

## DETERMINAÇÃO DE $^{226}\text{Ra}$ E $^{210}\text{Pb}$ EM AMOSTRAS DE PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA

**João Messias Júnior, Sandra Regina Damatto, Barbara Paci Mazzilli**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Centro de Metrologia das Radiações, Laboratório de Radiometria Ambiental, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508 000- São Paulo – SP, joao\_messiasjr@hotmail.com

**Resumo:** As concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  foram determinadas em amostras de precipitação pluviométrica, coletadas mensalmente no período de janeiro de 2003 à junho de 2004, em pluviômetros localizados em quatro pontos dentro do campus do IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, situado no campus da Universidade de São Paulo. O  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{210}\text{Pb}$  foram separados radioquimicamente dos seus produtos de decaimento por meio do método de co-precipitações sucessivas, precipitados como  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  e  $\text{PbCrO}_4$ , respectivamente. O chumbo é determinado após 10 dias da precipitação por meio da medida beta total, enquanto que o rádio é determinado após 21 dias da sua precipitação por meio da medida alfa total. As concentrações de atividade variaram de  $7,5\text{mBq L}^{-1}$  a  $28,1\text{mBq L}^{-1}$  para o  $^{226}\text{Ra}$  e de  $251,8\text{mBq L}^{-1}$  a  $530,4\text{mBq L}^{-1}$  para o  $^{210}\text{Pb}$ .

**Palavras-chave:**  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ , precipitação pluviométrica, co-precipitação  
**Área do Conhecimento:** Química Analítica

### Introdução

Os radionuclídeos naturais são encontrados na crosta da Terra em todo o meio ambiente, solo, água e atmosfera, sendo principais os pertencentes às séries radioativas naturais do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$ . Suas concentrações variam com a localização geográfica, origem geológica dos solos e história climática, hidrológica e agrícola (Whicker e Schultz, 1982).

Alguns destes radionuclídeos, como o  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{219}\text{Rn}$ , podem ser utilizados como traçadores em estudos atmosféricos, oceanográficos e limnológicos, onde através de suas medidas pode-se seguir o traçado de processos naturais e artificiais e realizar uma avaliação do impacto antrópico de contaminantes sob o meio ambiente (SMOAK et al, 1998; KIM et al, 1999; COCHRAN et al, 2006).

Da série do  $^{238}\text{U}$  os radionuclídeos que merecem maior atenção são o  $^{226}\text{Ra}$ , emissor alfa ( $T_{1/2}=1620\text{anos}$ ), e  $^{210}\text{Pb}$ , emissor beta ( $T_{1/2}=22,3\text{anos}$ ). Estes radionuclídeos, por serem emissores alfa e beta, são importantes sob o ponto de vista de proteção radiológica, pois contribuem com uma dose significativa devido à irradiação interna (UNSCEAR, 2000).

O  $^{226}\text{Ra}$ , filho do  $^{238}\text{U}$ , é encontrado mais frequentemente em amostras de solo e sedimento, proveniente do intemperismo de rochas, e decai para o  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2}=3,8\text{dias}$ ), gás nobre e inerte. Este último emana da superfície da terra decaindo para  $^{210}\text{Pb}$  na atmosfera. O  $^{210}\text{Pb}$  retorna a terra como *fallout* seco ou é lavado da atmosfera pela chuva. Calculando-se as concentrações de atividade do  $^{210}\text{Pb}$  em amostras de precipitação pluviométrica é possível estimar o fluxo anual do

mesmo, cujos resultados são utilizados no entendimento da cronologia de sedimentos de ambientes marinhos e lacustres. (PECK & SMITH, 2000; WINKLER & ROSNER, 2000; CAILLET et al, 2001).

A composição química da água da chuva é uma combinação da composição química das gotículas que formam as nuvens e das substâncias que se incorporam às gotas de chuva durante a precipitação. Sendo assim, a água da chuva, de certa forma, retrata as características da massa de ar, no que diz respeito ao conteúdo de partículas e gases solúveis em água, que atravessam as gotas de chuva durante a precipitação. Evidência disso é a variação da composição química da água da chuva em relação ao tempo. Outra evidência é a relação inversa que há entre o total de íons dissolvidos e a quantidade de chuva precipitada, sugerindo que a maior parte dos íons presentes na água da chuva se incorpora a ela durante a precipitação, processo conhecido como *below-cloud removal*, remoção abaixo da nuvem.

