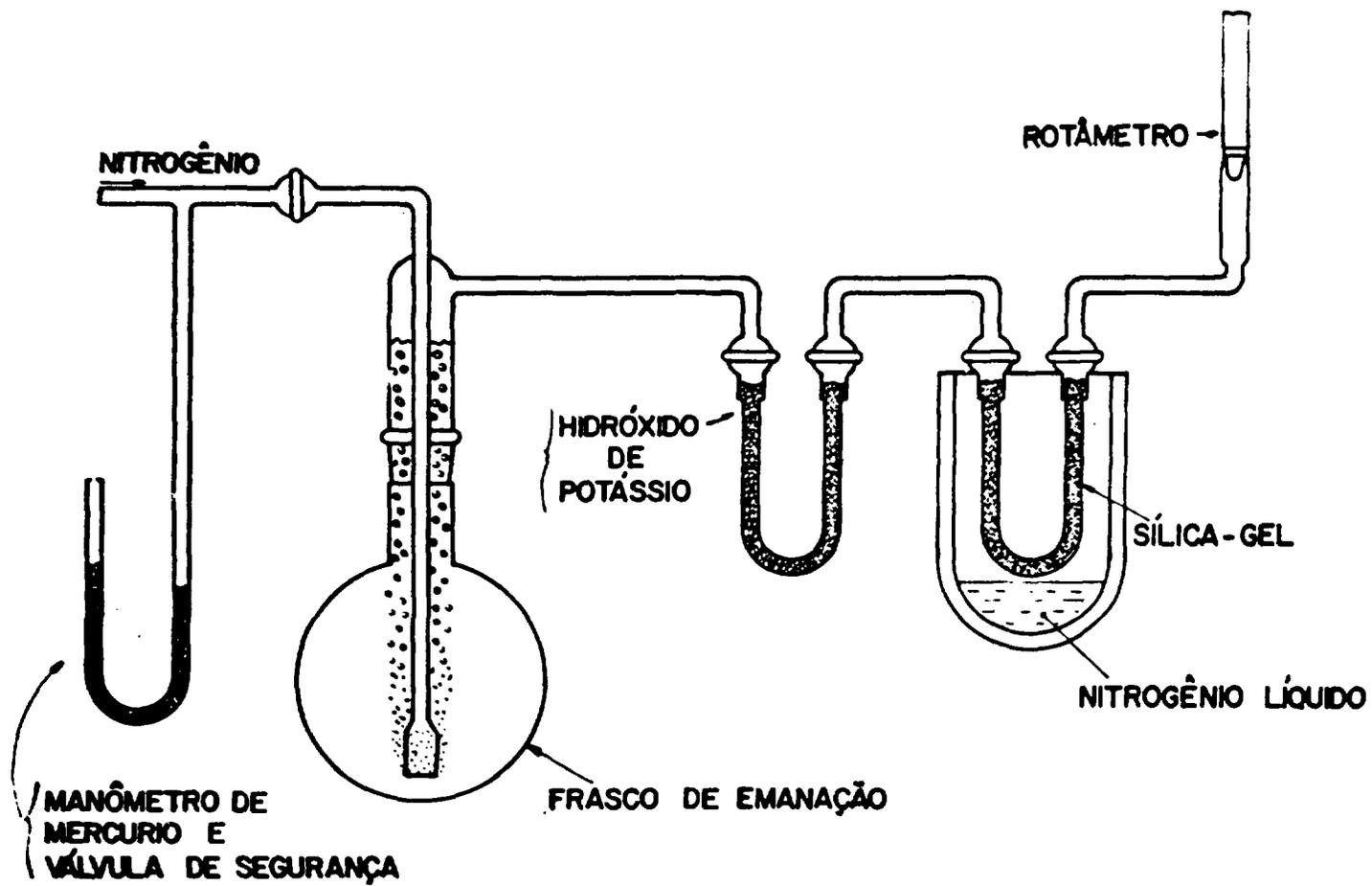


Figura 8 - Esquema do Sistema de Separação e Concentração do Radônio em Sílica-Gel

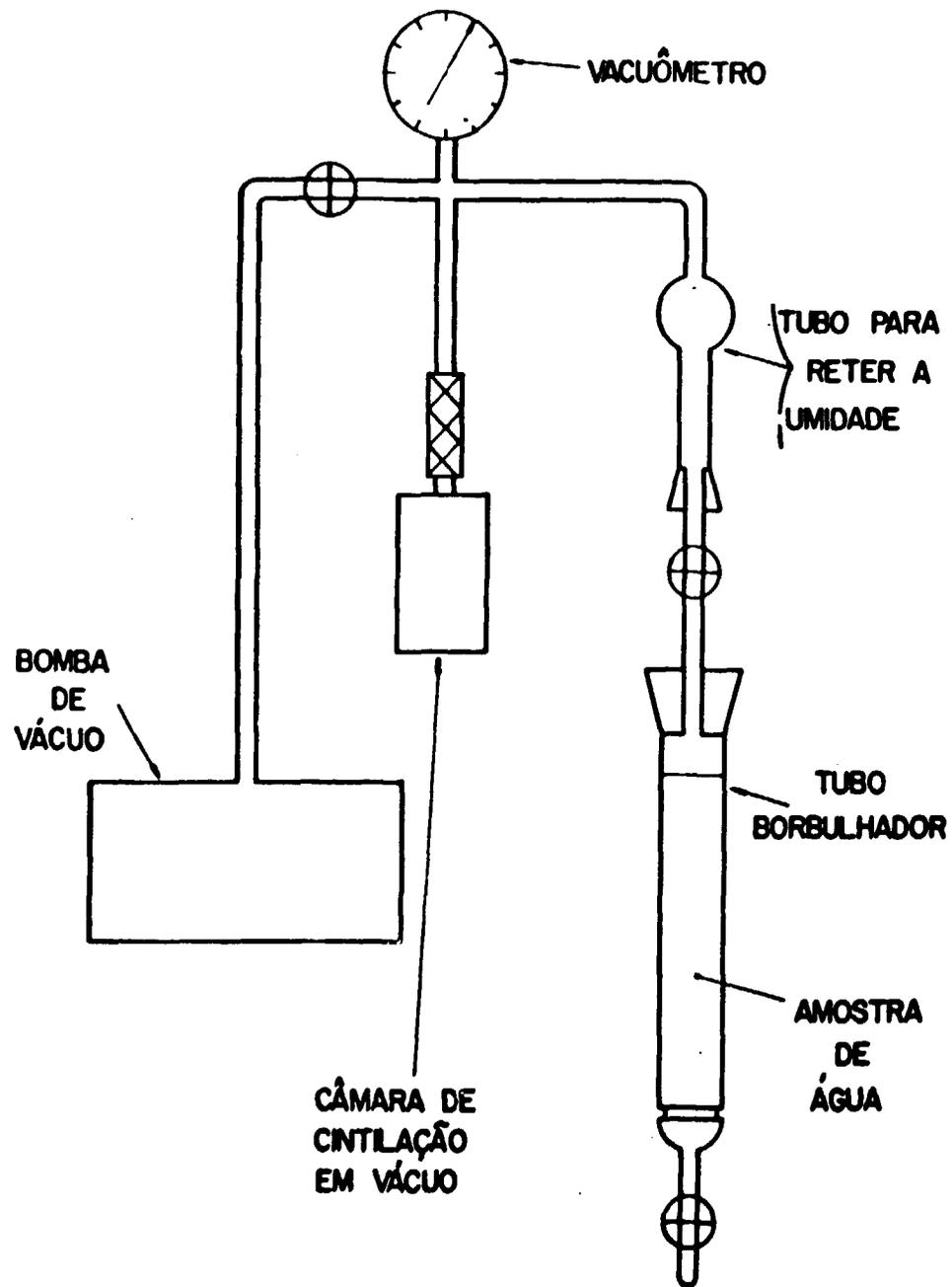


Figura 9 - Esquema do Sistema de Separação e Medida do Radônio, Descrito por Berreto e Outros

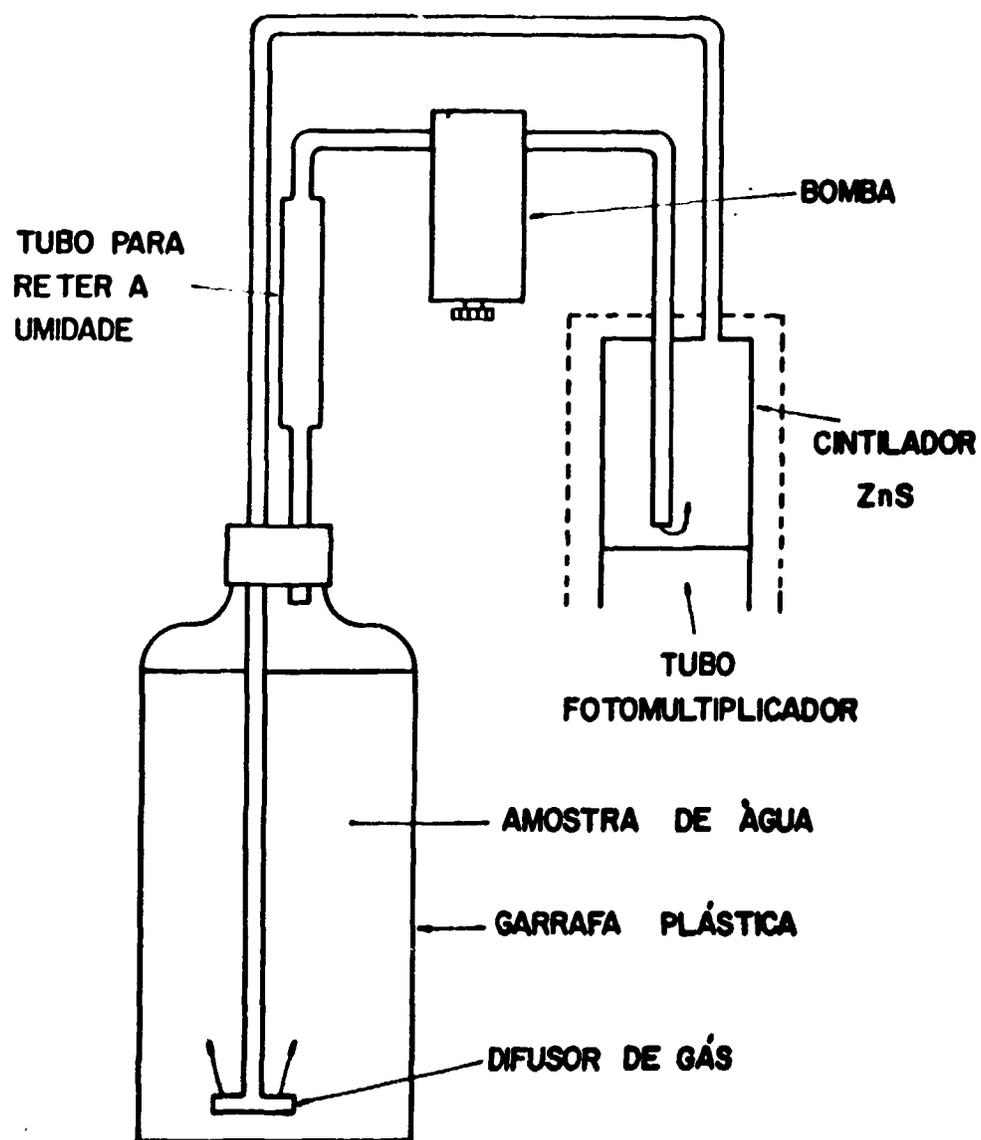


Figura 10 - Sistema de Detecção do Radônio Idealizado pela Atomic Energy of Canada LTD (AECL)

Kobal e Kristan⁽²⁹⁾ determinaram a concentração de radônio em água usando um sistema de condensação com nitrogênio líquido (Figura 11). O radônio é arrastado da amostra de água por um fluxo de gás nitrogênio com uma vazão de 50 ml/min a 80 ml/min. O gás passa através de uma solução saturada de hidróxido de potássio, de nitrato de chumbo a 10% e ácido sulfúrico concentrado, para remover o CO₂, o sulfeto de hidrogênio e a umidade respectivamente, e o radônio é condensado em um tubo em forma de U, esfriado à temperatura de nitrogênio líquido (-196°C). O gás é transferido para a câmara de cintilação, previamente em vácuo, por aquecimento do tubo em U até a temperatura ambiente. Um fluxo adicional de nitrogênio é usado para transferir o radônio para a câmara de cintilação, até alcançar a pressão atmosférica. Verificou-se que o método apresenta uma sensibilidade de 1 pCi de radônio por litro de água, e um erro de ± 5%.

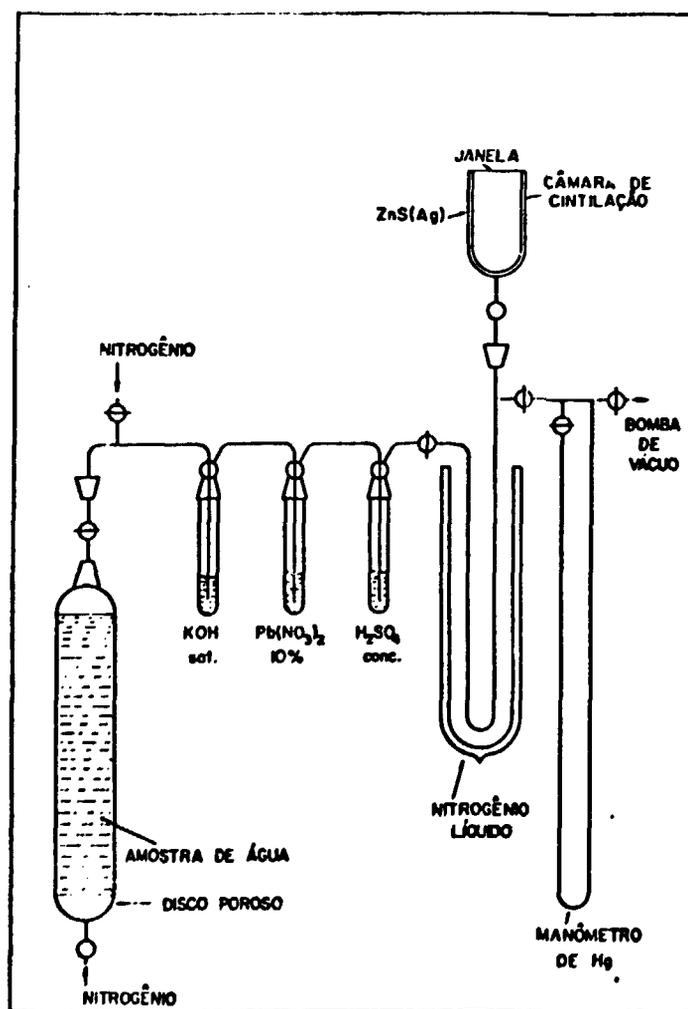


Figura 11 - Esquema do Sistema de Separação e Concentração do Radônio em Nitrogênio Líquido

Mastinu⁽⁴¹⁾ usou para a condensação de radônio o mesmo sistema descrito anteriormente, mudando apenas alguns parâmetros e usando hélio como gás de arraste. O hélio tem a vantagem, sobre o nitrogênio, de não condensar à temperatura de -196°C , o que permite a livre circulação do gás através do tubo em U. A eficiência total do método foi de $2,61 \pm 0,14$ cpm/pCi de ^{222}Rn .

Conlan, Henderson e Walton⁽¹⁵⁾, também usaram esse mesmo sistema de arraste e purificação de radônio, modificando apenas a câmara detectora, constituída por um cilindro de Perspex (polimetacrilato de metila) com uma cavidade esférica de 48 ml, recoberto com uma camada de ZnS(Ag). A eficiência total do método foi determinada mediante uma solução padrão de ^{226}Ra obtendo-se um resultado ao redor de 55%.

Kelkar e Joshi⁽²⁸⁾ descrevem um método para a determinação de rádio e radônio em águas, onde o rádio é coprecipitado com bário como sulfato. A esse precipitado adiciona-se o ZnS(Ag) que atua como cintilador, fornecendo uma geometria de contagem excelente para a amostra. As amostras são contadas por meio de um tubo fotomultiplicador, a intervalos de 30 minutos nas primeiras 3 horas e, transcorrido esse período, após 24 e 72 horas. As contagens cada 30 minutos durante as primeiras 3 horas servem para o cálculo da concentração de radônio enquanto que, as contagens 24 horas após, fornecem a concentração de rádio. As contagens após 72 horas ajudam a verificar se a atividade da amostra provém principalmente do ^{226}Ra e de seus produtos filhos. Os autores concluíram que apesar do método ser menos sensível para a determinação do radônio que outros métodos convencionais, ele é rápido, de custo baixo e tem boa precisão.

Noguchi e Wakita⁽⁴⁵⁾ desenvolveram um método prático para medidas contínuas de radônio em águas subterrâneas, visando relacionar o aumento da sua concentração com os fenômenos de abalos sísmicos (Figura 12). O sistema de detecção consiste de uma câmara de cintilação recoberta com ZnS(Ag) e de um recipiente de separação onde a água subterrânea circula com um fluxo constante (de 1 l/min a 3 l/min). O radônio dissolvido passa para a fase gasosa por difusão, se equilibra com o radônio contido na água de acordo com o seu coeficiente de distribuição e a energia alfa é detectada num sistema de contagem. A câmara de cintilação é mantida a uma temperatura de aproximadamente 10°C acima da temperatura da água para evitar a condensação de vapor sobre a superfície cintiladora o que provocaria uma diminuição na eficiência de contagem. A concentração mínima detectável por esse método é de 0,6 pCi/l.

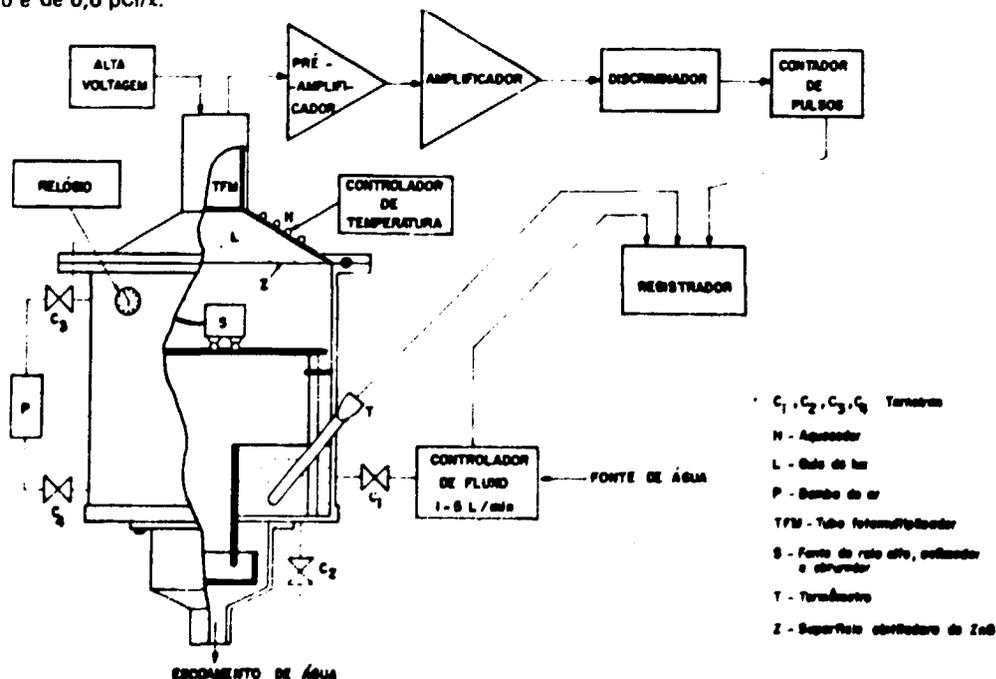


Figura 12 - Configuração do Detetor e Diagrama de Blocos do Sistema de Medidas Contínuas de Radônio em Águas Subterrâneas

Gregory⁽¹⁵⁾ descreve um método para a determinação do teor de radônio em água, baseado no equilíbrio do ^{214}Bi com o ^{222}Rn . O ^{214}Bi é precipitado na amostra de água por uma solução carregadora (10 mg Bi^{2+} /ml em 1M de HNO_3) e tratado quimicamente até a sua pureza. O ^{214}Bi é separado e medido em um detector beta "Beckman Wide Beta II counter".

CAPÍTULO 3

MÉTODOS UTILIZADOS

Dentre os métodos para a determinação de teor de radônio nas águas resumidos no Capítulo 2 escolheram-se, para desenvolver este trabalho, a técnica de emanção e a de contagem alfa com detectores líquidos de cintilação.

O método de emanção baseado no esquema de Lucas⁽³⁶⁾ requer a instalação de um sistema simples e de baixo custo, para a concentração do gás por adsorção em carvão ativo à baixa temperatura, e fornece uma sensibilidade de medição elevada.

A técnica de medição com detectores líquidos de cintilação permite a determinação rápida, precisa e confiável dos teores de radônio normalmente presentes nas águas subterrâneas. Um fator decisivo para sua escolha foi o fato do CARREI já dispor de um equipamento adequado para sua aplicação.

1.1.0 – Método de Emanção

Neste método, os gases originariamente dissolvidos na água são transferidos para a câmara de cintilação do tipo "Lucas" e a atividade alfa é medida colocando-se a janela da câmara em contato com o fotocátodo de um tubo fotomultiplicador conectado a um sistema eletrônico de contagem. Para obter a quantidade de ^{222}Rn contido numa amostra, a partir da contagem alfa de uma câmara de cintilação, é necessário considerar o decaimento alfa do próprio ^{222}Rn , do ^{218}Po e do ^{214}Po (item 1.4.0.). Portanto, por cada átomo do gás que se desintegra, obtêm-se 3 partículas alfa.

1.1.1 – Equipamento e Instrumentação

Para a detecção das partículas alfa provenientes tanto do ^{222}Rn como de seus produtos de decaimento, foram utilizadas câmaras de detecção revestidas internamente com uma fina camada de sulfeto de zinco ativado com prata, $\text{ZnS}(\text{Ag})$, composto luminescente que tem a propriedade de emitir fótons no espectro de luz visível e ultra-violeta, na região dos 4.500 Å, por interação com as partículas alfa.

Os fótons emitidos pela superfície luminescente do $\text{ZnS}(\text{Ag})$ foram detectados com um sistema analisador monocanal portátil, marca Ludlum – modelo 2.200. Este sistema consiste basicamente das seguintes partes: 1) um tubo fotomultiplicador; 2) bateria; 3) pré-amplificador; 4) amplificador; 5) analisador monocanal; 6) contador de pulsos; 7) controlador de tempo e 8) fonte de alta tensão. A figura 13 mostra esquematicamente o sistema completo de detecção e contagem.

Durante a medição, a janela de discriminação de pulsos do analisador monocanal permanece aberta para permitir a contagem de todas as partículas alfa emitidas pelo radônio e seus produtos de decaimento dentro da câmara de cintilação, independentemente de sua energia.

3.1.2 – Sistema de Separação e Concentração do Radônio

Usou-se um sistema semelhante ao empregado por Lucas⁽³⁶⁾, onde o gás radônio é separado da amostra de água por arraste com argônio (ou ar) e concentrado por retenção em carvão ativo a baixa temperatura (-76°C).

A Figura 14 mostra esquematicamente o sistema utilizado nas experiências, que está constituído por:

- 1) um tubo (A) que contém o argônio utilizado como gás de arraste;
- 2) um rotâmetro (B) que mede o fluxo do gás;
- 3) um borbuhador (C) onde se coloca a amostra de água radioativa;
- 4) uma armadilha (D) refrigerada com uma mistura de gelo seco e acetona (-76°C) para reter a umidade;
- 5) uma armadilha (E) de ascarite (mistura de NaOH e asbesto) e sílica-gel, para reter o resto da umidade, CO₂ e vapores de outros gases acidificados eventualmente presentes na amostra de água;
- 6) uma armadilha (F) de carvão ativo refrigerado a -76°C, para reter o radônio;
- 7) um forno elétrico cilíndrico (G), com temperatura controlada por um termo-par previamente calibrado, para provocar, por aquecimento, a liberação do radônio adsorvido no carvão ativo;
- 8) uma bomba de vácuo (H);
- 9) uma câmara de cintilação (I), onde o gás é transferido para posterior contagem.

A transferência do gás retido pelo carvão ativo para a câmara detetora faz-se por aquecimento sob vácuo. A pressão dentro da câmara deve ser igualada a pressão atmosférica, logo após a entrada do gás.

3.1.3 – Interferências

O ²²²Rn é o único elemento gasoso da série do Urânio-238. Como método de emanção envolve somente a remoção dos gases, não há possibilidade de interferências de outros elementos radioativos desta série.

A eventual interferência dos outros dois isótopos do radônio: o ²²⁰Rn, membro da série do ²³²Th, com meia-vida de 54 segundos (denominação antiga: toron) e o ²¹⁹Rn, membro da série do ²³⁵U, com meia-vida de 3,92 segundos (denominação antiga: actinon) fica eliminada por serem as suas meias-vidas extremamente curtas, comparadas com o intervalo de tempo entre a separação dos gases da amostra de água e o início da contagem.

3.2.0 – Método de Contagem Alfa com Detectores Líquidos de Cintilação

Os detectores líquidos de cintilação consistem em uma solução diluída de um ou mais compostos fluorescentes num solvente orgânico.

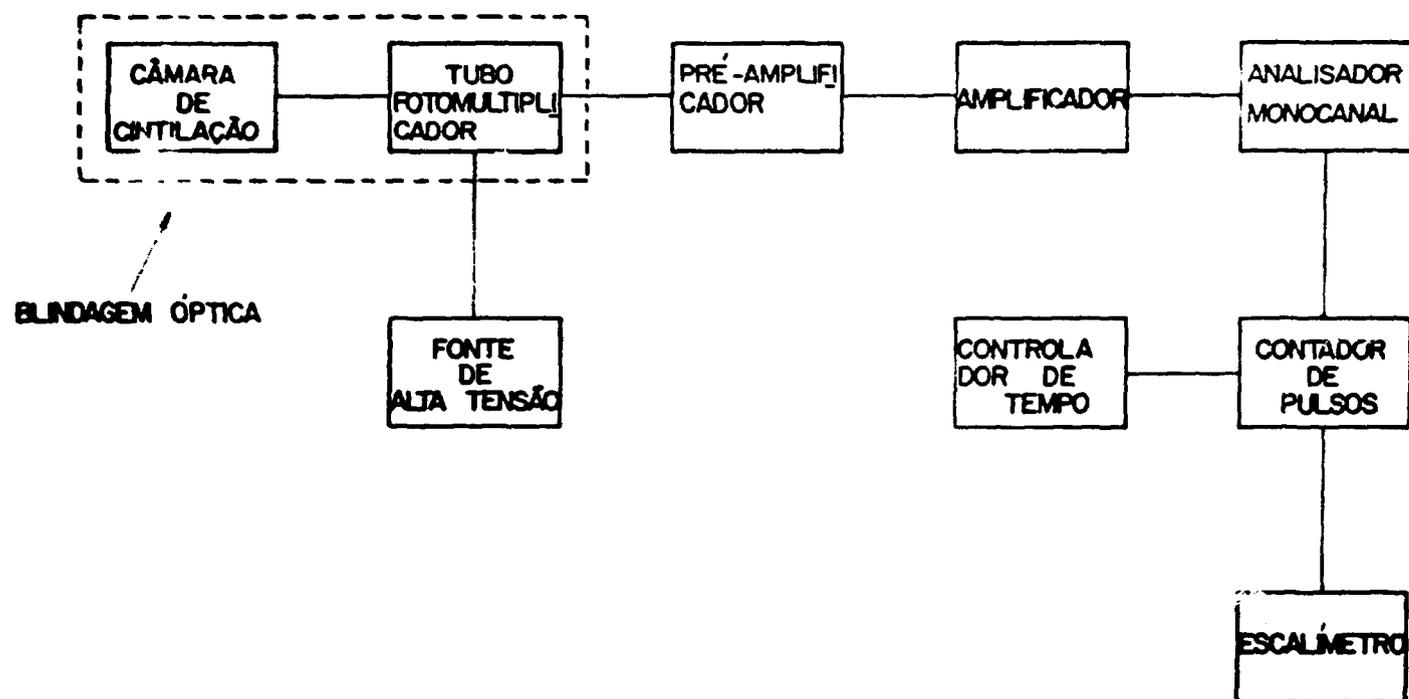


Figura 13 – Sistema de Detecção e Contagem Usado no Método de Emissão

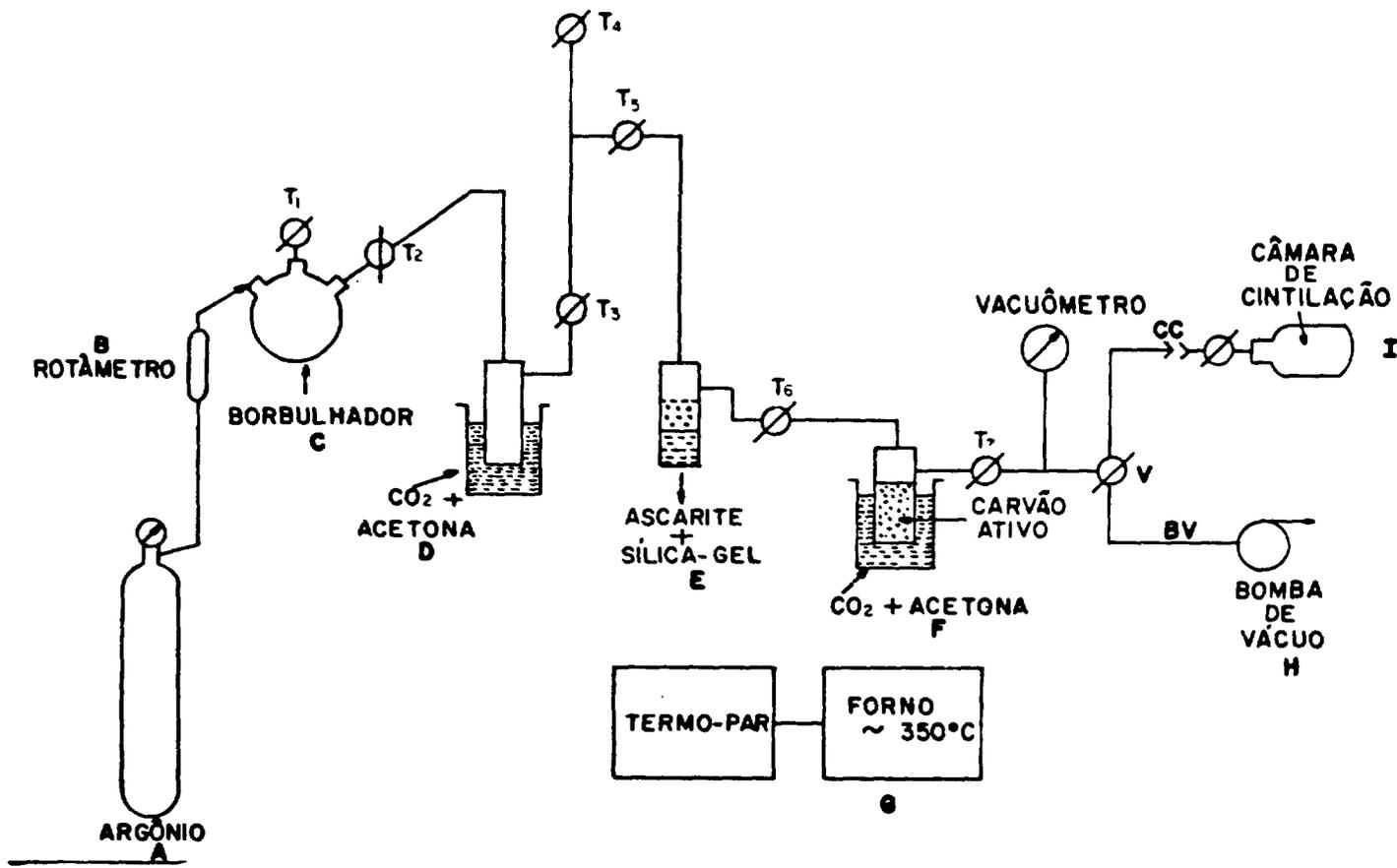


Figura 14 - Esquema do Sistema para Recuperação do Radônio Dissolvido em Água

A substância cuja radioatividade se deseja medir é dissolvida ou dispersada homogeneamente na solução cintiladora, de tal maneira que os átomos radioativos ficam completamente imersos no meio detector, obtendo-se praticamente uma geometria de contagem 4π , sem problemas de auto-absorção.

Portanto, esta técnica apresenta eficiências de detecção altas para radiações em que a transferência linear de energia no material cintilador é elevada, como é o caso das partículas alfa e beta.

Outra vantagem do método, especialmente quando aplicado à determinação da radioatividade natural das águas minerais, é a extrema simplicidade na preparação das amostras.

3.2.1 – Processo de Cintilação em Líquidos

Numa primeira etapa, a energia da radiação ionizante é cedida, mediante múltiplos e sucessivos processos de interação, ao solvente, provocando a ionização de seus átomos e a excitação eletrônica de suas moléculas. A energia de excitação eletrônica do solvente é transferida em seguida para as moléculas do soluto primário (material fluorescente), que cintilará com a emissão de fótons, sempre que energizado. Esta transferência de energia é completada em aproximadamente 10^{-9} segundos⁽⁴⁶⁾.

As moléculas excitadas do soluto fluorescente retornam ao seu estado estável, emitindo fótons na região do visível e ultra-violeta. Conforme Horrocks⁽²³⁾, cada molécula excitada pode emitir somente um fóton que, por sua vez, terá uma energia específica. Se toda a energia da radiação é absorvida no detector, como é o caso das partículas alfa, a quantidade de centros excitados, isto é, a intensidade de fluorescência, será diretamente proporcional à energia da radiação ionizante.

Se um outro composto fluorescente (soluto secundário) estiver também presente na solução, ele poderá absorver os fótons provenientes do soluto primário e reemitir-los em um novo comprimento de onda, maior que o original. O agregado de um soluto secundário permite adaptar o espectro de emissão da solução cintiladora ao espectro de absorção do material que forma o fotocátodo dos tubos fotomultiplicadores, aumentando-se assim a eficiência de detecção.

Os fótons re-emitidos pelo soluto secundário atravessam o detector líquido, as paredes de seu recipiente, a janela do tubo fotomultiplicador e atingem o material do fotocátodo, liberando uma quantidade inicial de fotoelétrons que é proporcional ao número de fótons incidentes.

Os fotoelétrons são acelerados e multiplicados progressivamente pelos dinodos que compõem o tubo fotomultiplicador até chegar ao anodo, onde produzem um pulso negativo de voltagem à saída. A amplitude desse pulso, da ordem dos milivolts, é proporcional ao número inicial de fotoelétrons que lhe deu origem ou seja, no caso da medição de partículas alfa e beta, à energia dessas partículas.

Portanto, os detectores líquidos de cintilação podem ser utilizados, em conjunção com circuitos analisadores de amplitude de pulsos, como espectrômetros.

A maioria dos espectrômetros de detectores líquidos de cintilação possuem sistema de coincidência, isto é, dois tubos fotomultiplicadores recebendo fótons de uma mesma amostra. A principal vantagem do uso deste sistema é a redução da taxa de radiação de fundo.

A Figura 15 mostra um desenho esquemático do processo de medição com detectores líquidos de cintilação.

3.2.2 – Eficiência de Cintilação

Como consequência da interação da radiação ionizante com os átomos da solução cintiladora, originam-se, segundo a complexidade das moléculas afetadas, algumas das seguintes espécies: íons,

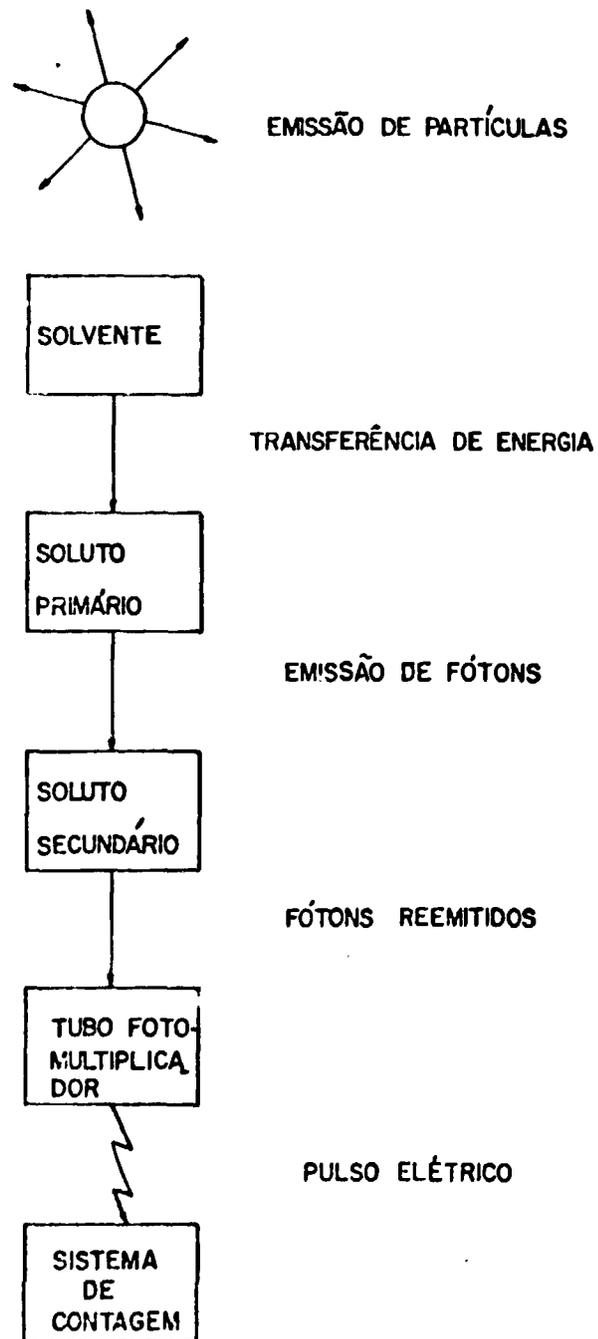


Figura 15 - Desenho Esquemático do Processo de Mediçõo com Detectores Líquidos de Cintilação

moléculas excitadas, radicais livres, fragmentos, etc.. Estas espécies constituem centros ativos capazes de induzir reações secundárias e a distribuição de sua densidade ao longo do caminho percorrido pela radiação, determina a natureza (física ou química) desses processos⁽²³⁾.

Geralmente, os processos químicos consistem em reações de neutralização, de radical livre e de decomposição e, os processos físicos, na emissão de calor, raios-X e luz, esta última por fenômenos de fluorescência e fosforescência.

Nas soluções cintiladoras, qualquer um desses processos tem uma probabilidade determinada de ocorrer, de maneira que, no final, a emissão de fótons por fluorescência será afetada pela competição das outras reações secundárias possíveis.

A concentração das espécies produzidas ao longo da passagem da radiação ionizante por um meio qualquer, está relacionada com sua ionização específica nesse meio (perda de energia por unidade de caminho percorrido), sendo esta bem mais alta para partículas alfa do que para beta, isto é: a densidade de centros ativos produzidos ao longo da trajetória das partículas alfa numa substância é muito maior do que para partículas beta⁽⁸⁾.

Investigações feitas sobre a resposta de cintilação para partículas alfa e beta, revelaram que a excitação de uma solução cintiladora líquida por uma partícula alfa de uma energia determinada, produzirá, em média, o mesmo número de fótons por MeV, que um elétron com uma energia quase dez vezes menor. Isto é, a resposta (em fótons de luz) de um cintilador orgânico para partículas alfa de 5 MeV será somente 10% do que aquela para partículas beta da mesma energia^(9,22,38,58).

A explicação é que aproximadamente 90% das moléculas de solvente excitadas pela partícula alfa ao longo de seu percurso, são neutralizadas pelas reações de competição antes que tenham oportunidade de transferir sua energia para as moléculas fluorescentes do soluto que, em caso contrário emitiriam fótons⁽²³⁾.

3.2.3 – Eficiência de Medição

A eficiência de medição (isto é, a relação entre a taxa de contagem observada em uma amostra e a sua verdadeira taxa de desintegração) é função de diferentes variáveis, sendo que algumas dependem exclusivamente do sistema de detecção e outras obedecem as leis das flutuações ao acaso.

Dentre os fatores que podem aumentar ou diminuir a eficiência do sistema de medição podemos citar:

- a) composição da solução cintiladora: a eficiência de conversão da solução cintiladora é função da concentração do soluto fluorescente;
- b) volume do cintilador líquido: é um fator importante, porque o alcance máximo da radiação na solução pode ser maior que o caminho percorrido dentro dela;
- c) propriedade dos tubos fotomultiplicadores (eficiência, multiplicação, resposta do espectro, etc.) e do sistema eletrônico de registro (ex.: analisador de altura de pulso);
- d) temperatura da amostra: verificou-se que a diminuição da temperatura do sistema de detecção provoca uma diminuição no ruído dos tubos fotomultiplicadores, aumentando-se, portanto, a eficiência de medição das amostras^(8,31).

3.2.4 – Soluções Cintiladoras

Os detectores líquidos de cintilação são soluções formadas por solventes e solutos orgânicos.

Utilizam-se como solventes: xileno, tolueno, benzeno, dioxano, ciclohexano e outros compostos.

As funções dos solventes são:

- a) dissolver os solutos fluorescentes e a amostra radioativa, com ou sem a ajuda de agentes estabilizantes, formando uma solução homogênea;
- b) absorver a energia da radiação nuclear, mediante os processos primários de interação, fundamentalmente por ionização e excitação;
- c) transferir a energia absorvida para as moléculas dos solutos fluorescentes.

Um bom solvente deve manter todas essas propriedades nas temperaturas relativamente baixas em que são operados os sistemas de contagem com detectores líquidos de cintilação.

Os solventes podem classificar-se em primários e secundários, de acordo com suas abundâncias relativas e respectivas funções no processo de cintilação.

A maior parte da energia da radiação é gasta, inicialmente, na ionização e excitação das moléculas do solvente primário. Uma fração da energia de excitação é transferida às moléculas do soluto por intermédio do solvente secundário, que, desse modo, aumenta a eficiência global do processo de cintilação.

Quanto aos solutos, devem apresentar as características seguintes:

- a) bom rendimento na conversão de energia de excitação a fótons;
- b) emissão de fótons com comprimento de onda na faixa desejada (dentro da região de máxima resposta dos fotocátodos);
- c) boa solubilidade e estabilidade quando em presença da amostra dissolvida;
- d) baixo custo.

Os solutos também podem ser classificados como primários ou secundários, com base nas suas funções no processo de cintilação. Nem sempre o comprimento de onda dos fótons emitidos pelo soluto primário coincide com o de máxima resposta eletrônica nos fotocátodos dos tubos fotomultiplicadores. Em geral, os fótons de luz ultra-violeta emitidos pelo soluto primário tem uma energia maior que a desejável e, nesses casos, adiciona-se à solução cintiladora um soluto secundário cuja função é absorver a luz proveniente do soluto primário e re-emitir-la num comprimento de onda maior.

Uma outra função é aumentar o número de fótons produzidos na solução cintiladora, por cada desintegração da amostra radioativa⁽³⁰⁾.

Consegue-se, assim, com o agregado do soluto secundário, melhorar a eficiência global de detecção.

As Tabelas XI e XII mostram os solutos primários e secundários normalmente utilizados e algumas de suas características.

3.2.5 - Recipientes de Medição:

Os recipientes de medição devem ser transparentes à luz produzida no sistema de cintilação em líquidos, ter baixo custo e apresentar uma baixa radiação de fundo.

Tabela XI
Características de Alguns Solutos Primários

Soluto primário	Abreviação	Pico máximo de fluorescência (nm)	Solubilidade em tolueno à 20°C (g/l)
p-terfenil	TP	342	5
2,5-difeniloxazol	PPO	375	400
2-fenil-5-(4-bifenil)-1,3,4-oxadiazol	PBD	375	12
2-(4'-t-butil-fenil)-5-(4''-difenil-1,3,4-oxadiazol)	Butil-PBD	385	130

Tabela XII
Características de Alguns Solutos Secundários

Soluto secundário	Abreviação	Pico máximo de fluorescência (nm)	Solubilidade em tolueno à 25°C (g/l)
1,4-bis-2-(5-feniloxazolil)-benzeno	POPOP	415	0,90
1,4-di-[2-(4-metil-5-feniloxazolil)]-benzeno	dimetil-POPOP	427	3,0
p-di-(o-metilestiril)-benzeno	bis-MSB	425	5,5
2-(4'-difenil)-6-fenilbenzoxazol	PBBO	397	5,0

Os tipos de recipientes mais comumente usados estão relacionados na Tabela XIII com algumas de suas características.

Tabela XIII
Tipos de Recipientes de Medição Normalmente Utilizados em
Sistemas de Cintiladores Líquidos

Tipo	Principal Vantagem	Principal Desvantagem
Vidro de boro-silicato (Pyrex)	Baixo custo	Alta radiação de fundo, absorção perto da região do UV
Vidro com baixo teor de potássio	Baixa radiação de fundo proveniente do ^{40}K	Alto custo, absorção perto do UV
Quartzo	Transmissão alta perto da região do UV	Custo alto
Polietileno	Baixa radiação de fundo, baixo custo e eficiência alta	Permeável aos Solventes orgânicos
Nylon	Baixa radiação de fundo	Permeável aos Solventes orgânicos e de custo alto
Teflon	Baixa radiação de fundo, eficiência alta e pode ser reusado	Custo alto

Desde que os solutos cintiladores que são utilizados normalmente emitem fótons de energias correspondente a comprimentos de onda entre 300 e 500 nm, é necessário que o recipiente seja transparente nessa região. O vidro comum não tem uma transmissão alta nesse intervalo de comprimento de onda.

A Figura 16 apresenta a transmissão em função do comprimento de onda do vidro de boro-silicato (Pyrex) e do quartzo. São mostradas também para comparação, as faixas de emissão de dois cintiladores que são empregados com frequência.

Observa-se na figura que os fótons emitidos pelo PPO serão absorvidos pelo vidro de boro-silicato mas não pelo quartzo. O uso de um deslocador do comprimento de onda, como o dimetil-POPOP, aumentará o número de fótons que atravessarão o recipiente de vidro de boro-silicato.

Com os recipientes de quartzo não há necessidade de utilizar um deslocador de comprimento de onda para aumentar o número de fótons transmitidos através do recipiente.

Os recipientes de polietileno, nylon e teflon, possuem, como principal característica, uma baixa radiação de fundo e permitem uma eficiência de contagem bem maiores do que os recipientes de vidro⁽³⁰⁾.