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo, portanto, um papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. O conhecimento quantitativo e qualitativo das deposições atmosféricas é relevante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos de elementos e da influência das atividades antrópicas nestes processos (SOUZA et al, 2006).

Na cidade de São Paulo, os primeiros estudos de caracterização química de precipitações pluviométricas foram realizados entre novembro

de 1983 e fevereiro de 1985 e empregavam coleta manual em um único ponto de amostragem, com determinações de acidez livre e acidez total. Neste período, o valor médio registrado de pH das chuvas foi igual a 4,5, o que caracterizou o fenômeno da "chuva ácida" (LEAL et al, 2004).

Embora existam na literatura muitos trabalhos referentes à caracterização química da precipitação pluviométrica, poucos trabalhos são encontrados quanto à quantificação dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ . O objetivo deste trabalho é determinar a concentração de atividade do  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  em amostras de precipitação pluviométrica coletadas no campus do IPEN, no período de janeiro de 2003 à junho de 2004.

## Metodologia

As amostras de precipitação pluviométrica foram coletadas mensalmente em quatro pontos dentro do IPEN. Mediu-se o pH de cada amostra, que foi concentrada para um volume final de 100mL. Ajustou-se o pH para um valor menor que 2, para evitar perdas por adsorção no processo de concentração e as amostras concentradas foram divididas em duas alíquotas de 50mL e submetidas ao procedimento radioquímico.

## Procedimento radioquímico

O  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{210}\text{Pb}$  foram determinados segundo Moreira (2003). As amostras de precipitação pluviométrica foram colocadas em béquer de 2L e o volume foi completado para 1L com água superpura Milli-Q.

Adicionou-se 1,0mL de carregador de  $\text{Pb}^{2+}$  ( $20\text{mg mL}^{-1}$ ) e  $\text{Ba}^{2+}$  ( $20\text{mg mL}^{-1}$ ) - cuja função é aumentar a concentração de bário e chumbo nas amostras para atingir os produtos de solubilidade para a precipitação - e mais 7,0mL de ácido cítrico. Três gotas de indicador vermelho de metila coloriram a solução de rosa - meio ácido.

Agitou-se em agitador magnético enquanto adicionava-se  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{conc.}}$  até a viragem para o meio básico - mudança do indicador de rosa para amarelo (pH 4,5-5,0) - e aqueceu-se em chapa aquecedora. A função do ácido cítrico é de complexar o chumbo e o ferro presentes nas amostras para que estes não precipitem como hidróxidos após a adição do hidróxido de amônio.

Depois de aquecidas, adicionaram-se 50mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M; todos os íons que precipitam como sulfatos precipitam nesse momento. Esperou-se decantar até o dia seguinte - envelhecimento do precipitado.

No dia seguinte separou-se o sobrenadante, que foi descartado, e o precipitado foi transferido para tubos de centrífuga com o auxílio de água superpura Milli-Q. Centrifugou-se e descartou-se o sobrenadante. Ao precipitado, adicionaram-se

2,0g de NTA, ácido nitrilo tri-acético, 40mL de água deionizada, 7,0mL de solução de NaOH 6M e três gotas de indicador - solução amarela - e aqueceu-se em chapa aquecedora para dissolver todo o precipitado. O NTA dissolve o precipitado em meio básico complexando o chumbo e deixando o rádio em solução.

Adicionaram-se 7,0mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $25\text{mg mL}^{-1}$ ), e precipitou-se o bário e o rádio com ácido acético glacial, deixando o chumbo complexado em solução com o NTA. Deixou-se decantar até o dia seguinte. Centrifugou-se e separou-se o sobrenadante para análise do chumbo. O precipitado foi lavado com solução de acetato de amônio 20%, e centrifugado novamente, adicionando-se o sobrenadante à solução de  $\text{Pb}^{2+}$  anterior. A lavagem é feita com acetato de amônio para complexar qualquer chumbo que ainda esteja absorvido no precipitado.

Ao precipitado adicionam-se 2,0g de EDTA, 40mL de água deionizada, 5,0mL de  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{conc.}}$ , três gotas de indicador - solução amarela - e aqueceu-se em chapa aquecedora para dissolver todo o precipitado. Após total dissolução adicionam-se 5,0mL de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $25\text{mg mL}^{-1}$ ) e precipitou-se o rádio com ácido acético glacial, como  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ . Deixou-se descansar até o dia seguinte e o precipitado foi filtrado em papel de filtro de fibra de vidro Millipore. As amostras foram medidas após 21 dias da precipitação.