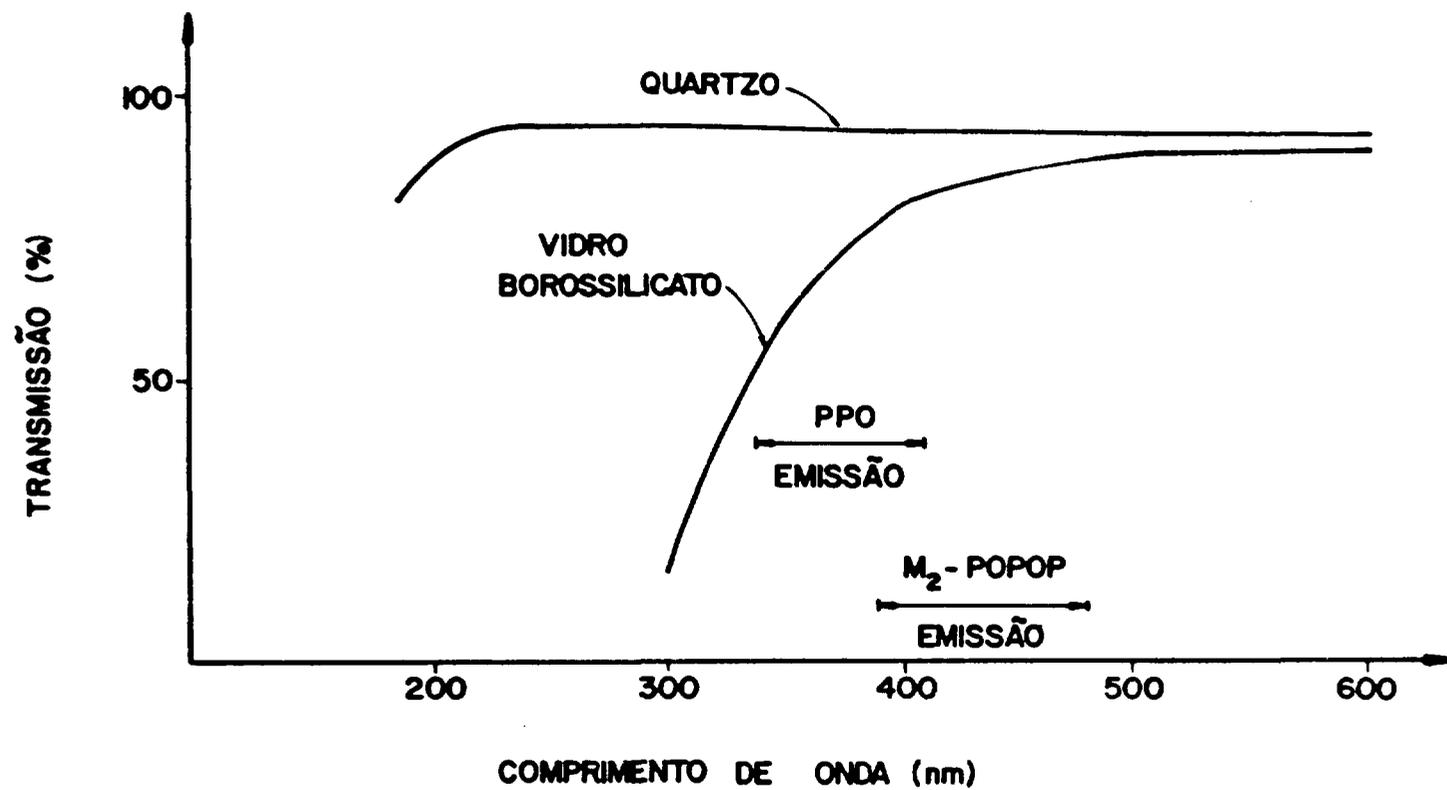


Figura 16 - Transmissão do Vidro de Boro-Silicato e do Quartzo, em Função do Comprimento de Onda

3.2.6 – Contagem de Emissores Alfa

A primeira demonstração da possibilidade de contagem de partículas alfa em uma solução cintiladora líquida, foi feita no ano de 1954⁽²²⁾.

Dois ou mais diferentes emissores alfa podem ser medidos simultaneamente em uma solução cintiladora líquida, sempre que a diferença de energia entre as respectivas partículas for maior que o poder de resolução do espectrômetro utilizado para a contagem⁽²³⁾.

A resolução (poder separador) de um espectrômetro é uma medida da facilidade de distinguir as respostas correspondentes a duas ou mais partículas semelhantes, com pequenas diferenças em suas energias. Essa grandeza é definida como a relação porcentual entre a largura do pico na meia-altura do valor máximo e o valor da abscissa correspondente, em unidades de altura de pulso ($R\% = \Delta AP / AP_{m\acute{a}x} \cdot 100$).

Quanto maior for o valor da resolução, pior será o poder separador do espectrômetro.

Pelo fato da altura de pulso não ser diretamente proporcional à energia das partículas alfa⁽²²⁾, além do termo resolução definido acima, usa-se o termo "resolução de energia" que é a relação porcentual entre a largura do pico à meia-altura do valor máximo, em MeV, e a energia da partícula, também em MeV, isto é:

$$RE\% = \Delta E / E_{\alpha} \cdot 100 \text{ (como está representado na Figura 17).}$$

Esta técnica de espectrometria alfa tem seu uso limitado por várias razões⁽³⁷⁾. Em primeiro lugar, a resolução de energia para partículas alfa de um equipamento comercial, especialmente construído para contagem beta, é muito pobre.

Em segundo lugar o problema da supressão de fótons ("quenching") tem impedido o uso de detectores líquidos de cintilação como um meio confiável de identificação de energias alfa. Usualmente, a supressão de fótons em contagem alfa não diminui a eficiência de contagem como acontece com as partículas beta; entretanto, a altura de pulso é diminuída, o que desloca a posição do espectro e torna muito difícil a sua identificação.

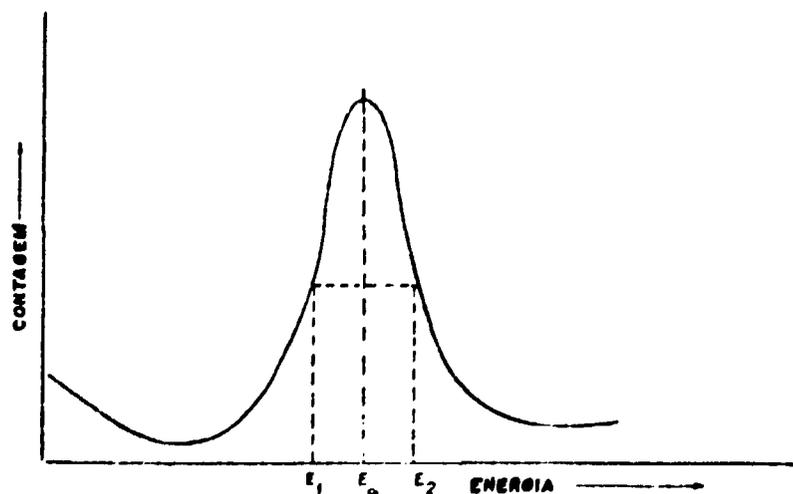


Figura 17 – Pico para a Definição de Resolução

Finalmente, outro fator limitante da técnica é a radiação de fundo, geralmente bem mais alta que nos detectores de barreira de superfície.

Contudo, vários estudos realizados demonstraram que os fatos acima descritos podem ser contornados satisfatoriamente. Por exemplo, a resolução de energia pode ser melhorada incorporando arranjos eletrônicos e ópticos apropriados no espectrômetro comercial. Para diminuir a radiação de fundo utilizam-se vários recursos, a saber: detectores de volume reduzido, uso de dois tubos fotomultiplicadores em circuito de coincidência, sistemas de contagens trabalhando a baixas temperaturas, etc..

A vantagem das soluções cintiladoras na detecção de partículas alfa é sua eficiência de aproximadamente 100%^(23,37,38,64). Além disso, este método de contagem apresenta uma reprodutibilidade e precisão elevadas, mesmo que o discriminador, o ganho dos amplificadores ou a intensidade dos fótons produzidos na solução cintiladora variem durante uma série de medidas⁽²⁶⁾.

O alcance das partículas alfa com energias na faixa de 4 MeV a 6 MeV, em soluções cintiladoras líquidas, é da ordem de 5×10^{-3} cm⁽²⁶⁾.

A resolução dos sistemas de contagem geralmente é muito pobre para partículas alfa, variando de 25% a 30%, sendo que para espectrômetros comerciais, onde usualmente não há acoplamento óptico entre o recipiente que contém a amostra e a janela dos tubos fotomultiplicadores, este valor pode atingir cerca de 50% a 60%.

Em resumo, o método de determinação de núcleos emissores alfa quando a resolução não é um fator importante (como neste caso), apresenta as vantagens seguintes:

- a) eficiência de contagem de aproximadamente 100%;
- b) ausência de auto-absorção nas amostras;
- c) rapidez e simplicidade na preparação de amostras;
- d) emprego de poucos produtos químicos.

Na determinação do gás radônio em equilíbrio radioativo com seus filhos de meia-vida curta, acrescenta-se a vantagem de que por cada átomo de radônio que se desintegra serão contadas simultaneamente 3 partículas alfa e 2 partículas beta. Além disso, o fato do radônio ser o gás nobre de maior peso atômico aumenta sua solubilidade nos hidrocarbonetos aromáticos comumente usados como solventes em soluções cintiladoras, facilitando sua detecção por esse método.

O requisito básico para que esse gás seja contado com eficiência alta, é a escolha de condições que favoreçam a solubilidade do gás no solvente.

A solubilidade está relacionada com o coeficiente de solubilidade D no equilíbrio, definido como:

$$D = \frac{\text{concentração do gás no solvente}}{\text{concentração do gás na fase gasosa}}$$

Desde que o valor de D aumenta com o decréscimo da temperatura, a quantidade do gás no solvente também aumentará. Portanto, obtém-se melhores condições de contagem com sistemas de detecção trabalhando em temperaturas reduzidas^(23,25).

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

4.1.0 – Coleta de Amostras

As amostras de águas minerais radioativas foram coletadas e fechadas hermeticamente em frascos de polietileno de dois litros.

Para evitar o escape de radônio durante a coleta, procurou-se produzir o mínimo de turbulência ao introduzir a amostra de água no frasco de polietileno.

Procurou-se coletar as amostras o mais perto possível do local de afloramento das fontes, preenchendo-se totalmente os frascos a fim de evitar a difusão do radônio para o ar. Anotou-se a hora da coleta para corrigir a concentração de radônio por decaimento.

Mediu-se também, no instante da coleta, o pH e a temperatura da água.

4.2.0 – Análise do Radônio pelo Método de Emissão

4.2.1 – Calibração do Sistema de Contagem

Em primeiro lugar, visando garantir uma sensibilidade de medição alta, determinou-se a melhor região de operação do tubo fotomultiplicador.

Para isso, usou-se uma fonte plana calibrada de ^{226}Ra de cinco centímetros de diâmetro com 6011 ± 181 desintegrações por minuto. A fonte encontra-se revestida com ZnS(Ag) e coberta com um disco de acrílico transparente, de um centímetro de espessura. A Figura 18 mostra as taxas de contagem obtidas em função das várias tensões aplicadas e observa-se que a melhor região de operação do tubo fotomultiplicador resulta entre os pontos 2,16 e 2,24 do potenciômetro de controle de alta voltagem que correspondem aproximadamente a 800 e 850 volts.

O potenciômetro de alta tensão foi fixado no ponto 2,20 e o ganho foi ajustado de maneira a obter uma taxa de contagem igual à atividade da fonte.

4.2.2 – Preparação das Câmaras de Cintilação

Foram construídas câmaras de cintilação para detecção de radônio, tomando como base os trabalhos efetuados por Lucas⁽³⁵⁾ e Higgins, Grune, Smith e Terrill⁽²¹⁾.

Utilizaram-se frascos do tipo erlenmeyer, marca Pyrex, por apresentarem uma transmissão maior a luz emitida do que os de vidro comum, de 125 ml de capacidade. Depois de lavados com uma solução fracamente ácida e com água destilada para remover as impurezas, foram revestidos internamente com uma camada adesiva de graxa de silicone. Este recobrimento obteve-se molhando a parte interna dos frascos com uma solução de graxa de silicone dissolvida em tetracloreto de carbono, na proporção de 250 gramas para 1 litro, e deixando evaporar completamente o solvente (o que ocorre em aproximadamente 24 horas).

Em seguida, colocando e agitando uma pequena quantidade, aproximadamente 10 gramas, de ZnS(Ag) em pó dentro dos frascos conseguiu-se aderir firmemente às paredes uma fina e uniforme película desse composto luminescente, mediante um suave movimento de rotação da câmara.

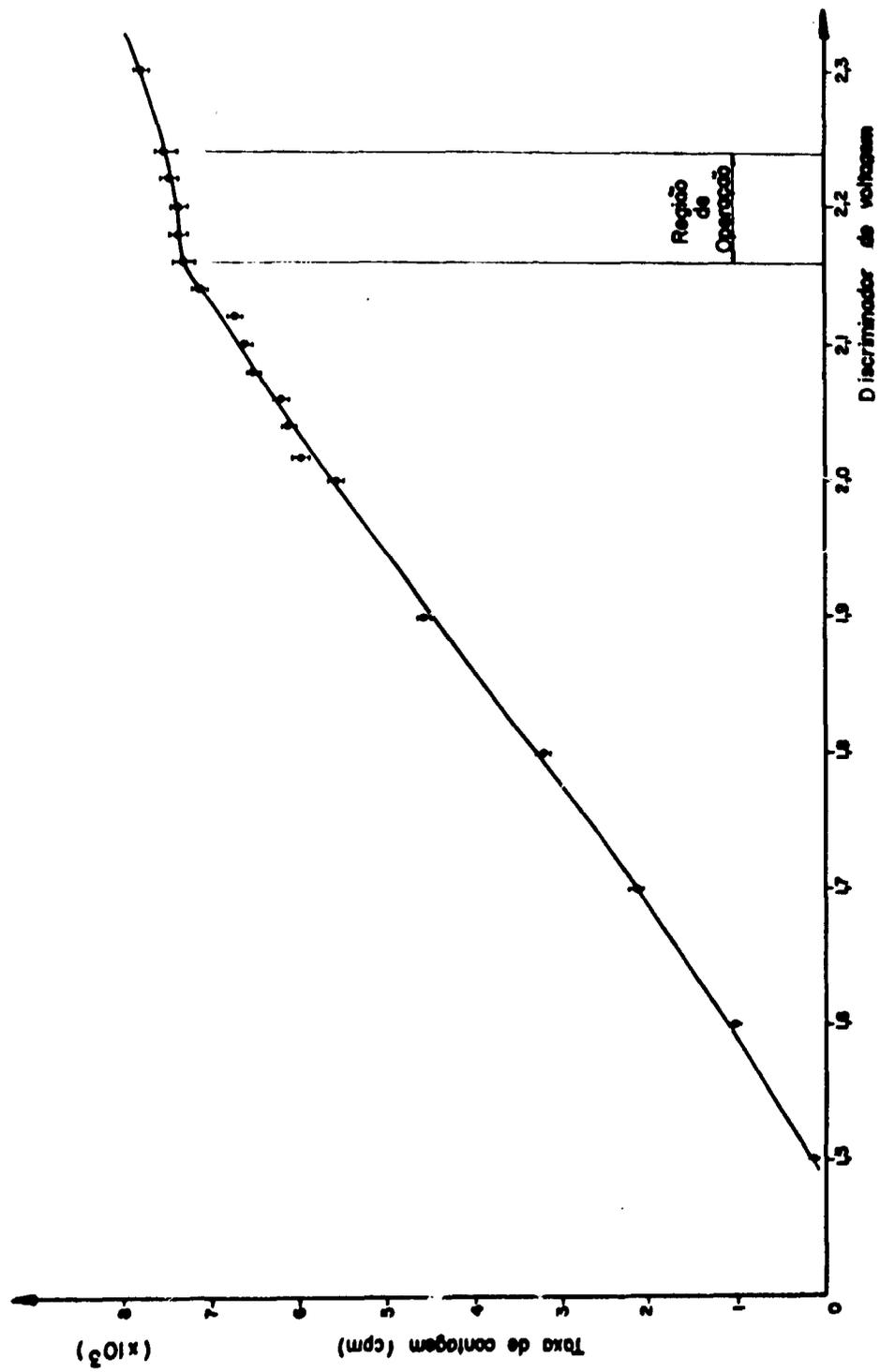


Figura 18 - Região de Operação do Tubo Fotomultiplicador

Finalmente, o fundo dos frascos, que é por onde se faz o acoplamento óptico com o tubo fotomultiplicador, foi cuidadosamente limpo num diâmetro de 5 cm, para permitir a livre passagem dos fótons resultantes da interação das partículas alfa com o ZnS(Ag) do recobrimento (Figura 19).

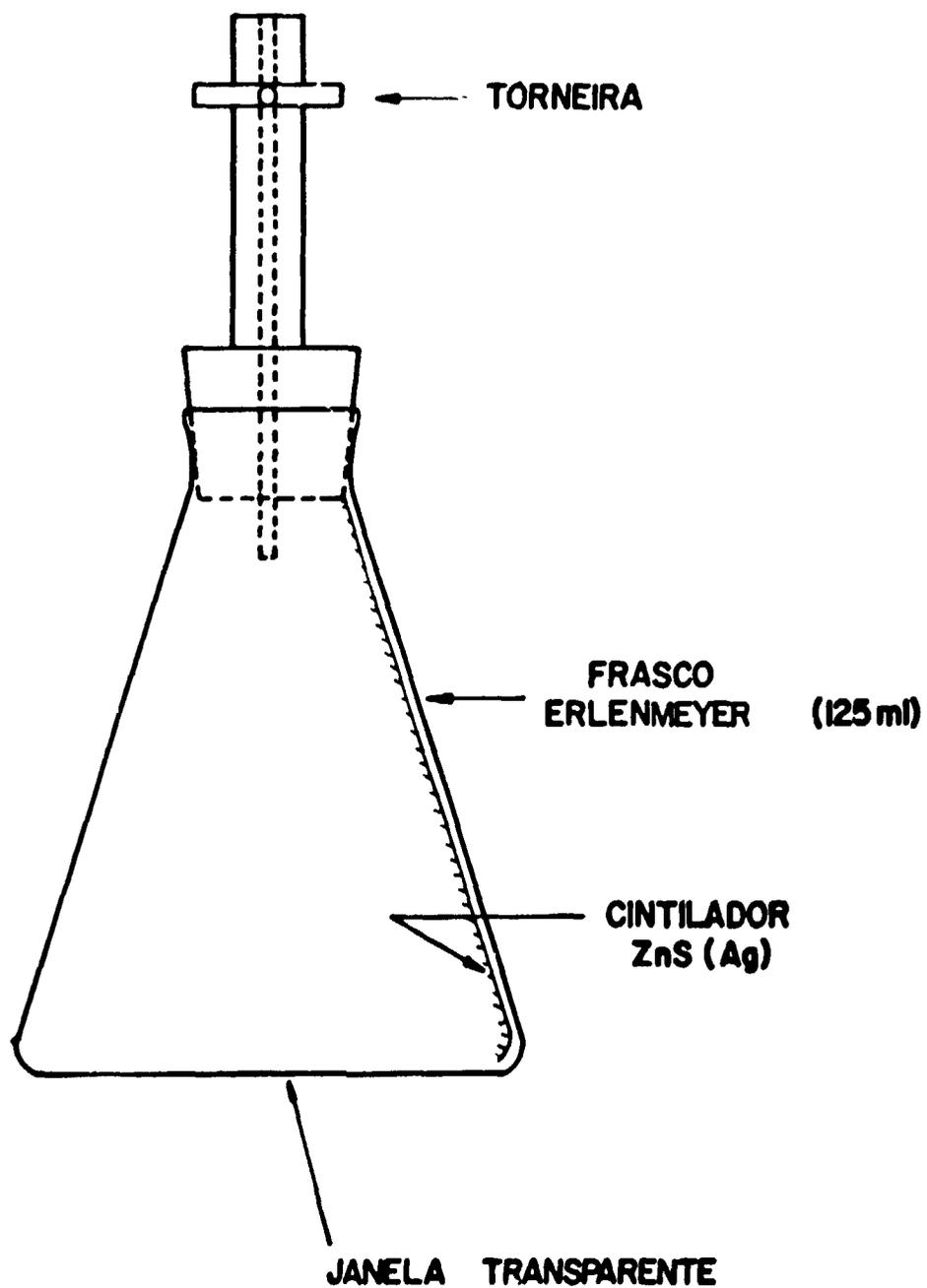


Figura 19 - Câmara de Cintilação

4.2.3 – Procedimento Experimental para Análise do Radônio

Por causa da tendência do radônio de escapar muito rapidamente das amostras de água, estas são transferidas cuidadosamente e com um mínimo de agitação para o borbulhador do sistema de emanção (Figura 14). O procedimento experimental para a operação do sistema é o seguinte:

- a) após verificar que as torneiras t_2 , t_3 , t_5 , t_6 e t_7 estão abertas, injeta-se o gás de arraste (Argônio) no borbulhador onde está a amostra de água radioativa, com um fluxo constante de 1 l/min durante 20 minutos. Durante este intervalo de tempo, as armadilhas D e F estão sendo refrigeradas com a mistura de gelo seco e acetona;
- b) logo que o fluxo de gás de arraste é interrompido, faz-se o vácuo em todo o sistema e fecham-se as torneiras t_6 e t_7 ;
- c) aquece-se lentamente a armadilha F por meio de um forno cilíndrico com temperatura controlada. Após a temperatura ter atingido 350°C o aquecimento continua por 20 minutos;
- d) Paralelamente ao item c, conecta-se a câmara detectora no sistema de emanção e faz-se o vácuo;
- e) transcorrido o tempo de aquecimento, abre-se a torneira t_7 que comunica a armadilha de carvão com a câmara de cintilação e, a seguir, abre-se a torneira t_6 até igualar a pressão dentro da câmara com a pressão atmosférica;
- f) finalmente, fecha-se a torneira da câmara detectora, que é então desconectada do sistema de emanção para contagem, após 3 horas, no sistema de medição descrito no item 3.1.1.

4.2.4 – Eficiência Relativa das Câmaras

Pelo fato das câmaras de cintilação terem sido construídas com erlenmeyers do tipo comercial, sujeitos portanto às tolerâncias normais de fabricação na composição da matéria prima e nas suas dimensões, determinaram-se suas eficiências relativas de contagem para poder comparar amostras medidas em diferentes câmaras.

Com essa finalidade, as câmaras foram colocadas dentro de um dessecador conectado com o sistema de emanção descrito no item 3.1.2. onde, em seguida, fez-se o vácuo. O radônio retirado de várias amostras de água radioativa, foi acumulado em carvão ativo e transferido por diferença de pressão para o recipiente dessecado. A seguir, as câmaras ficaram nessas condições durante 48 horas, para assegurar uma completa homogeneização do gás no interior do dessecador e das câmaras.

Após esse período, o dessecador foi aberto e as câmaras foram fechadas ao mesmo tempo e imediatamente contadas. A câmara que apresentou maior contagem foi considerada como tendo eficiência relativa unitária. As eficiências relativas das outras câmaras foram determinadas com relação à anterior, que foi considerada como câmara padrão.

Para a determinação da eficiência relativa das câmaras, utilizou-se a seguinte relação:

$$Ef_c (\%) = \frac{N_c}{N_p} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde:

Ef_c = eficiência relativa da câmara de cintilação C;

N_c = taxa de contagem obtida na câmara de cintilação C (cpm);

N_p = taxa de contagem obtida na câmara de cintilação padrão (cpm).

Esta experiência foi repetida por quatro vezes, com os resultados apresentados na Tabela XIV. A mesma tabela mostra os valores da radiação de fundo obtidos com cada uma das câmaras construídas.

Tabela XIV
Radiação de Fundo e Eficiência Relativa das Câmaras de Cintilação

Câmara de cintilação	Radiação de fundo (cpm)	Eficiência relativa (média de 4 determinações)
A	0,18 ± 0,01	0,65 ± 0,13
B	0,47 ± 0,03	1,00 ± 0,17
C	0,44 ± 0,03	0,92 ± 0,16
D	0,63 ± 0,04	0,97 ± 0,17
E	0,85 ± 0,05	0,53 ± 0,11
F	0,24 ± 0,02	0,69 ± 0,13
G	0,10 ± 0,01	0,73 ± 0,14
H	0,10 ± 0,01	0,58 ± 0,12

4.2.5 – Determinação do Rendimento de Extração do Radônio

Colocaram-se 250 ml de uma amostra de água radioativa no frasco borbulhador do sistema de emanação e, a seguir, provocou-se a emanação do radônio mediante a passagem de 20 litros de argônio atuando como gás carregador. Antes e após a experiência, foram coletadas alíquotas de 10 ml e suas atividades determinadas no espectrômetro de cintilação líquida descrito no item 4.3.1., utilizando Insta-gel como solução cintiladora.

O rendimento de extração (η_E) foi determinado pela seguinte relação:

$$\eta_{(E)} (\%) = \frac{A_a - A_b}{A_a} \cdot 100 \quad (4.2)$$

onde:

A_a = atividade específica da amostra coletada, antes da emanação (pCi/l);

A_b = atividade específica da amostra coletada, após a emanação (pCi/l).

A velocidade do fluxo de argônio foi fixada em 1 l/min, por ser este o máximo valor alcançado sem o despreendimento de gotículas da superfície da água. O valor obtido para o rendimento de extração foi de 99,1%.

4.2.6 – Eficiência de Adsorção do Radônio no Carvão Ativo

Com a finalidade de determinar a eficiência de adsorção do gás radônio no carvão ativo, conectou-se ao sistema de emanção descrito no item 3.1.2. uma outra armadilha em série com a primeira, possuindo ambas a mesma massa de carvão ativo (20 g), sendo que a segunda armadilha também foi mergulhada na mistura de gelo seco e acetona (-76°C).

Provocou-se a emanção do radônio contido em uma amostra de água radioativa e, a seguir, fez-se o vácuo em todo o sistema. Depois, ambas armadilhas foram isoladas e aquecidas à 350°C durante 20 minutos, para liberar o gás.

O gás liberado foi coletado em duas câmaras de cintilação, uma para cada armadilha, que foram posteriormente contadas.

A eficiência de adsorção do radônio no carvão ativo ($Ef_{c.a.}$) foi calculada por meio da seguinte equação:

$$Ef_{c.a.} (\%) = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \cdot 100 \quad (4.3)$$

onde:

N_1 = taxa de contagem correspondente ao radônio retido na primeira armadilha de carvão ativo (cpm);

N_2 = taxa de contagem correspondente ao radônio retido na segunda armadilha de carvão ativo (cpm).

A eficiência de adsorção do gás radônio no carvão ativo, calculada com a fórmula acima, foi de 99,83%.

4.2.7 – Rendimento de Desadsorção

Tendo como objetivo verificar o rendimento da liberação do radônio adsorvido no carvão ativo, realizou-se a seguinte experiência: o radônio emanado por uma amostra de água radioativa e retido na armadilha de carvão ativo foi transferido para uma câmara de cintilação, segundo o procedimento descrito no item 4.2.3.

A seguir, após o sistema ter atingido a temperatura ambiente, colocaram-se 250 ml de água destilada no frasco borbulhador e repetiu-se a experiência.

O rendimento de desadsorção (η_d) foi calculado pela seguinte relação:

$$\eta_d (\%) = \frac{A_r \cdot d}{A_d} \cdot 100 \quad (4.4)$$

onde:

A_r = atividade contida na câmara de cintilação na experiência com água radioativa (cpm);

A_d = atividade contida na câmara de cintilação na experiência com água destilada (cpm).

O rendimento de desadsorção assim obtido foi de 88,7%.

4.2.8 – Eficiência de Detecção da Câmara de Cintilação

A eficiência de detecção da câmara de cintilação foi determinada introduzindo em seu interior uma atividade conhecida de ^{222}Rn . Para isso utilizou-se um frasco de polietileno com um litro de água radioativa, que foi fechado hermeticamente com uma câmara de cintilação disposta conforme a Figura 20. O conjunto ficou nessa posição por 24 horas e, logo após esse intervalo de tempo, a câmara foi desconectada e contada por 20 minutos no sistema descrito no item 3.1.1.

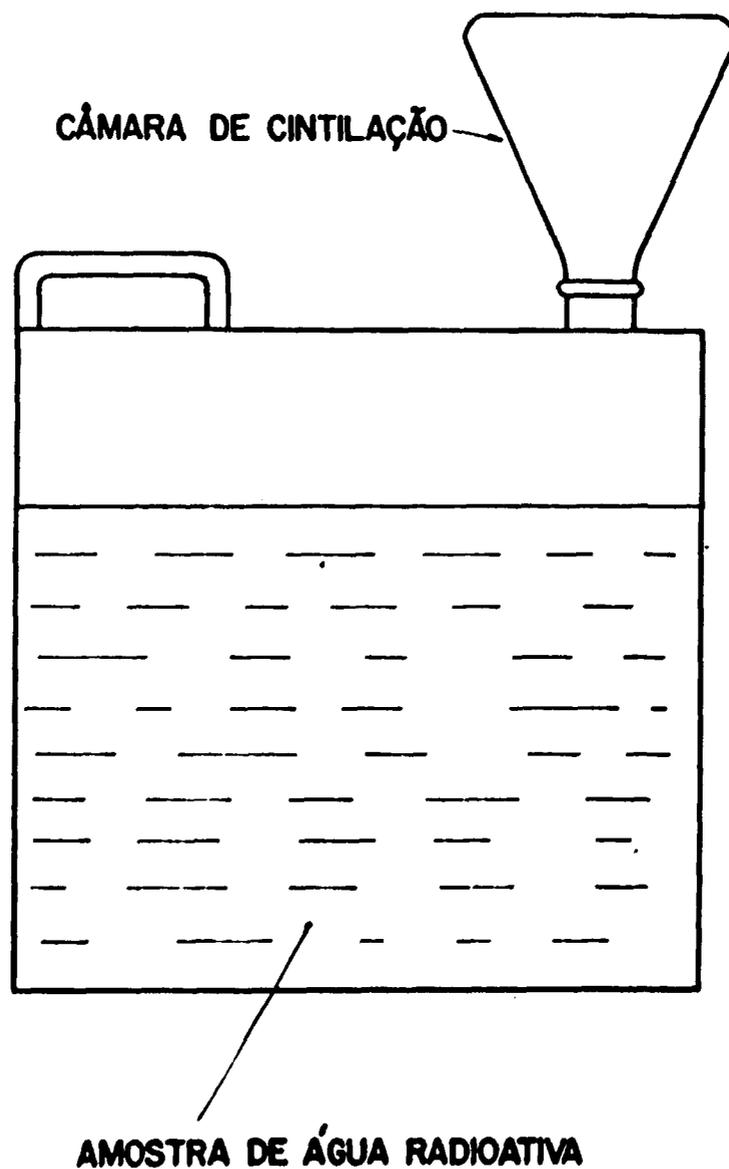


Figura 20 – Arranjo Experimental para Determinação da Eficiência de Detecção de Câmara de Cintilação

A atividade de radônio (A) originariamente dissolvida na água, que difundiu para a fase gasosa, foi calculada pela diferença entre a atividade inicial (A_0) antes de fechar o sistema, e a atividade obtida após as 24 horas (A_1). Os valores de A_0 e A_1 foram determinados no espectrômetro de cintilador líquido, medindo com Instagel alíquotas de 10 ml de água contida no frasco.

O valor de (A) foi calculado pela seguinte expressão:

$$A \text{ (dpm)} = A_0 - A_1 e^{-\lambda \Delta t} \quad (4.5)$$

onde:

λ = constante de decaimento do radônio (min^{-1});

Δt = intervalo de tempo entre o fechamento do sistema e a contagem (min).

A atividade de radônio contida na fase gasosa do sistema (A_g) foi determinada pela seguinte expressão:

$$A_g \text{ (cpm)} = \frac{(N - B) e^{-\lambda \Delta t_1} \cdot V}{n \cdot v} \quad (4.6)$$

onde:

N = taxa de contagem obtida com a câmara de cintilação (cpm);

B = radiação de fundo da câmara de cintilação (cpm);

Δt_1 = intervalo de tempo entre o momento de introdução da água no frasco e a contagem da câmara (min);

V = volume total da fase gasosa, conjunto frasco e câmara, (0,23 l);

n = número de partículas alfa emitidas por cada átomo do gás que se desintegra (3);

v = volume da câmara de cintilação (0,14 l).

A eficiência de detecção (Ef_d) foi determinada pela seguinte relação:

$$Ef_d \text{ (%) } = \frac{A_g}{A} \cdot 100 \quad (4.7)$$

O valor obtido foi de $(23,43 \pm 3,42)\%$.

4.2.9 – Eficiência Total do Sistema de Emissão

A eficiência total do sistema de emissão foi determinada por meio de uma solução padrão de ^{226}Ra em equilíbrio com o ^{222}Rn , de 80 pCi/l, preparada por diluição de uma solução padrão do National Bureau of Standards de $(3,93 \pm 0,04) \times 10^{-6}$ g/l.

Obteve-se a emissão do radônio conforme descrito no item 4.2.3. O gás foi coletado na câmara de cintilação e após 3 horas, quando o radônio já estava em equilíbrio com seus produtos de decaimento de meia-vida curta, efetuou-se a contagem por 10 minutos no sistema descrito no item 3.1.1.

A eficiência do sistema está dada pela seguinte expressão:

$$Ef \text{ (cpm/dpm)} = \frac{(N - B) e^{-\lambda \Delta t}}{n A} \quad (4.8)$$

onde:

N = taxa de contagem obtida com a câmara de cintilação (cpm);

B = radiação de fundo da câmara de cintilação (cpm);

λ = constante de decaimento do radônio (min^{-1});

Δt = intervalo de tempo entre o início da emissão e a contagem da câmara de cintilação (min);

n = número de partículas alfa emitidas por cada átomo do gás que se desintegra.

A = atividade do padrão de ^{226}Ra (dpm).

Esta experiência foi repetida por seis vezes e o valor médio da eficiência total do sistema resultou em 0,205 cpm/dpm.

4.2.10 – Reprodutibilidade

Para a determinação da reprodutibilidade do método de emissão, utilizou-se a mesma solução padrão de ^{226}Ra em equilíbrio com o ^{222}Rn , de 80 pCi/l, mencionada no item anterior.

Colocaram-se 250 ml da solução num frasco borbulhador e provocou-se a emissão do radônio, utilizando o sistema descrito no item 3.1.2. Esta experiência foi repetida seis vezes, deixando-se transcorrer entre elas um tempo mínimo de 20 dias, para alcançar o equilíbrio radioativo entre o rádio e o radônio.

Os valores da eficiência total do sistema, determinada segundo o item 4.2.9., são apresentados na Tabela XV.

Tabela XV

Valores da Eficiência Total do Sistema de Emissão

Experiência nº	Eficiência total do sistema (cpm/dpm)
1	0,229
2	0,201
3	0,189
4	0,231
5	0,192
6	0,190

Efetuu-se uma análise estatística com base nos valores da Tabela XV, obtendo-se os seguintes resultados:

- valor médio: $\bar{x} = 0,205$ cpm/dpm
- desvio padrão do valor médio: $s = 0,020$ cpm/dpm
- coeficiente de variação: $CV = 9,75\%$
(sendo $CV = s/\bar{x} \cdot 100$).

4.3.0 – Análise do Radônio pelo Método dos Detectores Líquidos de Cintilação

4.3.1 – Espectrômetro de Cintilador Líquido

O espectrômetro de cintilador líquido empregado para a determinação do gás radônio em águas foi o LKB-WALLAC 81.000, comercial (utilizado normalmente para detectar partículas beta de baixas energias). Possui três canais analisadores de altura de pulsos, com contagem simultânea, e cada canal contém 33 discriminadores, ajustados logaritmicamente, que cobrem uma faixa de energia de 1 keV a 2.000 keV. Está constituído, também, por um trocador automático de amostras que comanda um sistema impressor de dados, e de uma unidade de refrigeração que permite variar a temperatura entre -10°C e a temperatura ambiente.

As unidades que compõem o espectrômetro de cintilador líquido estão esquematizadas na Figura 21.

Nos tubos fotomultiplicadores distinguem-se três partes principais, que são importantes na determinação de sua eficiência e resposta, a saber:

- a) **Fotocátodo:** geralmente revestido por uma liga de Cs-Sb ou Ag-Mg-Cs; tem a propriedade de converter os fótons recebidos em um número proporcional de elétrons (fotoelétrons). O número de fotoelétrons vai depender da energia dos fótons e de sua quantidade, e da transparência e composição do fotocátodo.
- b) **Dínodos:** recebem os fotoelétrons emitidos pelo fotocátodo e, por impacto, produzem outros elétrons secundários que atingem a outros dínodos, multiplicando-se assim o número inicial de elétrons.
- c) **Anodo:** coleta os elétrons provenientes dos dínodos e converte a carga total em um pulso de amplitude diretamente proporcional ao número de elétrons coletados.

Os somadores de pulsos têm a função de adicionar os pulsos provenientes dos dois tubos fotomultiplicadores e transferi-los para o amplificador logarítmico.

O sistema de amplificação logarítmica converte a soma dos pulsos dos dois tubos fotomultiplicadores, em um novo pulso com amplitude igual ao logarítmo da soma desses pulsos.

Os escalímetros têm a função de contar os pulsos que passam através dos discriminadores, previamente fixados entre duas alturas (janelas).

Este espectrômetro permite analisar, de maneira automática, 200 (duzentas) amostras.

4.3.2 – Preparação das Amostras

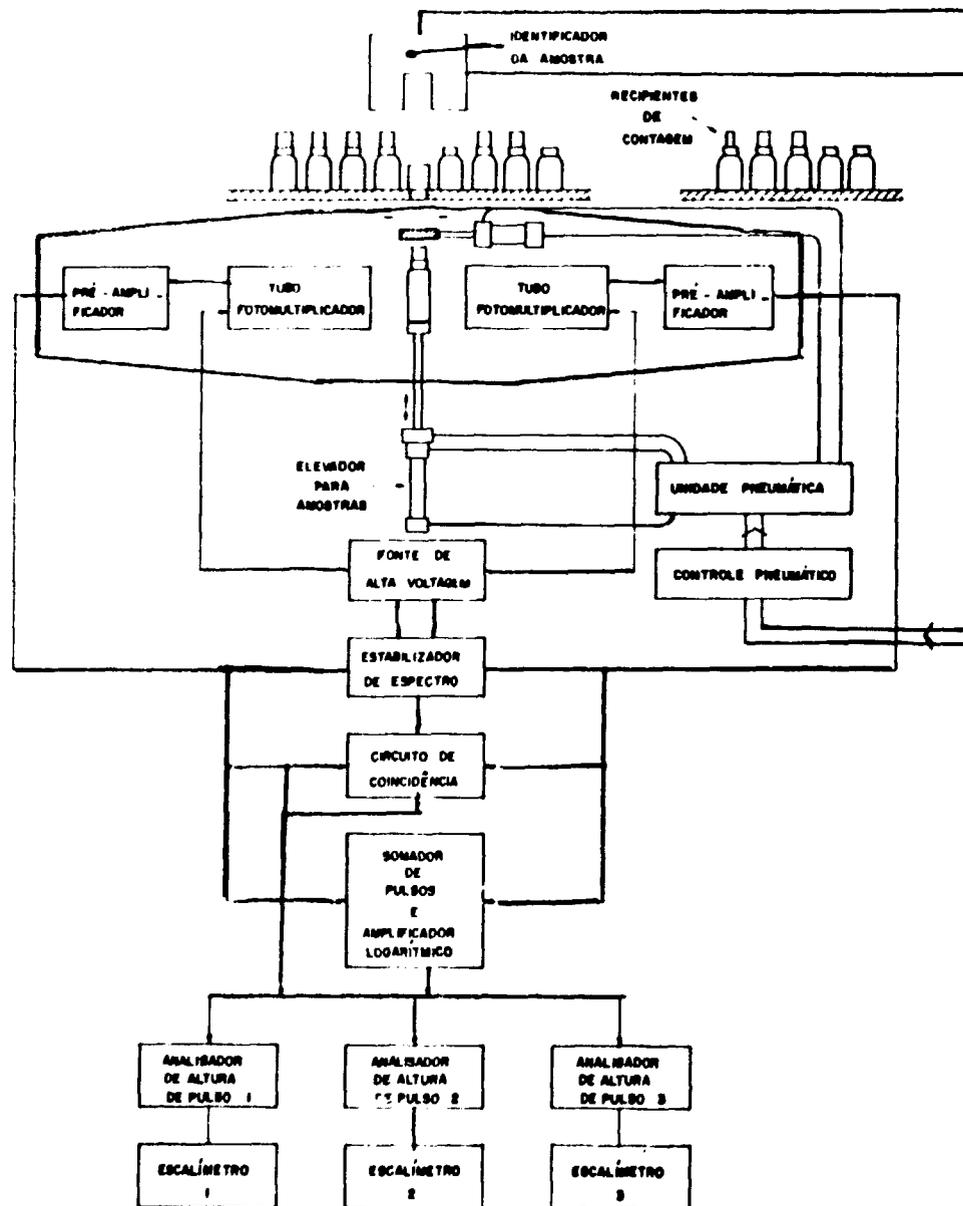


Figura 21 - Diagrama de Blocos do Espectrômetro de Cintilador Líquido

Para a preparação das amostras utilizaram-se dois tipos de soluções cintiladoras. A primeira delas foi Insta-gel, fornecida pela Packard Instrument Company, Inc., que permite a incorporação de grandes volumes de água sem alterar a sua eficiência de contagem.

A segunda solução foi preparada em laboratório, utilizando-se como soluto primário o PPO (2,5-difeniloxazol) com pico máximo de fluorescência em 375 nm. Para que o comprimento de onda coincidissem com a faixa de maior sensibilidade dos tubos fotomultiplicadores (aproximadamente 420 nm), adicionou-se um soluto secundário, deslocador de comprimento de onda, o dimetil-POPOP [2-(4-dimetil-5-feniloxazolil)-benzeno], com pico máximo de fluorescência em 427 nm. O solvente usado para a preparação desta solução foi o Tolueno.

A composição desta solução cintiladora foi a seguinte⁽²⁴⁾:

- PPO	7 g
- Dimetil-POPOP	0,5 g
- Tolueno	1.000 ml

4.3.2.1 – Preparação de Amostras com Insta-Gel

Para a contagem das amostras utilizaram-se frascos de vidro de 25 ml de capacidade, com baixo teor de potássio, fornecidos pela Packard Instrument Company, Inc.

A amostra a ser contada consiste em um sistema formado pela água radioativa e pela solução cintiladora. Esse sistema é geralmente chamado de "coquetel".

As amostras com Insta-gel foram preparadas de modo simples e rápido, colocando-se uma alíquota da solução cintiladora no recipiente de contagem e, logo em seguida, a amostra de água radioativa. Após vigorosa agitação introduz-se o recipiente no sistema de contagem que, para melhorar a eficiência de medição está a 10°C.

A fim de obter a melhor relação entre os volumes de água e solução cintiladora, efetuaram-se várias determinações utilizando, em cada uma, um volume total de 20 ml. Para manter uma atividade constante colocaram-se 3 ml da mesma água radioativa em cada frasco, completando-se o volume total com diferentes proporções de água destilada e Insta-gel. Os resultados obtidos estão representados na Figura 22.

Determinou-se a influência da temperatura e do tempo de escoamento da amostra de água contida na pipeta, na taxa de contagem obtida. Prepararam-se várias amostras com volume constante de 10 ml de uma mesma fonte de água radioativa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela XVI

4.3.2.2 – Preparação de Amostras com PPO, Dimetil-POPOP e Tolueno

A preparação das amostras com a solução cintiladora de PPO, dimetil-POPOP e tolueno, seguiu o procedimento descrito por Noguchi⁽⁴⁶⁾, que consiste em transferir para um funil de separação quantidades definidas de água e solução cintiladora, agitando-o então vigorosamente até a mistura tornar-se leitosa.

Como a solubilidade do radônio no tolueno (utilizado como solvente) é aproximadamente 50 vezes maior do que em água à temperatura ambiente, o radônio concentrar-se-á na fase orgânica durante o período de agitação, de acordo com o seu coeficiente de solubilidade.

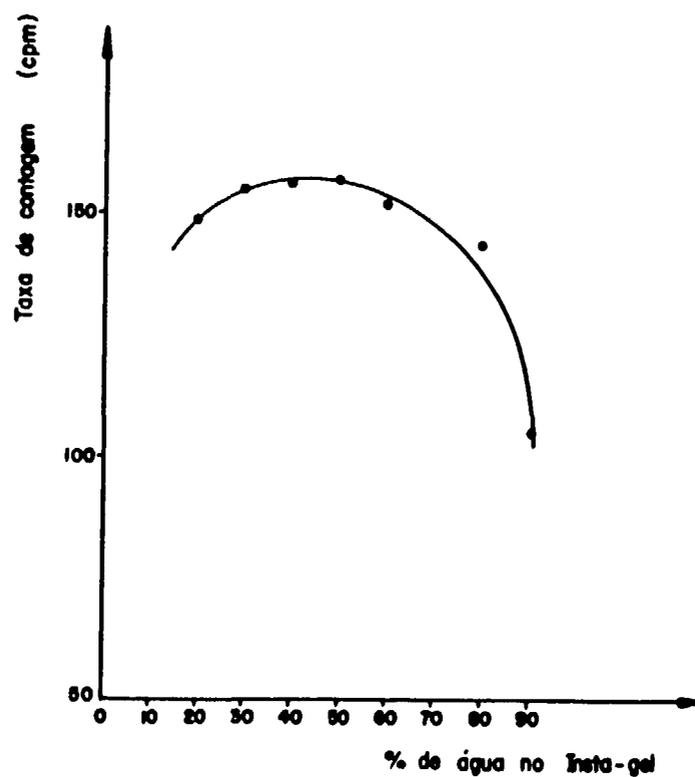


Figura 22 – Taxa de Contagem em Função da Porcentagem de Água no Insta-gel para uma Atividade Constante

Tabela XVI

Verificação da Influência da Temperatura e do Tempo de Escoramento em Amostras Preparadas com Insta-gel

Amostra	Tempo de escoramento (s)	Temperatura (°C)	Taxa de contagem obtida (cpm)
1	10	23	750
2	19	23	775
3	31	23	704
4	9	8	814
5	20	8	792
6	33	8	840
7	10	1	1.108
8	27	1	1.014
9	34	1	1.000

O procedimento experimental é o seguinte: em funil de separação colocam-se 300 ml da amostra de água e 30 ml da solução cintiladora e agita-se a mistura vigorosamente por um tempo pré-determinado. Após a mistura separar-se novamente em duas fases (o que ocorre em aproximadamente 25 minutos) retira-se uma alíquota de 20 ml da fase orgânica e transfere-se para o recipiente de contagem.

Determinou-se o tempo ótimo de agitação da mistura (amostra de água e solução cintiladora) dentro do funil de separação. Os resultados estão representados na Figura 23.

4.3.3 – Determinação do Espectro de Emissores Alfa

O espectro energético de alguns núclídeos emissores alfa foi determinado registrando-se o número de contagens obtidas (durante um minuto) em cada um dos discriminadores de energia do canal analisador de altura de pulsos.

Para essa determinação, utilizaram-se soluções padronizadas dos seguintes núclídeos emissores alfa: ^{210}Po (5,3 MeV), ^{226}Ra (4,8 MeV) e ^{241}Am (5,5 MeV). As soluções foram dissolvidas em Insta-gel, na proporção 1:1.

Em todos os casos, a intensidade máxima dos espectros situou-se entre os discriminadores 15 e 25 (janela) conforme Figuras 24, 25 e 26.

Como os núclídeos utilizados emitem partículas alfa de energias muito próximas e a resolução do espectrômetro para esse tipo de partículas é reduzida, não foi possível distinguir o espectro de cada um separadamente.

Visto que para o caso de emissores alfa os agentes causadores da supressão de fótons ("quenching") reduzem a eficiência de contagem em menos de 1%⁽⁶⁴⁾, para a análise do radônio utilizou-se uma abertura do discriminador de energia um pouco maior que a determinada para o padrão de ^{226}Ra em equilíbrio com o ^{222}Rn , não havendo necessidade de correção para este fenômeno no cálculo da concentração.

Portanto, para análise do radônio utilizou-se a janela delimitada pelos discriminadores 13 e 23.

4.3.4 – Determinação da Fração de Radônio não Dissolvida na Solução Cintiladora

Como os recipientes de medição utilizados tem uma capacidade total de 25 ml e somente 20 ml são ocupados pela solução cintiladora com a amostra de água radioativa, determinou-se a fração de ^{222}Rn não dissolvida no "coquetel" de contagem, isto é, a parte de ^{222}Rn na fase gasosa dentro do recipiente.

Misturaram-se 10 ml da amostra de água radioativa com 10 ml de Insta-gel, num recipiente que foi deixado por 24 horas a 10°C dentro do espectrômetro para alcançar o equilíbrio entre os conteúdos de radônio na fase gasosa e na fase líquida e, logo após, efetuou-se a contagem durante 10 minutos.

Em seguida, com um erlenmeyer de 150 ml de capacidade, previamente em vácuo, retirou-se o gás contido na parte superior do recipiente de contagem (aproximadamente 5 ml) utilizando uma agulha hipodérmica para perfurar a tampa de plástico (Figura 27).

Finalizada esta operação (o que ocorreu em aproximadamente dois minutos) a amostra foi contada novamente por 10 minutos e a fração do gás ^{222}Rn não dissolvida no solvente (f) foi calculada usando-se a seguinte relação:

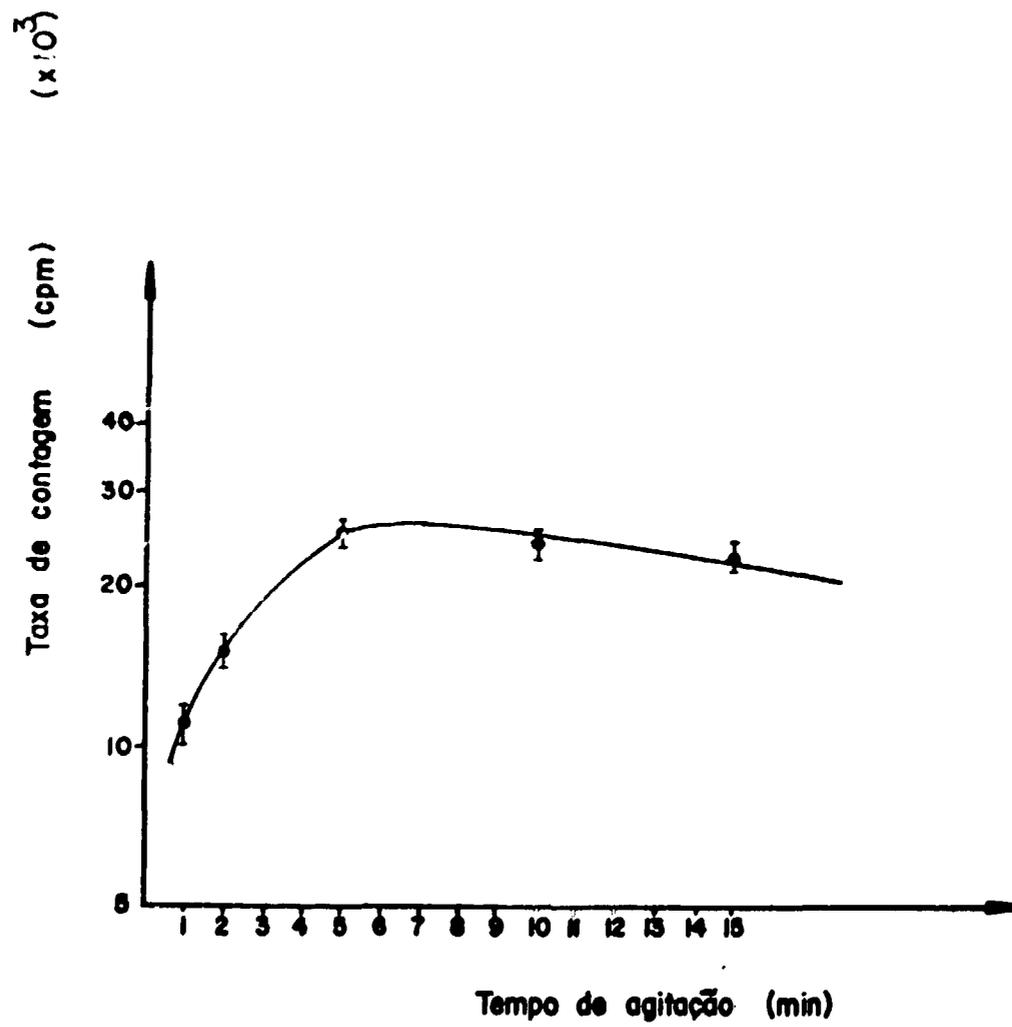


Figura 23 - Taxe de Contagem em Função do Tempo de Agitação do Funil de Separação

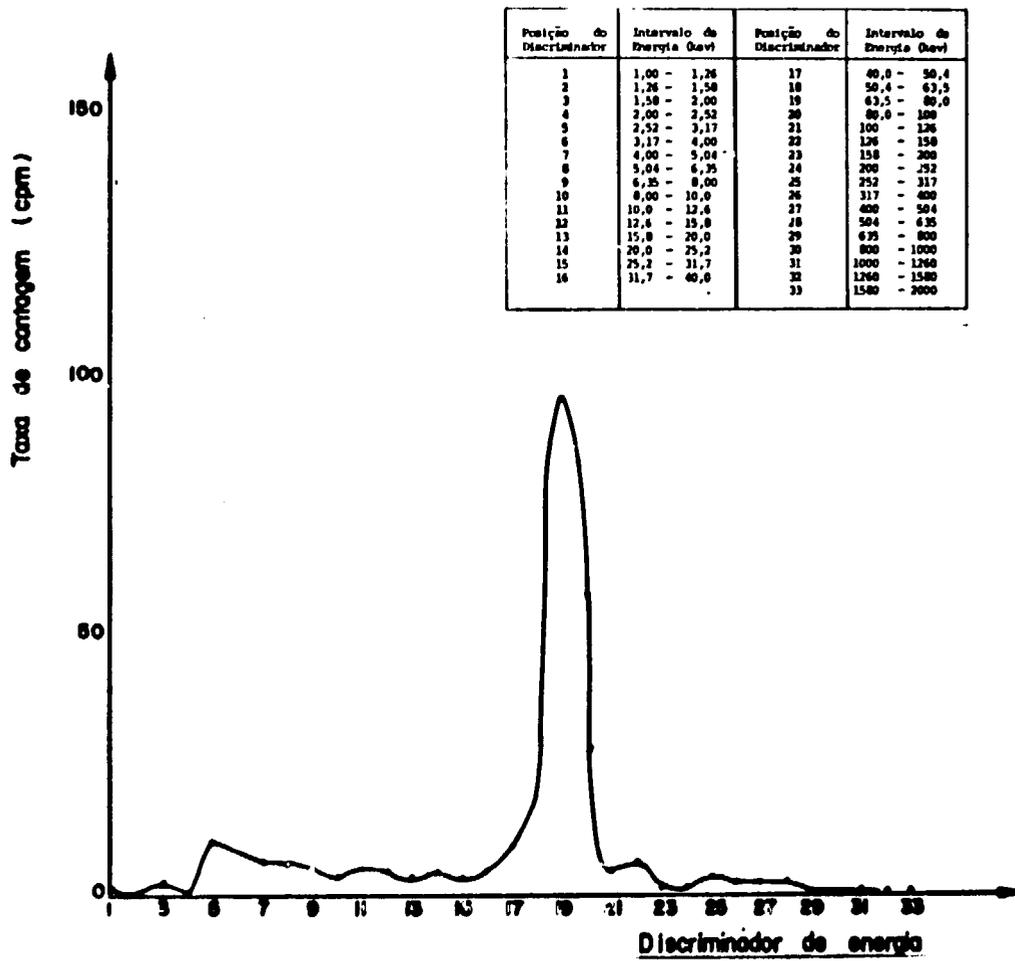


Figura 24 - Espectro do Padrão de ^{210}Po

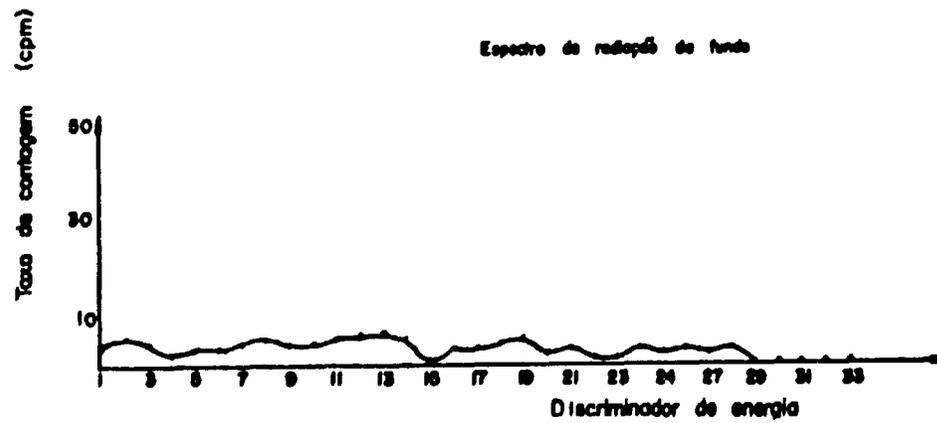
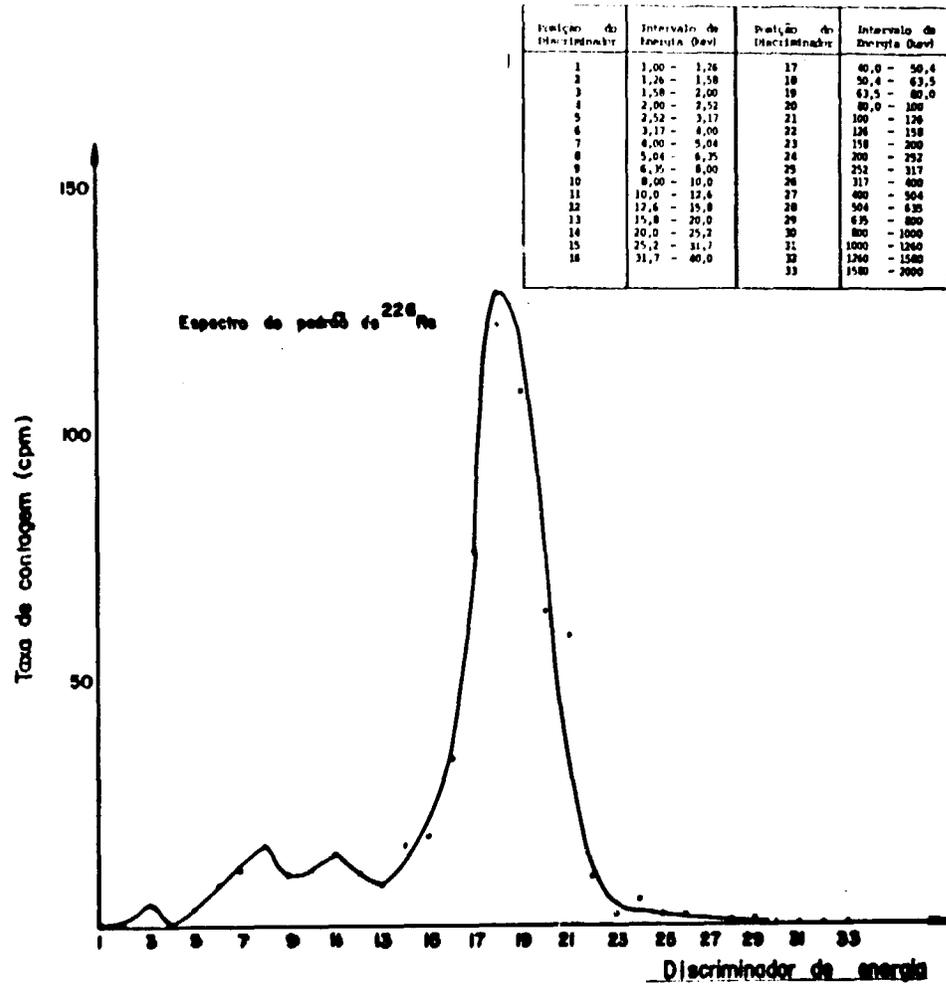


Figure 25 - Espectro do Padrão de ^{226}Ra e da Radiação de Fundo

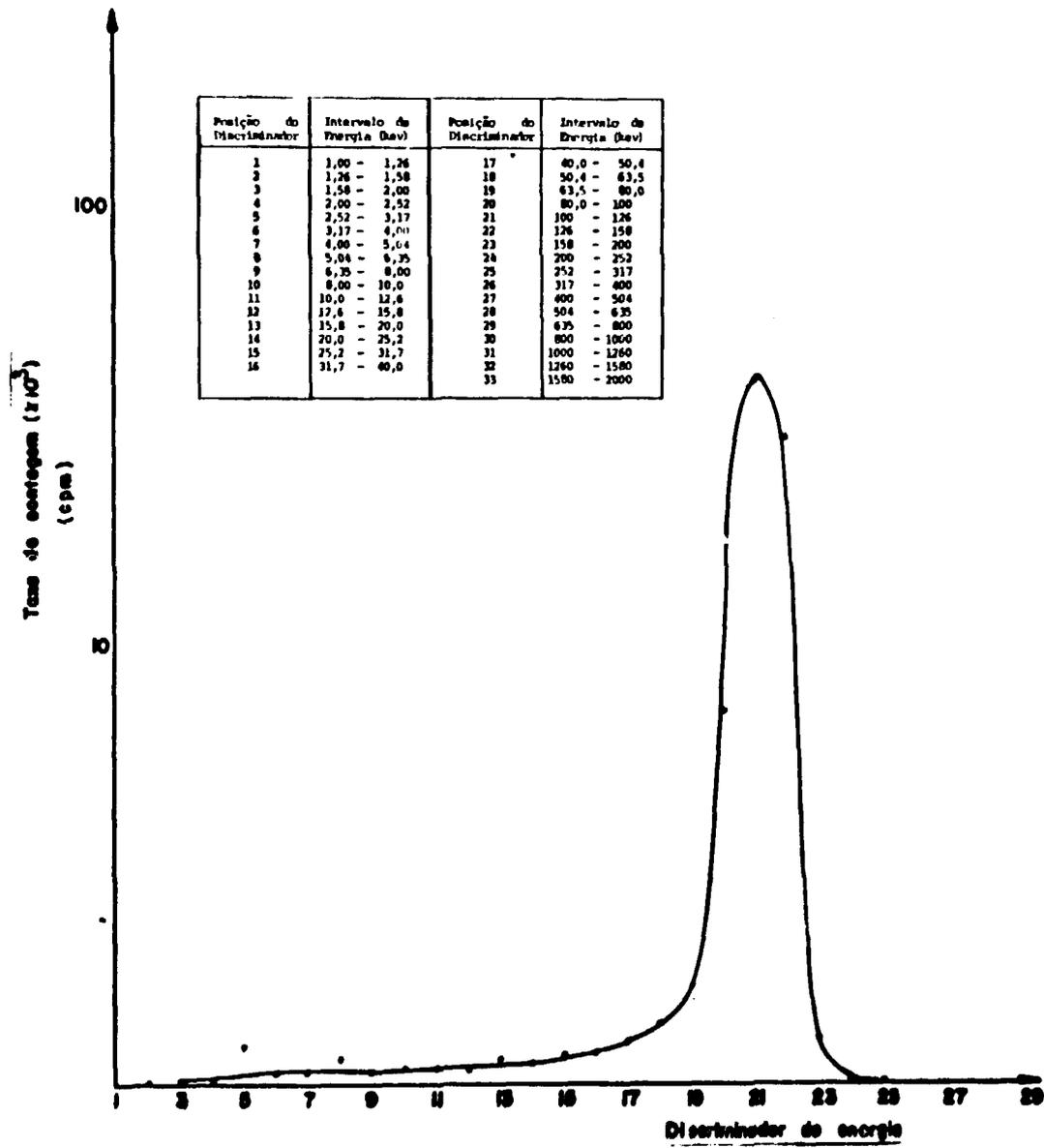


Figura 26 - Espectro do Padrão de ^{241}Am

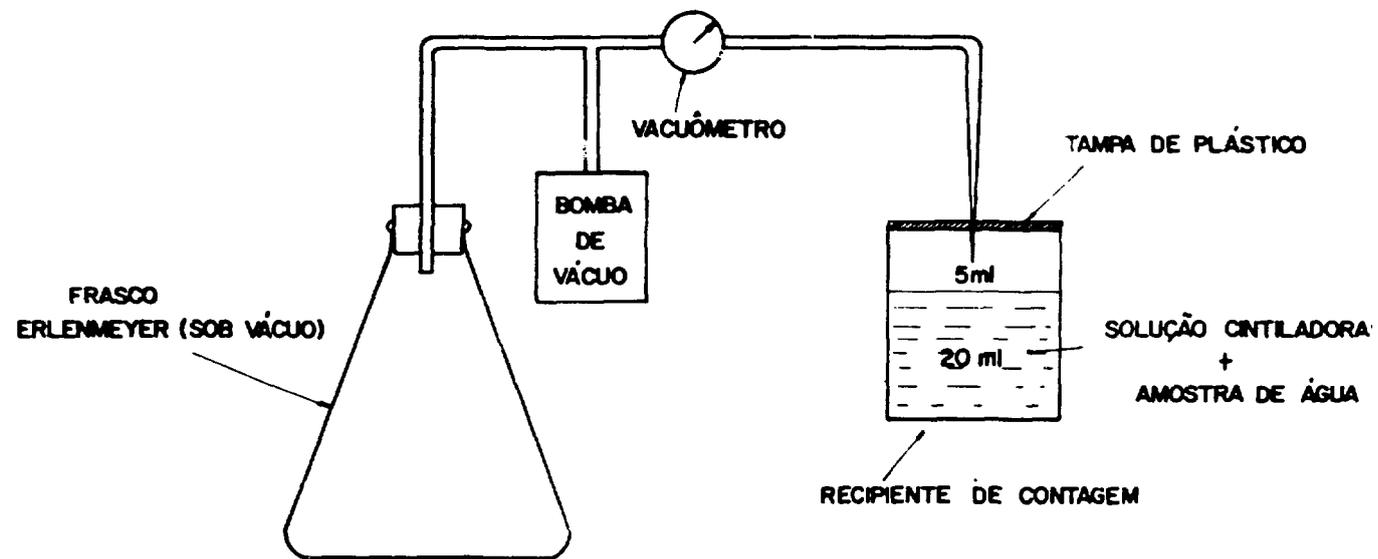


Figura 27 - Arranjo Experimental para a Determinação da Fração de Gás ^{222}Rn Não Dissolvida na Solução Cintiladora

$$f_i (\%) = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100 \quad (4.9)$$

onde:

A_1 = atividade inicial contida na amostra (cpm);

A_2 = atividade contida na amostra após a retirada do gás corrigida para tempo inicial (cpm).

De acordo com os resultados obtidos, a fração de radônio não dissolvida no solvente foi de 4,85%.

4.3.5 – Determinação do Fator de Contagem com Insta-Gel

No item 3.2.2. foram analisados os fenômenos de cintilação com partículas alfa em líquidos salientando-se que como consequência da baixa eficiência de cintilação, a resposta espectral do detector se desloca superpondo-se com a das partículas beta de energia 10 vezes menor.

Portanto, na determinação da eficiência de contagem para ^{222}Rn em equilíbrio com seus produtos de decaimento de meia-vida curta, deve levar-se em consideração que por cada átomo de ^{222}Rn que se desintegra, emitir-se-ão três partículas alfa e duas partículas beta e, para o caso do padrão de ^{226}Ra , que se encontra em equilíbrio até o fim de sua cadeia de decaimento, haverá cinco partículas alfa e quatro partículas beta por cada desintegração.

4.3.5.1 – Eficiência de Contagem para Partículas Alfa

A eficiência de contagem para partículas alfa, segundo as especificações de LKB-Produkter AB(64), é de 98%. Este valor foi verificado com 10 ml de uma solução padrão de ^{241}Am dissolvida em Insta-gel na proporção de 1:1, usando a janela delimitada pelos discriminadores 19 e 25 (conforme espectro representado na Figura 26). A taxa de contagem obtida relacionou-se com a atividade da amostra, resultando uma eficiência de 0,981 cpm/dpm.

4.3.5.2 – Eficiência de Contagem para Partículas Beta

Neste caso, a eficiência de contagem depende da energia das partículas. Portanto, para poder determinar experimentalmente essa relação seria necessário dispor de uma série de amostras padronizadas, cada uma delas preparada com um radioisótopo que emitisse só uma partícula beta por desintegração, com energia diferente à das outras amostras.

Em virtude da complexidade desse procedimento e dentro das finalidades práticas deste trabalho, considerou-se suficiente determinar apenas uma eficiência média de contagem para as partículas beta da cadeia do ^{226}Ra . Para esses efeitos utilizou-se uma amostra padrão preparada com 10 ml de uma solução de ^{226}Ra em equilíbrio com o ^{222}Rn , de 88,8 dpm, obtida a partir de uma solução calibrada pelo National Bureau of Standards (NBS) dos EEUU.

Seguidamente, a amostra padrão foi medida no espectrômetro de cintilador líquido, obtendo-se uma leitura de 690 contagens por minuto. Essa taxa de contagem, como acontece com as medições do ^{222}Rn em equilíbrio com seus filhos de meia-vida curta, está formada pela contribuição das partículas alfa e beta emitidas pelos diferentes radionuclídeos, concomitantemente com as desintegrações do elemento inicial da cadeia.

Numericamente, se N representa a taxa de contagem total de uma amostra de ^{226}Ra ou ^{222}Rn em equilíbrio, resultará:

$$N \text{ (cpm)} = A_0 N_\alpha \text{Ef}_\alpha + A_0 N_\beta \bar{\text{E}}\text{f}_\beta \quad (4.10)$$

ou

$$N = A_0 (N_\alpha \text{Ef}_\alpha + N_\beta \bar{\text{E}}\text{f}_\beta) \quad (4.11)$$

onde:

A_0 = atividade do elemento inicial da cadeia na amostra padrão (dpm);

N_α ; N_β = número de partículas alfa e beta emitidas em concomitância com as desintegrações do elemento inicial da cadeia radioativa (part/desint);

Ef_α = eficiência de contagem para partículas alfa (contagens/partícula α);

$\bar{\text{E}}\text{f}_\beta$ = eficiência média de contagem para as partículas beta emitidas pelo elemento inicial e seus descendentes (contagens/partícula β).

No caso do ^{226}Ra :

$$N = 590 \text{ cpm};$$

$$A_0 = 88,8 \text{ dpm};$$

$$N_\alpha = 5 \text{ part/culas/desintegração};$$

$$N_\beta = 4 \text{ part/culas/desintegração};$$

$$\text{Ef}_\alpha = 0,98 \text{ contagens/partícula } \alpha.$$

Portanto, da fórmula anterior:

$$\bar{\text{E}}\text{f}_\beta = \frac{1}{N_\beta} \left(\frac{N}{A_0} - N_\alpha \text{Ef}_\alpha \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{590}{88,8} - 5 \times 0,98 \right) \quad (4.12)$$

$$\bar{\text{E}}\text{f}_\beta = 0,44 \text{ contagens/partícula } \beta.$$

A eficiência de detecção para ^{226}Ra , resultante da contribuição das partículas alfa e beta à contagem total acumulada no espectrômetro, está dada pela expressão entre parênteses da equação (4.11):

$$\text{Ef}_{\text{Ra}} = N_\alpha \text{Ef}_\alpha + N_\beta \bar{\text{E}}\text{f}_\beta \quad (4.13)$$

sendo:

$$N_{\alpha} = 5; \quad Ef_{\alpha} = 0,98; \quad N_{\beta} = 4 \quad \text{e} \quad \bar{E}f_{\beta} = 0,44.$$

Substituindo esses valores:

$$Ef_{Ra} = 5 \times 0,98 + 4 \times 0,44 = 6,66 \text{ cpm/dpm}$$

O fator de contagem para ^{226}Ra em água, utilizando Insta-gel como solução cintiladora resulta:

$$FC_{Ra} \text{ pCi/cpm} = (Ef_{Ra} \cdot 2,22 \text{ dpm} \cdot \text{pCi}^{-1})^{-1} = 0,068 \quad (4.14)$$

Levando em consideração que a medição está referida a uma amostra de 10 mL, o valor de FC por litro de água é de 6,8 pCi/L . cpm.

No caso de ^{222}Rn em equilíbrio com seus filhos de meia-vida curta, $N_{\alpha} = 3$ e $N_{\beta} = 2$. Supondo a mesma eficiência média de contagem beta que para o ^{226}Ra , a eficiência de detecção e o fator de contagem para radônio resultam, respectivamente:

$$Ef_{Rn} = 3 \times 0,98 + 2 \times 0,44 = 3,82 \text{ cpm/dpm}$$

$$FC_{Rn} = (3,82 \times 2,22)^{-1} = 0,117 \text{ pCi/cpm}$$

O fator de contagem por litro de água para ^{222}Rn é igual a 11,7 pCi/L . cpm.

4.3.6 – Determinação do Fator de Contagem para a Solução Cintiladora Líquida com Tolueno, PPO e Dimetil-POPOP

O fator de contagem (FC) para a solução cintiladora com tolueno, PPO e dimetil-POPOP, foi determinado por comparação com os resultados obtidos na medição da concentração de ^{222}Rn em 11 amostras de diferentes procedências, preparadas com Insta-gel.

A extração do radônio originariamente dissolvido nas águas pelo solvente orgânico, foi realizada conforme descrito no item 4.3.2.2., nas mesmas condições de temperatura (19°C) e com um tempo de agitação do funil de separação, de 5 (cinco) minutos. O valor médio obtido foi de $(2,6 \pm 0,8)$ pCi/L . cpm.

4.3.7 – Reprodutibilidade dos Resultados

4.3.7.1 – Reprodutibilidade das Medições no Espectrômetro

Para verificar o grau de reprodutibilidade das medidas obtidas com o sistema de contagem, preparou-se "coquetel" com água radioativa e Insta-gel e efetuaram-se 20 medições de trinta minutos cada uma, corrigindo-se os resultados por decaimento do radônio.

Cada contagem está afetada por um erro intrínseco ao fenômeno da radioatividade e ao efetuar uma série de contagens de uma mesma amostra, com o mesmo sistema, a variância do conjunto das medidas deve ser da mesma ordem que a variância da média das contagens, se o aparelho não apresentar nenhuma flutuação anormal na sua resposta.

Efetuu-se uma análise estatística dos resultados, usando-se a distribuição "F"⁽⁴³⁾ que compara as variâncias do conjunto de medidas e da média das contagens, mediante a relação:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (4.15)$$

onde o numerador representa a maior dessas variâncias.

Os resultados da análise estatística foram os seguintes:

- valor médio: $\bar{x} = 20.956$ contagens
- desvio padrão do valor médio: $s_2 = 152$
- desvio padrão do conjunto: $s_1 = 452$
- coeficiente de variação: $(CV) = 2,2\%$
- F experimental = $\frac{452^2}{152^2} = 8,84$

O valor de F experimental resultou igual a 8,84. O valor de F tabelado num nível de confiança de 95%, com 19 graus de liberdade para a variância maior e 1 grau de liberdade para a variância menor ($F_{0,05}(19,1)$), está contido entre os valores⁽⁶⁵⁾:

$$F_{0,05}(15,1) = 245,9$$

$$F_{0,05}(20,1) = 248,0$$

Como o valor de F experimental é menor que o valor de F tabelado, conclui-se que, no nível de confiança adotado, as variâncias são consideradas iguais, o que permite afirmar que o sistema de contagens fornece resultados reproduzíveis.

4.3.7.2 – Reprodutibilidade na Preparação das Amostras

Com a finalidade de verificar a reprodutibilidade na preparação das amostras para medição no espectrômetro de cintilação líquida, prepararam-se 20 "coquetéis" com água radioativa da mesma fonte, usando-se Insta-gel como solução cintiladora. As amostras foram medidas por 30 minutos cada uma, corrigindo-se os resultados por decaimento do radônio.

Para testar a reprodutibilidade da técnica de preparação de amostras, comperou-se a variância desse conjunto de medidas com a variância da medida de uma única amostra (cujos resultados figuram no item anterior). Efetuou-se a análise estatística dos resultados e aplicou-se o teste F⁽⁴³⁾.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

- valor médio: $\bar{x} = 21.042$ contagens
- desvio padrão do valor médio: $s_2 = 152$
- desvio padrão do conjunto: $s_1 = 544$
- coeficiente de variação: (CV) = 2,5%
- F experimental = $\frac{544^2}{152^2} = 12,81$

O valor de F tabelado num nível de confiança de 95%, com 19 graus de liberdade para a variância maior e 1 grau de liberdade para a variância menor ($F_{0,05}(19,1)$), está contido entre os valores⁽⁶⁵⁾.

$$F_{0,05}(15,1) = 245,9$$

$$F_{0,05}(20,1) = 248,0$$

Como o valor de F experimental é menor que o valor de F tabelado, conclui-se que, no nível de confiança adotado, as variâncias são consideradas iguais o que permite afirmar que o método de preparação de amostras é reprodutível.

4.4.0 – Resultados Obtidos na Determinação da Concentração de Radônio em Águas

As concentrações de ^{222}Rn nas amostras de águas foram determinadas utilizando os métodos descritos nos itens 4.2.0. e 4.3.0, por meio das seguintes expressões:

a) Método de emanção:

$$C_{\text{Rn}} (\text{pCi/l}) = \frac{(N - B) V^{-1}}{e^{-\lambda \Delta t} E_f E_{f_c} n F} \quad (4.16)$$

onde:

N = taxa de contagem medida com a câmara de cintilação (cpm);

B = radiação de fundo da câmara de cintilação (cpm);

V = volume da amostra de água (litros);

λ = constante de decaimento do radônio (min^{-1});

Δt = intervalo de tempo transcorrido entre a coleta e a contagem da amostra (min);

E_f = eficiência total do sistema de emanção (cpm/dpm);

E_{f_c} = eficiência relativa da câmara de cintilação C;

n = número de partículas alfa emitidas por cada átomo do gás que se desintegra (3 part.α/desint.);

F = fator de conversão de dpm a pCi (a atividade de 1 pCi é igual a 2,22 dpm para qualquer substância radioativa).

b) Método do contador líquido de cintilação utilizando Insta-gel como solução cintiladora:

$$C_{Rn} \text{ (pCi/l)} = \frac{FC (N - B)}{e^{-\lambda \Delta t}} \quad (4.17)$$

onde:

N = taxa de contagem da amostra (cpm);

B = taxa de contagem medida com água destilada (cpm);

FC = fator de contagem determinado no item 4.3.5. (11,7 pCi/l.cpm);

λ = constante de decaimento do radônio (min^{-1});

Δt = intervalo de tempo entre a coleta e a contagem da amostra (min).

c) Método do contador líquido de cintilação utilizando a solução cintiladora de tolueno, PPO e dimetil-POPOP:

As concentrações de ^{222}Rn nas amostras de água medidas com a solução cintiladora de tolueno, PPO e dimetil-POPOP, foram calculadas usando o fator de contagem determinado de acordo com o item 4.3.6. e pela fórmula apresentada por Noguchi.

A expressão que determina a concentração de radônio na água utilizando o fator de contagem determinado no item 4.3.6. é:

$$C_{Rn} \text{ (pCi/l)} = \frac{FC (N - B)}{e^{-\lambda \Delta t}} \quad (4.18)$$

onde:

N = taxa de contagem da amostra (cpm);

B = taxa de contagem medida com água destilada (cpm);

FC = fator de contagem determinado no item 4.3.6. (2,6 pCi/l.cpm);

λ = constante de decaimento do radônio (min^{-1});

Δt = intervalo de tempo entre a coleta e a contagem das amostras (min).

A concentração de radônio na água (C_g), quando se utiliza o método descrito por Noguchi é determinada por medida de taxa de contagem no líquido cintilador (C_l), considerando a atividade do radônio dentro do funil de separação, nas três fases: ar, líquido cintilador e água.

Dentro do funil de separação a atividade total (A) é dada por:

$$A = A_{ar} + A_t + A_{\text{água}} \quad (4.19)$$

onde:

A_{ar} = atividade do radônio no ar;

A_t = atividade do radônio no líquido cintilador;

$A_{\text{água}}$ = atividade do radônio na água.

O valor da atividade (A) pode ser expresso por:

$$A = \sum C_i V_i \quad (4.20)$$

onde:

C_i = concentração do radônio na fase i;

V_i = volume da fase i.

Portanto a expressão (4.19) pode ser escrita como:

$$A = C_o V_{\text{água}} = C_{ar} V_{ar} + C_t V_t + C_{\text{água}} V_{\text{água}} \quad (4.21)$$

O coeficiente de solubilidade (D) do radônio definido no Item 3.2.6., é dado pelas expressões:

i) para a água:

$$D_{\text{água}} = \frac{C_{\text{água}}}{C_{ar}} \quad (4.22)$$

onde:

$C_{\text{água}}$ = concentração do gás na água;

C_{ar} = concentração do gás no ar;

$D_{\text{água}}$ = coeficiente de solubilidade do radônio para a água, no equilíbrio.

ii) para o tolueno:

$$D_t = \frac{C_t}{C_{ar}} \quad (4.23)$$

onde:

C_t = concentração do gás no tolueno;

C_{ar} = concentração do gás no ar;

D_t = coeficiente de solubilidade do radônio para o tolueno, no equilíbrio.

Substituindo (4.22) e (4.23) em (4.21) tem-se:

$$C_o V_{\text{água}} = \frac{C_t}{D_t} V_{ar} + C_t D_t + D_{\text{água}} C_{ar} V_{\text{água}} \quad (4.24)$$

portanto:

$$C_o \text{ (pCi/l)} = C_t \left(\frac{1}{D_t} \frac{V_{ar}}{V_{\text{água}}} + \frac{V_t}{V_{\text{água}}} + \frac{D_{\text{água}}}{D_t} \right) \quad (4.25)$$

Os coeficientes de solubilidade (D) do radônio à pressão atmosférica, variam com a temperatura (T). Podem ser calculados de acordo com as seguintes equações formuladas com base em dados experimentais⁽⁴⁵⁾:

$$D_{\text{água}} = 9,12 / (17,0 + T) \quad 0 < T < 40^\circ\text{C}$$

$$D_t = 18,3 \exp(-T / 46,0) \quad 5^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$$

O valor da concentração de radônio na solução cintiladora de tolueno (C_t), atribuindo para esta a mesma eficiência de contagem alfa e beta que para o Insta-gel, pode ser determinado por:

$$C_t \text{ (pCi/l)} = \frac{FC(N - B)}{V e^{-\lambda \Delta t}} \quad (4.26)$$

onde:

FC = fator de contagem para insta-gel, determinado no item 4.3.5. (0,117 pCi/cpm);

N = taxa de contagem medida com a solução cintiladora de tolueno (cpm);

B = taxa de contagem medida com água destilada (cpm);

λ = constante de decaimento do radônio (min^{-1});

Δt = intervalo de tempo entre a coleta e a contagem das amostras (min);

V = volume da solução cintiladora (0,02 l).

A Tabela XVII mostra para uma comparação, as concentrações de radônio de algumas fontes do Estado de São Paulo, determinadas pelos métodos do detector líquido de cintilação (usando Insta-gel como solução cintiladora) e de emanção.

A Tabela XVIII mostra as concentrações de radônio em águas minerais e de poços, que foram determinadas pelo método do detector líquido de cintilação. Este método foi muito utilizado por apresentar as vantagens mencionadas no item 5.2.0.

Na Tabela XIX estão indicadas as concentrações de radônio medidas nas águas minerais da região de Águas da Prata (SP), com detectores líquidos de cintilação, utilizando soluções de Insta-gel e de tolueno (método proposto por Noguchi).

A Tabela XX mostra as concentrações de radônio nas águas da região de Águas da Prata, coletadas em épocas diferentes, mas obedecendo as mesmas condições de coleta e medida. Verifica-se em todas as fontes um aumento da concentração de radônio com a diminuição da temperatura ambiente.

Na escolha das fontes mencionadas acima, não foram levadas em consideração as características geológicas do local de afluição. O objetivo principal foi o de ensaiar os métodos de medição de ^{222}Rn , implementados ao longo deste trabalho.

4.4.1 – Identificação do ^{222}Rn

O ^{222}Rn foi identificado por meio de sua curva de decaimento.

A Figura 28 mostra uma curva típica da atividade de ^{222}Rn contida em uma amostra de água radioativa, onde verifica-se que o valor da atividade caiu à metade em um intervalo de tempo de aproximadamente 3,8 dias (meia-vida do radônio).

Observou-se também que em todas as amostras, após um período superior a dez meias-vidas do radônio, a taxa de contagem da amostra igualava-se com a taxa de contagem obtida com água destilada. Não foi verificada a adsorção dos produtos filhos do radônio no recipiente de contagem.

4.5.0 – Perfilagem de ^{222}Rn em Poços de Água para Prospecção Subterrânea de Urânio

4.5.1 – Fundamentos

Num ambiente geoquímico, o urânio está sempre associado com o radônio mas nem sempre a recíproca é verdadeira, desde que o radônio pode estar associado somente com o rádio.

Este fato estabelece, de imediato, uma limitação intrínseca em todos os métodos de prospecção de urânio baseados na detecção do radônio. Entretanto, anomalias de radônio no solo ou na água podem prover de depósitos de urânio no sub-solo e esta probabilidade justifica, em muitos casos, o empreendimento de novas pesquisas para elucidar o significado real de tais anomalias.

A perfilagem da concentração de ^{222}Rn ao longo da coluna de água, pode mostrar um quadro representativo da taxa à que o ^{222}Rn é liberado pelas paredes do poço, em função da profundidade. Este dado, por sua vez, pode ser utilizado para definir depósitos potenciais de urânio nas formações do sub-solo.

Propõe-se um método para avaliar as concentrações potenciais de urânio nas formações do sub-solo e, ao mesmo tempo, determinar a profundidade que se encontram essas formações, baseado na determinação da concentração de radônio na água, supondo que esta tenha percorrido uma região enriquecida em urânio.

Tabela XVII

Concentrações de Radônio em Algumas Fontes do Estado de São Paulo Determinadas Pelos Métodos do Detector Líquido de Cintilação (Usando Insta-gel) e por Emissão

Fonte	Localidade	Data Coleta	temperatura da água (°C)	método de emanação (pCi/l)	método de cint. liq. (pCi/l)
Água Santa	Campos do Jordão	10/03/77	18	1.380 ± 17	1.782 ± 22
Mariza	Campos do Jordão	10/03/77	18	1.245 ± 15	1.670 ± 22
Filomena	Campos do Jordão	10/03/77	18	1.254 ± 15	1.347 ± 21
Manancial 1	Itapeverica da Serra	16/06/77	20	8.983 ± 29	8.280 ± 44
Manancial 2	Itapeverica da Serra	16/06/77	20	5.214 ± 20	5.035 ± 18

Tabela XVIII

Concentrações de Radônio Observadas em Águas Minerais e de Poços, Determinadas com Detector Líquido de Cintilação, Utilizando Insta-gel

Fonte	Localidade	Data da coleta	Concentração (pCi/l)
N. Sra. Rosário	Serra Negra	09-09-76	696 ± 27
Santo Antônio	Serra Negra	09-09-76	2.992 ± 39
Bocaina	Amparo	10-09-76	1.611 ± 28
Jacob	Amparo	10-09-76	1.837 ± 28
Bom Jesus	Monte Alegre do Sul	10-09-76	2.839 ± 34
Saúde	Monte Alegre do Sul	10-09-76	867 ± 24
São Bento	Socorro	11-09-76	477 ± 18
Pompéia	Socorro	11-09-76	811 ± 20
N. Sra. Aparecida	Serra Negra	11-09-76	1.465 ± 24
Itailon	Campos do Jordão	10-03-77	1.009 ± 18
F - 1 (Rochágua)	Perus	18-08-77	11.714 ± 75
F - 2	Perus	18-08-77	254 ± 17
F - 3	Perus	18-08-77	1.949 ± 34
F - 4	Perus	18-08-77	1.742 ± 32
F - 5	Perus	18-08-77	642 ± 22
F - 6	Perus	18-08-77	1.835 ± 33
Recanto Japonês	Poços de Caldas	11-09-77	125 ± 21
Natal	Americana	14-10-77	363 ± 26
Gioconda	Águas de S. Pedro	15-10-77	1.268 ± 54
Poço P	Itap. da Serra	22-07-77	11.469 ± 68
P - 1	Itap. da Serra	22-07-77	9.021 ± 62
P - 2	Itap. da Serra	22-07-77	1.174 ± 25
P - 5	Itap. da Serra	03-08-77	491 ± 21
P - 6	Itap. da Serra	03-08-77	4.476 ± 48
P - 9	Itap. da Serra	03-08-77	533 ± 21
P - 10	Itap. da Serra	03-08-77	365 ± 20
P - 12	Itap. da Serra	05-08-77	4.484 ± 58

continua...

continuação

Fonte	Localidade	Data da coleta	Concentração (pCi/l)
P - 13	Itap. da Serra	05-08-77	2.496 ± 49
P - 14	Itap. da Serra	05-08-77	1.565 ± 40
P - 15	Itap. da Serra	09-08-77	1.271 ± 31
P - 16	Itap. da Serra	09-08-77	3.124 ± 44
P - 17	Itap. da Serra	12-08-77	9.000 ± 108
P - 18	Itap. da Serra	12-08-77	2.428 ± 56
P - 19	Itap. da Serra	12-08-77	759 ± 39
P - 20	Itap. da Serra	12-08-77	1.507 ± 48
P - 21	Itap. da Serra	12-08-77	119 ± 33
P - 22	Itap. da Serra	16-08-77	524 ± 23
P - 23	Itap. da Serra	16-08-77	4.883 ± 54
P - 24	Itap. da Serra	26-08-77	1.441 ± 36
P - 25	Itap. da Serra	26-08-77	439 ± 26
P - 26	Itap. da Serra	26-08-77	477 ± 26
P - 27	Itap. da Serra	26-08-77	1.504 ± 38
P - 28	Itap. da Serra	26-08-78	1.192 ± 34
P - 29	Itap. da Serra	26-08-78	317 ± 26
P - 30	Itap. da Serra	26-08-77	1.892 ± 41
P - 31	Itap. da Serra	26-08-77	1.437 ± 37

Tabela XIX

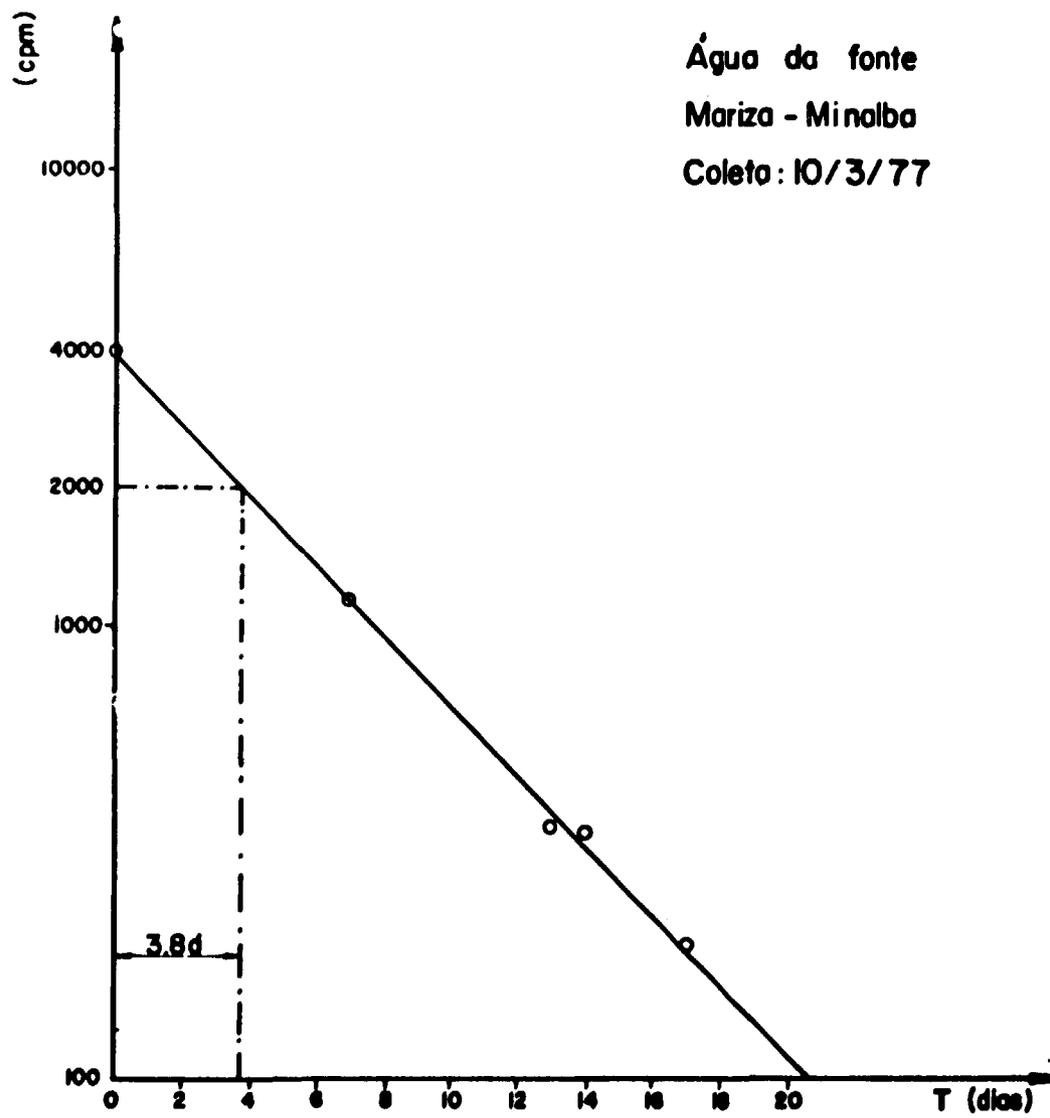
Concentração de Radônio Observada em Águas Minerais da Região de Águas da Prata – São Paulo, Medidas com Detectores Líquidos de Cintilação Utilizando Soluções de Insta-gel e Tolueno

Fonte	Data da coleta	pH	Temperatura da água (°C)	Temperatura ambiente (°C)	Concentração de radônio (pCi/l)		
					Solução de Insta-gel	Solução de tolueno (Método de Noguchi)	
						Calculada pela exp. (4.25)	Calculada pela exp. (4.18)
Vilela	01-06-78	5,2	20	10	49.608 ± 239	34.856 ± 59	36.922 ± 63
Platina	01-06-78	8,6	24	10	5.003 ± 65	3.447 ± 19	3.650 ± 20
Vitória	01-06-78	7,5	23	13	28.980 ± 123	24.916 ± 51	26.331 ± 54
do Boi	01-06-78	6,1	22	13	16.548 ± 121	15.864 ± 41	16.806 ± 43
São Bento	01-06-78	5,2	20	10	85.220 ± 251	77.961 ± 90	82.459 ± 95
Prata Nova	01-06-78	7,7	23	10	2.639 ± 44	3.147 ± 19	3.325 ± 20
Prata Antiga	01-06-78	7,6	22	10	2.307 ± 42	3.286 ± 20	3.476 ± 21
Prata Radioativa	01-06-78	6,4	21	10	6.375 ± 67	8.226 ± 30	8.702 ± 32
Água do Padre	01-06-78	7,5	21	10	---	2.571 ± 17	2.720 ± 18
Paioi	01-06-78	8,1	21	10	1.205 ± 35	1.530 ± 14	1.620 ± 15
Fazenda Vilela	01-06-78	7,3	20	10	46.378 ± 157	39.236 ± 67	41.533 ± 71

Tabela XX

Concentração de Radônio em Fontes da Região de Águas da Prata, Medida em Datas Diferentes

Fonte	Data da coleta	Temperatura da água na coleta (°C)	Temperatura ambiente (°C)	Concentração obtida com Insta-gel (pCi/l)
Vilela	08-09-77	20	23	30.024 ± 173
Vilela	01-06-78	20	10	49.608 ± 239
Platina	09-09-77	23	23	4.173 ± 66
Platina	01-06-78	24	10	5.003 ± 65
Vitória	08-09-77	22	23	22.060 ± 151
Vitória	01-06-78	23	10	28.980 ± 123
do Boi	08-09-77	22	23	11.976 ± 110
do Boi	01-06-78	22	10	16.548 ± 121
São Bento	08-09-77	20	23	61.068 ± 247
São Bento	01-06-78	20	10	85.220 ± 251
Água do Padre	08-09-77	20	23	242 ± 36
Água do Padre	01-06-78	21	10	---
Paioi	09-09-77	20	23	387 ± 34
Paioi	01-06-78	21	10	1.205 ± 35

Figura 28 - Curva de Decaimento do ^{222}Rn

A técnica consiste em bombear a água de um poço continuamente à uma vazão conhecida, por várias horas, para renovar toda a água originariamente estagnada no poço.

Durante a operação de bombeamento, tomam-se pequenas amostras a curtos intervalos de tempo (cada um ou dois minutos, dependendo do volume de água no poço e da velocidade de bombeamento). As amostras são coletadas em frascos de 100 ml, rotulados previamente para sua identificação.

Posteriormente, as amostras são levadas para o laboratório para determinar o teor de ^{222}Rn . Os resultados, em contagens por minuto, são facilmente relacionados com a concentração de ^{222}Rn em cada amostra de água por comparação com uma solução padrão de ^{226}Ra em equilíbrio com o ^{222}Rn .

Finalmente, representa-se num gráfico os pontos da concentração de ^{222}Rn em pCi/l de cada amostra em função do tempo de coleta, obtém-se uma curva da distribuição do teor de radônio na coluna de água bombeada.

Se o poço atravessa uma formação que produz quantidades significativas de ^{222}Rn , a curva mostrará picos de concentração de ^{222}Rn que correspondem aos volumes de água bombeados que, no poço, têm estado diretamente em contato com tais formações.

A forma destes picos, analisados dentro do contexto geral da curva, podem fornecer informações sobre o tipo, localização e outras características da fonte de ^{222}Rn em combinação com outros parâmetros geoquímicos.

4.5.2 – Parte Experimental

Para a aplicação do método escolheu-se um poço de água localizado na região de Itapeverica da Serra, onde foram detectadas previamente várias anomalias de ^{222}Rn (concentrações ao redor de 12.000 pCi/l) e que apresentava uma profundidade e uma altura da coluna de água convenientes para os propósitos do trabalho.

O poço de água com suas características estruturais e geológicas é mostrado na Figura 29.

Antes de iniciar-se o bombeamento, o poço ficou inoperante por 3 (três) dias para permitir que a difusão do ^{222}Rn na coluna de água alcançasse valores de equilíbrio nas diferentes seções.

Após esse período, a água foi bombeada e coletaram-se amostras em intervalos fixos, durante 360 minutos.

O intervalo de coleta foi dividido da seguinte maneira: uma amostra por minuto durante os primeiros 60 minutos; cada dois minutos nos 120 minutos seguintes e cada cinco minutos nos últimos 200 minutos. Portanto, no final do bombeamento obteve-se um total de 160 amostras.

A vazão de bombeamento foi medida várias vezes no decorrer da operação, medindo o tempo gasto para preencher um vasilhame de volume conhecido. A Figura 30 mostra a variação da vazão de bombeamento em função do tempo, durante o período de coleta. Como pode ser visto na Figura, a vazão de bombeamento decresce linearmente com o tempo, de um valor inicial de 1.500 litros por hora à 1.200 litros por hora, após 340 minutos de operação de bombeamento, permanecendo estável nesse último valor.

As amostras foram transferidas para o laboratório, e determinou-se a concentração de ^{222}Rn .

Entre as várias técnicas citadas na literatura para a determinação do teor de ^{222}Rn em águas, escolheu-se o método do detector líquido de cintilação por apresentar as vantagens descritas no item 3.2.6.

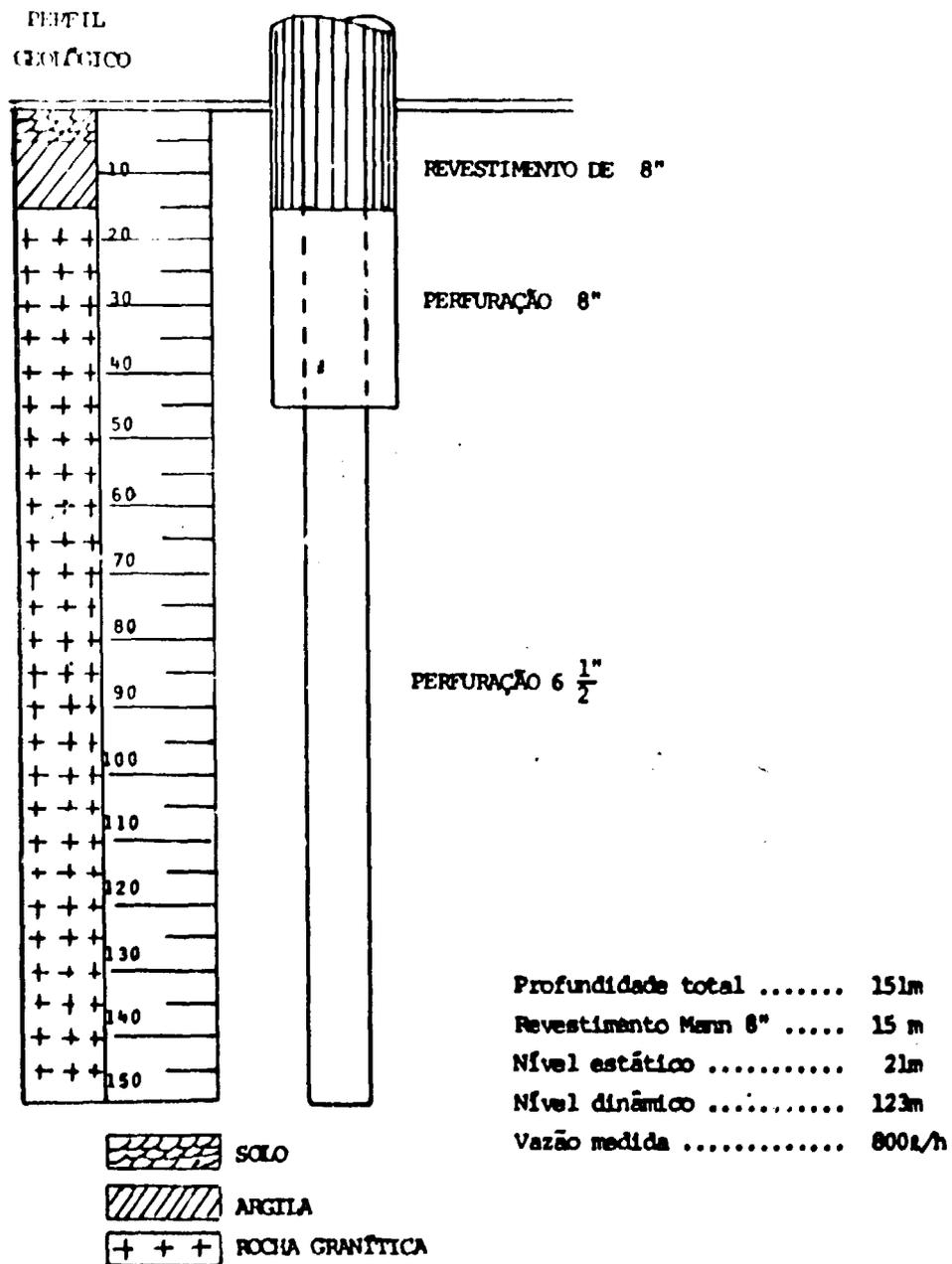


Figura 29 - Características Estruturais e Geológicas do Poço P-1 em Itapeocrica da Serra

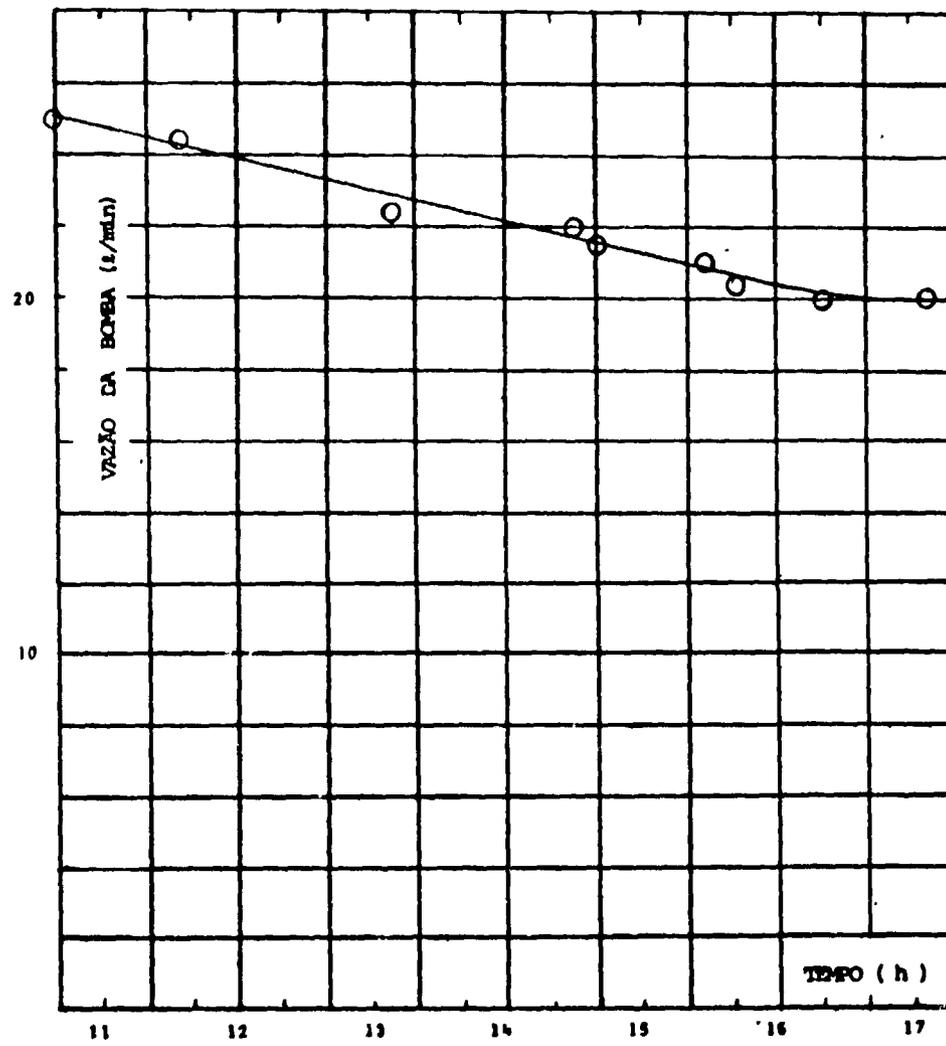


Figura 30 - Variação da Vazão de Bombeamento em Função do Tempo, Durante a Coleta de Amostras

Como as amostras não necessitam de nenhum tratamento prévio, o uso de um contador automático de cintilador líquido, permite analisar um grande número de amostras com extrema simplicidade, grande confiabilidade e em um período curto de tempo, em comparação com outros métodos.

Para a preparação das amostras utilizou-se o procedimento descrito no item 4.3.2.1.

As 160 amostras foram colocadas no espectrômetro de cintilador líquido da LKB-WALLAC 81.000, e a atividade foi medida durante um minuto, para confirmar a existência de diferenças significativas na concentração de ^{222}Rn entre as amostras. Após a obtenção de um resultado positivo, efetuou-se uma contagem de 10 minutos para cada amostra.

Todas as medidas foram feitas na janela de energia determinada para a solução padrão de ^{226}Ra em equilíbrio com o ^{222}Rn (item 4.3.3.).

Na Figura 31 observa-se a concentração de ^{222}Rn de cada amostra em função do tempo de coleta, e verifica-se a existência de duas regiões: a primeira dada pelo pico (ABC) e a segunda pela curva (CD). A separação entre essas duas regiões é bem definida pelo ponto C no qual a amostra de água apresenta a menor concentração de ^{222}Rn .

Como o poço foi mantido inoperante durante os três dias antecedentes à operação e considerando que a coluna de água tem uma altura de 130 metros, assumiu-se que na parte superior da coluna de água encontra-se a menor concentração de ^{222}Rn .

Neste caso, como a sucção da água foi a partir do fundo do poço, o ponto C indica que a água proveniente de níveis superiores alcançou finalmente o fundo e começou a ser bombeada.

Portanto, o intervalo de tempo entre o início do bombeamento e a coleta no ponto C representará o tempo de trânsito médio da água originariamente contida no poço, desde o seu nível estático até o fundo.

Como durante o processo de bombeamento a água proveniente do lençol freático vai entrando continuamente no poço e misturando-se com a já existente, a concentração de ^{222}Rn medida após o intervalo definido acima, aumentará gradualmente até alcançar um valor constante que corresponde as condições de equilíbrio. Este processo está representado na Figura 31 pela curva (CD).

Pode ser observado que a curva (CD) parece estabilizar-se na mesma região definida pelos pontos (3) e (4) onde os valores das concentrações de ^{222}Rn são baixos. Este fato indicaria que a principal contribuição de água para o poço provém de uma região localizada entre os níveis de profundidade correspondente a esses pontos. Então, a concentração alta ao longo do patamar (1 - 2) pode ser originária da emanção do ^{222}Rn das paredes do poço.

Como a concentração no ponto C foi obtida após 200 minutos do bombeamento e a coluna de água tem aproximadamente 130 metros de altura, a água deslocou-se a uma velocidade linear média dada pela expressão:

$$\bar{v} = \frac{130}{200} = 0,65 \text{ m/min} \quad (4.27)$$

O comprimento (Δh) da região que emana a maior quantidade de radônio, pode ser calculado pelo produto da velocidade linear média (\bar{v}) da água e o intervalo de tempo compreendido pelo patamar (1 - 2), $\Delta t = 80$ minutos:

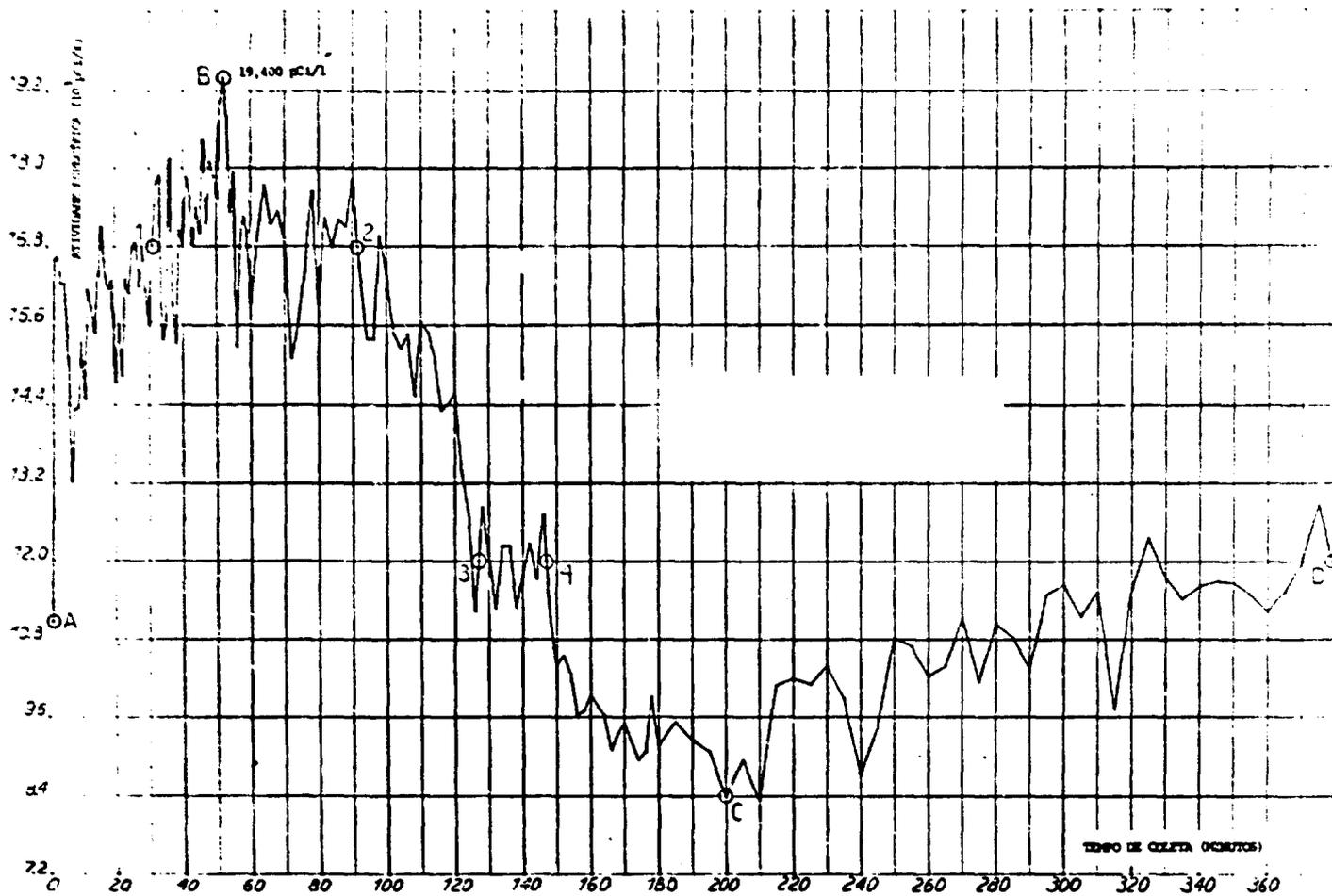


Figura 31 - Concentração de ^{222}Rn em 180 Amostras de Água em Função do Tempo de Coleta

$$\Delta h = \bar{v} \times \Delta t = 0,65 \times 60 = 39 \text{ m} \quad (4.28)$$

As profundidades, a partir da superfície, que definem o perfil, serão:

$$h_1 = 150 - \bar{v} \times T_1 = 150 - 0,65 \times 15 = 101,25 \text{ m} \quad (4.29)$$

$$h_2 = 150 - \bar{v} \times T_2 = 150 - 0,65 \times 90 = 91,5 \text{ m} \quad (4.30)$$

O ponto B de máxima concentração de ^{222}Rn corresponde a uma profundidade de aproximadamente:

$$h = 150 - \bar{v} \times T = 150 - 0,65 \times 52 = 116,2 \text{ m} \quad (4.31)$$

Em condições de equilíbrio e para um dado tipo de mineral de urânio, a atividade específica de ^{222}Rn no volume de água correspondente ao peamar deve ser diretamente proporcional à atividade específica do ^{238}U em contato com água.

Para poder interpretar quantitativamente os resultados da perfilagem falta ainda desenvolver um modelo que permita identificar e correlacionar apropriadamente os parâmetros que governam a transferência dos átomos de ^{222}Rn , liberados durante o decaimento da série ^{238}U , da matriz da rocha para a água.

Até então, a avaliação da perfilagem de ^{222}Rn ficará restrita a análises qualitativas ou semi-quantitativas. Como no caso presente, porém, esse tipo de informação pode ser suficiente para justificar novas pesquisas de prospecção na área.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

5.1.0 – Método de Emissão

As câmaras de cintilação fabricadas com erlenmeyers do tipo comercial, apresentaram uma baixa radiação de fundo, comparável com as do tipo "Lucas" fornecidas por Johnston Laboratories Inc.

A eficiência de contagem (23,43%) pode ser considerada aceitável, levando-se em consideração que as câmaras Nardaux do tipo comercial, utilizadas para a detecção de radônio no ar, possuem uma eficiência não superior a 30%.

O limite de detecção alcançado pelas câmaras de cintilação fabricadas com erlenmeyers do tipo comercial, para um nível de confiança de 95% (2 σ) acima da radiação de fundo, é de 0,25 pCi/l.

Pode concluir-se que estas câmaras são apropriadas para a detecção de radônio nos níveis de interesse em estudos de radioatividade das águas, apresentando, sobre as câmaras comerciais desenvolvidas por Lucas e Nardaux, as vantagens de serem de baixo custo e fácil fabricação.

Como foi visto no item 4.2.5., o borbulhamento de 20 litros de argônio proporciona um rendimento de extração superior a 99%; além disso, observa-se que 20 g de carvão ativo a -76°C são suficientes para reter acima de 99,8% do gás emanado (item 4.2.6.).

Com base nesses dados, padronizou-se o método de emanção da seguinte forma:

- a) volume da amostra de água: 250 mL;
- b) fluxo do gás de arraste: 1 litro/min;
- c) tempo de borbulhamento do gás de arraste: 20 min;
- d) tempo de aquecimento do carvão ativo a 350°C : 20 min;
- e) massa de carvão ativo: 20 g.

O rendimento de liberação do radônio adsorvido no carvão ativo, alcançado após 20 minutos de aquecimento do carvão ativo a 350°C , resultou em 98,7%.

Comparando a eficiência total do sistema (20,5%, conforme foi determinado no item 4.2.9.) com o produto entre as eficiências de extração (99,1%), de adsorção no carvão ativo (99,83%), de liberação do radônio adsorvido no carvão ativo (88,7%), e de detecção da câmara de cintilação, que é de 23,43%, deduz-se que a fração de radônio que fica no ar do sistema e na armadilha de sílica-gel é menor que 0,06%.

Este método, como foi analisado no item 4.2.10., fornece resultados reproduzíveis com um coeficiente de variação de 9,5%.

O limite de detecção de radônio em amostras de água por esse método, para um nível de confiança de 95% (2σ), é de 4,1 pCi/L. Este valor é suficientemente baixo como para permitir a determinação do teor de radônio em águas, ainda nos casos de mais baixa concentração.

Porém, o limite de detecção pode ser reduzido a valores abaixo de 1 pCi/L, mediante o aumento do volume da amostra de água analisada. Por emanção de 10 litros de água radioativa, o limite de detecção resulta de 0,14 pCi/L.

O principal inconveniente do método radica nos cuidados que devem ser exercitados durante os processos de degaseificação e transferência de gás, e também no tempo necessário para realizar a experiência (aproximadamente 4 horas e 30 minutos).

O método permite também determinar a concentração de ^{226}Ra nas águas. O procedimento experimental consiste em colocar a amostra de água no frasco borbulhador e mantê-lo fechado durante um período de 20 dias, até atingir-se o equilíbrio entre o ^{226}Ra e o ^{222}Rn .

5.2.0 – Método do Cintilador Líquido

O método do cintilador líquido utilizou-se com grande frequência neste trabalho, por apresentar vantagens como: facilidade na preparação das amostras, rapidez na determinação das concentrações de radônio em água e, também, porque o espectrômetro utilizado para as experiências permite a contagem automática de até 200 amostras.

Na preparação de amostras utilizando o Insta-gel como solução cintiladora, não se observou uma incidência significativa do tempo de escoamento da amostra de água contida na pipeta sobre a taxa de contagem obtida.

Com relação a temperatura da água no momento da preparação, verificou-se uma variação apreciável da taxa de contagem como consequência do incremento da solubilidade do radônio na água com a diminuição da temperatura; porém, à temperatura ambiente (entre 18°C à 23°C), o erro cometido por este fato não ultrapassa 5%.

A melhor relação entre os volumes de solução cintiladora e amostra de água radioativa foi de 1:1. Esta relação foi padronizada para as determinações da concentração de radônio utilizando Insta-gel.

Com a utilização de 10 ml de água radioativa e 10 ml da solução cintiladora Insta-gel, observa-se uma dissolução quase total do radônio no "coquetel" de cintilação à temperatura de 10°C (temperatura de medição no espectrômetro). O radônio que fica na fase gasosa representa menos que 5% do total não incidindo significativamente na eficiência alcançada pelo sistema.

Para a preparação e medição das amostras com a solução cintiladora composta de tolueno, PPO e dimetil-POPOP, seguiu-se a metodologia descrita por Noguchi⁽⁴⁵⁾; porém, seria de interesse, em desenvolvimentos futuros, aprofundar o estudo dessa técnica, analogamente ao que foi feito com a solução de Insta-gel.

A resolução apresentada pelo espectrômetro de cintilador líquido da LKB-WALLAC 81.000, para partículas alfa com energias muito próximas, foi em torno de 20%. Isto o torna inadequado para distinguir os diferentes emissores da série do ^{226}Ra .

Para a contagem das partículas alfa emitidas pelo radônio e seus produtos de decaimento, utilizou-se uma janela de energia um pouco maior que a estritamente necessária, para compensar possíveis problemas de supressão de fótons ("quenching"). Desta forma, evitou-se a utilização de fatores de correção.

O método do cintilador líquido fornece alta reprodutibilidade, tanto na preparação de amostras como na determinação da taxa de contagem, justificando assim, o seu emprego intensivo neste trabalho.

O limite de detecção para o nível de confiança de 95% (2σ), utilizando Insta-gel como solução cintiladora, é de 117 pCi/l e com a utilização da solução cintiladora composta de tolueno, PPO e dimetil-POPOP, o limite se reduz a 26 pCi/l. O limite de detecção para essa solução cintiladora pode ser diminuído ainda mais, com o aumento de volume da amostra de água.

Pode concluir-se que este método é amplamente satisfatório para determinar concentrações de radônio superiores a 500 pCi/l, como são os casos das águas minerais e das águas subterrâneas, sendo que a solução cintiladora de Insta-gel apresenta vantagens apreciáveis no que se refere à preparação das amostras.

Na Tabela XVII observa-se que, para concentrações de radônio relativamente baixas, da ordem de 1.300 pCi/l, o método de emanção apresenta valores mais baixos que o método de cintilação líquida (até 26%). Este fenômeno se inverte para concentrações maiores, observando-se que entre 5.000 pCi/l a 9.000 pCi/l o método de emanção apresenta valores superiores de concentração (até 8%).

Na Tabela XIX pode observar-se que as concentrações de radônio em água, determinadas mediante a utilização de Insta-gel como solução cintiladora, apresentam valores maiores que os obtidos com a solução cintiladora composta de tolueno, em especial para concentrações elevadas. Para valores abaixo de 3.000 pCi/l o fenômeno se inverte. Isto explica-se pelo fato de que o fator médio de contagem para a solução cintiladora composta de tolueno foi determinado a partir dos dados obtidos com soluções padrões, medidas com Insta-gel.

Para uma melhor comparação entre ambos os métodos, deveria determinar-se a eficiência de contagem com a solução cintiladora composta de tolueno, PPO e dimetil-POPOP e padrões de ^{226}Ra , (o que não pode fazer-se durante a execução deste trabalho). O estudo do método proposto por Noguchi,

que utiliza tolueno, PPO e dimetil-POPOL como solução cintiladora, foi iniciado vários meses após o de Insta-gel, não sendo possível obter, até esta data, uma solução padrão de ^{226}Ra . Esse estudo deverá ser completado em um desenvolvimento futuro.

Com relação às concentrações de radônio encontradas em fontes do Estado de São Paulo, pode dizer-se que, na maioria dos casos, os valores não superam o nível máximo permissível de 9.000 pCi/l de ^{222}Rn estabelecido por Andersson e Nilsson⁽⁴⁾, para águas de consumo humano.

De acordo com a classificação descrita por Longo⁽³³⁾, todos os valores encontrados, com exceção de algumas fontes da região de Águas da Prata, encontram-se na categoria de fracas fontes radioativas. Do ponto de vista radiossanitário, estas fontes e os poços P, P₁ e P₁₇ da região de Itapeverica da Serra, poderiam apresentar algum risco no consumo contínuo e direto na fonte.

Em termos gerais, as águas minerais perdem a maior parte de sua atividade de ^{222}Rn nos processos de industrialização, onde a atividade alfa diminui por emissão durante a operação de engarrafamento, e por decaimento até o instante do consumo.

ABSTRACT

Radon content in water samples was determined by both the emanation method and alpha counting with liquid scintillation detectors.

In the first method common erlenmeyer flasks were successfully employed as scintillation chambers by internally lining their walls with ZnS(Ag).

The radon separation and concentration process showed high efficiency and supplied reproducible results. Only 0,06% of the ^{222}Rn originally dissolved in the water sample was lost by retention into the system. The detection limit attained with the emanation method corresponded to a ^{222}Rn concentration of 4,1 pCi/l for 95% confidence level.

The liquid scintillation counting technique provided rapid and reliable results. Insta-gel (commercial product) and toluene solutions of PPO and DMPOPOP were used as liquid scintillation counters. It was found that 95% of the ^{222}Rn gas contained in the water sample remained dissolved in the liquid phase of the counting "cocktail". The detection limits were 117 pCi/l and 26 pCi/l for Insta-gel and toluene solutions, respectively, for 95% confidence level.

The radon concentrations measured in different water springs of São Paulo State, Brazil, were below 9.000 pCi/l, which is the maximum limit recommended for drinkable water. (auth.)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, J. A. S. The geological origins of radioactive anomalies. In: ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS. *Areas of high natural radioactivity: International symposium on... Poços de Caldas, Brazil, 16-20 June 1975*. Rio de Janeiro, 1977. p.5-17.
2. ALEGRINI, M.; BORTOLI, M. de; GAGLIONE, P.; LANZOLA, E.; MASTINU, G.; SANTARONI, P. Natural radioactivity levels in some drinking mineral water in Italy and related doses to the population. In: ADAMS, J. A. S.; LOWDER, W. M.; GESSEL, T. F. *The natural radiation environment II: proceedings of the second international symposium on... held in Houston, Texas, 7-11 August, 1972*. | s.1. |, | s.ed. |, 1972. p.837-44. (CONF-72C005-P2).

3. AMIEL, S. & WINSBERG, L. Measurements on natural water sources as an aid prospecting for underground deposits of uranium. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference . . . held in Geneva, 8 August - 20 August 1955, v.6: geology of uranium and thorium*. New York, N. Y., 1956. p.792-3.
4. ANDERSSON, I. O. & NILSSON, I. Exposure following ingestion of water containing radon-222. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Assesment of radioactivity in man: proceedings of the symposium on . . . held in Heidelberg, 11-16 May 1964, v.2*. Vienna, 1964. p.317-26. (Proceedings series).
5. ANDREWS, J. N. & WOOD, D. F. Radium-226, radon-222 and lead-210 in Bath Thermal Springs compared with some environmental waters. *High Phys.*, 27:307-10, 1974.
6. BARRETO, P. M. C. Radon-222 emanation characteristics of rocks and minerals. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radon in uranium mining: proceedings of a panel convened by the . . . held in Washington, D. C., 4-7 September, 1973*. Vienna, 1975. p.129-49.
7. BELL, K. G. Uranium and thorium in sedimentary rocks. In: FAUL, H., ed. *Nuclear geology*. New York, N. Y., Wiley, 1954. p.98-114.
8. BIRKS, J. B. *The theory and practice of scintillation counting*. Oxford, Pergamon, 1967. (International series of monographs in electronics and instrumentation, 27).
9. BIRKS, J. B. Towards an in organic molecular systems. In: STANLEY, P. E. & SCOGGINS, B. A., eds. *Liquid scintillation counting, recent developments: proceedings of the international symposium on . . . held in Sydney, Australia, 20-22 August, 1973*. New York, N. Y., Academic, 1974. p.1-7.
10. BIRO, T.; GRISANTI, A.; TORI, P. Measurements of the radioactivity of natural waters. *Ann. Ist. Super. Sanita*, 6:95-105, 1970.
11. BROECKER, W. S. & KAUFMAN, A. Near-surface and near bottom radon for the 1969 North Pacific Geosic Station. *J. geophys. Res.*, 75:7 879-81, 1970.
12. CARUSO, E. Identification of AcC in the alpha radioactivity in the air. *Energia nucl.*, 13:491-2, 1966.
13. CHERDYNTSEV, V. V. The abundance of chemical elements in the earth's crust and the cosmic systems: geochemistry of the intermediate products of radioactive decay. In: CHERDYNTSEV, V.V. *Abundance of chemical elements*. Chicago, Ill, University of Chicago, 1961. p.94-113.
14. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Normas Básicas de proteção radiológica*. Rio de Janeiro, 1973. (Resolução - CNEN-06/73).
15. CONLAN, B.; HENDERSON, P.; WALTON, A. A simplified procedure for the assay of picocurie concentrations of radium-226 and its application to a study of the natural radioactivity in surface waters in Scotland. *Analyst (London)*, 94:15-9, 1969.
16. DARRAIL, K. G.; RICHARDSON, P. J.; TYLER, J. F. C. An emanation method for determining radium using liquid scintillation counting. *Analyst (London)*, 98:510-5, 1973.
17. DE DORTOLI, M. & GAGLIONE, P. SNAP plutonium-238 fallout at Ispra, Italy. *High Phys.*, 16:197-204, 1969.

18. FUJIMORI, K. *Minerais radioativos do campo Agostinho, Poços de Caldas, (MG)*. São Paulo, 1974. (Tese de Livre docência).
19. GREGORY, L. P. Radon in waters – a simplified radiochemical method and results for Christchurch artesian waters. *N. Z. J. Sci.*, 19:369-73, 1976.
20. HAINBERGER, P. L.; OLIVEIRA PAIVA, I. R. de; ANDRADE, H. A. S.; ZUNDEL, G.; TULLEN, T. L. Radioactivity in Brazilian mineral waters. *Radiat. Data Rep.*, 15(8):483-8, Aug. 1974.
21. HIGGINS JR., B.; GRUNE, W. N.; SMITH, B. M.; TERRIL JR., J. G. Methods for determining radon-222 and radium-226. *J. Am. Wat. Wks Ass.*, 53:63-74, Jan. 1961.
22. HORROCKS, D. L. Alpha particle energy resolution in a liquid scintillator. *Rev. scient. Instrum.*, 35(3):334-40, Mar. 1964.
23. HORROCKS, D. L. *Applications of liquid scintillation counting*. New York, N. Y., Academic, 1974.
24. HORROCKS, D. L. Low-level alpha disintegration rate determinations with a one-multiplier phototube liquid scintillation spectrometer. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 17:441-6, 1966.
25. HORROCKS, D. L. & STUDIER, M. H. Determination of radioactive noble gases with a liquid scintillator. *Analyt. Chem.*, 36(11):2077-9, Oct. 1964.
26. IHLE, H. & KARAYANNIS, M.; MURRENHOF, A. P. Liquid scintillation counting of alpha-ray emitters. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotope sample measurement techniques in medicine and biology: proceedings of the symposium on... held in Vienna 24-28 May 1965*. Vienna, 1965. p.485-503. (Proceedings series).
27. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. *Report of committee II on permissible dose for internal radiation: recommendations of International Commission on Radiological Protection*. Oxford, Pergamon, 1959. (ICRP Publication radiation protection, 2).
28. KELLER, D. N. & JOSHI, P. V. A rapid method for estimating radium and radon in water. *Health Phys.*, 17:253-7, 1969.
29. KOBAYASHI, Y. & KRISTAN, J. Determination of ^{222}Rn concentration in hot spring waters using a scintillation chamber. *Radiochemical Radioanalytical Lett.*, 10:291-5 1972.
30. KOBAYASHI, Y. & MAUDSLEY, D. V. General considerations of sample preparation. In: KOBAYASHI, Y. & MAUDSLEY, D. V. *Biological applications of liquid scintillation counting*. New York, N. Y., Academic, 1974. p.39-86.
31. KOBAYASHI, Y. & MAUDSLEY, D. V. Principles of liquid scintillation counting. In: KOBAYASHI, Y. & MAUDSLEY, D. V. *Biological applications of liquid scintillation counting*. New York, N. Y., Academic, 1974. p.3-38.
32. KOGAN, R. M.; NAZAROV, I. M.; FRIDMAN, S. D. Radioactivity of natural environments: natural radioisotopes. In: KOGAN, R. M.; NAZAROV, I. M. & FRIDMAN, S. D. *Gamma spectrometry of natural environments and formations: theory of the method applications to geology and geophysics*. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1971. p.1-9.
33. LONGO, O. W. Águas radioativas no Estado de São Paulo. / *G. G.*, 19:27-48, jan./dez. 1967.
34. LONGO, O. W. A radioatividade da água de fonte áurea em Poá – Estado de São Paulo. / *G. G.*, 11(2):122-66, jun. 1963.

35. LUCAS, H. F. Improved low-level alpha-scintillation counter for radon. *Rev. scient. Instrum.*, 28(9):680-3, Sep. 1957.
36. LUCAS JR., H. F. A fast and accurate survey technique for both radon-222 and radium-226. In: ADAMS, J. A. S. & LOWDER, W. M. *The natural radiation environment*. Chicago, Ill., University of Chicago, 1964. p.315-29.
37. McDOWELL, W. J. High-resolution liquid scintillation method for the analytical determination of alpha-emitters in environmental samples. *IEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-22:649-53, Feb. 1975.
38. McKLVEEN, J. W. & JOHNSON, W. R. Simultaneous alpha and beta particle assay using liquid scintillation counting with pulse-shape discrimination. *Health Phys.*, 28:5-11, 1975.
39. MAGRI, G. & TAZIOLI, G. S. Radon in groundwaters of dolomitic and calcareous aquifer in Apulia (Southern Italy). In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotope hydrology, 1970: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 9-13 March 1970*. Vienna, 1970. p.835-45. (Proceedings series).
40. MALAKOV, S. G.; BAKULIN, V. N.; DMTRIEVA, G. V. Diurnal variations of radon and thoron decay product concentrations in the surface layer of the atmosphere and their washout by precipitations. *Tellus*, 18:643-54, 1966.
41. MASTINU, G. G. An emanation apparatus with simple operational procedure for measurement of low levels of ^{226}Ra . *Health Phys.*, 28:97-100, 1975.
42. MORSE, R. H. Radon counters in uranium exploration. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Exploration for uranium ore deposits: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 29 March - 2 April, 1976*. Vienna, 1976. p.229-39. (Proceedings series).
43. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass. Addison-Wesley, 1963. (Adiwes international series in chemistry).
44. NATIONS UNIES. *Rayonnements ionisants: niveaux et effets: rapport du Comité Scientifique... à l'Assemblée générale et annexes, v.1: niveaux*. New York, N. Y., 1974.
45. NOGUCHI, M. & WAKITA, H. A method for continuous measurement of radon in groundwater for earthquake prediction. *J. geophys. Res.*, 82:1353-7, Mar. 1977.
46. NUCLEAR CHICAGO CORPORATION. *Liquid scintillation counting*. 3.ed. Chicago, Ill., 1969. (Publication ALS, 304).
47. PARLATORE, A. C. & BATALHA, B. H. L. *Norma sobre água para consumo humano de sistemas públicos de abastecimento urbano*. São Paulo, Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Defesa do Meio Ambiente. 1973.
48. PATTERSON JR., F. L. & LOCKHART JR., L. B. Geophysical distribution of lead-210 (Pb-210) in the ground level air. In: ADAMS, J. A. S. & LOWDER, W. M., eds. *The natural radiation environment*. Chicago, Ill., University of Chicago, 1964. p.383-92.
49. PEIRSON, D. H.; CAMBRAY, R. S.; SPICER, G. S. Lead-210 and polonium-210 in the atmosphere. *Tellus*, 18:427-33, 1966.
50. PEREIRA, E. B. *Caracterização da produção do Radônio-222 no campo do cerrado C-09 Poços de Caldas, MG. São Paulo, 1977*. (Dissertação de mestrado).

51. POHL, E. & POHL-RÜLING, J. Determination of environmental or occupational ^{222}Rn in air and water and ^{226}Ra in water with feasible and rapid methods of sampling and measurement. *Health Phys.*, 31:343-8, 1976.
52. POHL-RÜLING, J. & SCHEMINZKY, F. The natural radiation environment of Badgastein, Austria and its biological effects. In: ADAMS, J. A. S.; LOWDER, W. M.; GESELL, T. F. *The natural radiation environment II: proceedings of the second international symposium on... held in Houston, Texas, 7-11, August, 1972*. | s.1. |, | s.ed. |, 1972. p.393-419. (CONF-720805-P1).
53. PRADO, L. C. do *A radioatividade das fontes hidrominerais*. São Paulo, Escolas Profissionais Salesianas, 1938.
54. ROSHOLT, J. N. *Natural radioactive disequilibrium of uranium series*. | s.1. |, | s.ed. |, 1959. (U. S. Geological survey bulletin, 1804A) apud FUJIMORI, K. *Minerais radioativos do campo Agostinho, Poços de Caldas (MG)*. São Paulo, 1974. (Tese de livre-docência). p.15.
55. RUSSEL, R. S. & SMITH, K. A. Naturally occurring radioactive substances: the uranium and thorium series. In: RUSSEL, R. S., ed. *Radioactivity and human diet*. Oxford, Pergamon, 1966. p.367-79.
56. SCHOLZ, R.; SYKES, L. R.; AGGARWAL, H. P. Earthquake prediction a physical basis. *Science (New York)*, 181:803-10, 1973.
57. SEDLET, J. Radon and radium. In: KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J.; SANDELL, E. B., eds. *Analytical chemistry of inorganics and organic compounds: aluminium, calcium, gold radon-radium, silver, strontium-barium, V.2, p.4*. New York, N. Y., Interscience, 1966. p.219-366. (Treatise on analytical chemistry, 2).
58. SELIGER, H. H. Liquid scintillation counting of α -particles and energy resolution of the liquid scintillator for α - and β -particles. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 8:29-34, 1960.
59. SMITH, A. Y.; BARRETO, P. M. C.; POURNIS, S. Radon method in uranium exploration. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Exploration for uranium ore deposits: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 29 March - 2 April 1976*. Vienna, 1976. p.185-211. (Proceedings Series).
60. SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J. M. Análise hidrogeoquímica preliminar das fontes dos arredores da bacia de São Paulo. *Revta bras. Geociências*, 7:32-44, 1977.
61. SZIKSZAY, M. & TEISSEDRE, J. M. Fontes da estância de Águas da Prata, Estado de São Paulo. *Boletim I. G.*, 8:83-96, 1977. | Separata |.
62. TANNER, A. B. Physical and chemical controls on distribution of radium-226 and radon-222 in ground water near Great Salt Lake, Utah. In: ADAMS, J. A. S. & LOWDER, W. M. *The natural radiation environment*. Chicago, Ill., University of Chicago, 1964. p.253-75.
63. TANNER, A. B. Radon migration in the ground: a review. In: ADAMS, J. A. S. & LOWDER, W. M. *The natural radiation environment*. Chicago, Ill., University of Chicago, 1964. p.161-79.
64. VALTANEN, K. & ÖHMAN, J. *Counting of alpha-emitting radionuclides in a liquid scintillation counter*. Stockholm, LKB-Produkter, Oct. 1974. (Application note, 191).
65. WALPOLE, R. E. & MYERS, R. H. *Probability and statistics for engineers and scientists*. New York, N. Y., MacMillan, 1972.

66. WRENN, M. E. Internal doses estimates. In: ACADEMIA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS. *Areas of high natural radioactivity: Internal symposium on... Poços de Caldas, Brazil, 16-20 June 1975*. Rio de Janeiro, 1977. p.131-57.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico - IEATOMICA
Telex - 011-23592 IENA BR