O sobrenadante contendo o  $^{210}\text{Pb}$  separado foi aquecido em banho-maria; depois adicionou-se 1,0mL de  $\text{Na}_2\text{S}$  1M, para precipitar o chumbo como sulfeto. Deixou-se decantar até o dia seguinte.

Centrifugou-se e o sobrenadante foi descartado. Lavou-se o precipitado com água superpura Milli-Q e centrifugou-se novamente. O precipitado foi aquecido em banho-maria e dissolvido com ácido nítrico concentrado onde enxofre elementar é formado e o chumbo permanece em solução. A solução foi filtrada com papel de filtro Whatman 40 e ajustou-se o pH entre 4,5-5,0 com acetato de amônio 40%.

Depois de ajustado o pH, aqueceu-se em chapa aquecedora e foram adicionados 2,5mL de solução de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  30% para precipitar o chumbo como  $\text{PbCrO}_4$ . As amostras foram medidas após 10 dias da precipitação.

## Determinação da concentração de atividade do $^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}$

O equipamento de medida utilizado foi um detector proporcional de fluxo gasoso de baixo background, marca Berthold, modelo LB 770. Esse equipamento possui dez detectores de 60mm de diâmetro e um contador de guarda em anti-coincidência. O gás utilizado nos detectores é o gás P-10, uma mistura de 90% de argônio e 10%

metano. As medidas foram feitas simultaneamente nos dez detectores durante 200 minutos.

A concentração de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  de cada amostra foi medida decorridos 21 dias da precipitação de  $^{226}\text{Ra}$  como sulfato segundo a fórmula:

$$A (^{226}\text{Ra}) = \frac{R_a - R_0}{R_q E \cdot V \cdot \text{fabs} [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]} \quad (\text{Bq L}^{-1})$$

Onde:

A ( $^{226}\text{Ra}$ )=concentração de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  da amostra em  $\text{Bq L}^{-1}$

$R_a$ =taxa de contagem total da amostra em cps

$R_0$ =taxa de contagem da radiação de fundo em cps

$R_q$ =rendimento químico

E=eficiência de contagem em cps dps $^{-1}$

V=volume da amostra em litros

fabs ( $^{226}\text{Ra}$ )=coeficiente de auto absorção do  $^{226}\text{Ra}$  no precipitado de  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$

$\lambda$ =constante de desintegração do  $^{226}\text{Ra}$  ( $0,18\text{d}^{-1}$ )

t=tempo transcorrido entre a precipitação do  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  e a contagem em dias

k=constante de auto-absorção

A concentração de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  de cada amostra foi medida, decorridos 10 dias da precipitação de  $^{210}\text{Pb}$  como cromato, segundo a fórmula:

$$A = \frac{R_m - R_0}{R_q E \cdot V (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{Bq L}^{-1})$$

Onde:

A=concentração de atividade da amostra em  $\text{Bq L}^{-1}$

$R_m$ =taxa de contagem total da amostra em cps

$R_0$ =taxa de contagem da radiação de fundo em cps

$R_q$ =rendimento químico

E=eficiência de contagem em cps dps $^{-1}$

V=volume da amostra em litros

t=tempo transcorrido entre a precipitação do  $\text{PbCrO}_4$  e a contagem em dias

$\lambda$ =constante de desintegração do  $^{210}\text{Bi}$  ( $0,183\text{d}^{-1}$ )

### Determinação da radiação de fundo

A radiação de fundo do equipamento de medida foi realizada fazendo uma medida com tempo de contagem igual da amostra, 200 minutos, do detector vazio. O valor obtido para cada detector foi utilizado no cálculo da concentração de atividade do  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ .

### Resultados

Os quatro pontos de coleta estão distribuídos pelo IPEN e são identificados como: PL 01, PL 02, PL 03 e PL 04.

A Tabela 1 apresenta os valores médios de pH e os índices pluviométricos, IP, em mm, das amostras e a Figura 1 apresenta as concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  e suas variações durante o período estudado comparadas com os índices pluviométricos. As concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  foram multiplicadas por dez.

Tabela 1. Valores de pH e índices pluviométricos, em mm, dos pontos estudados

Meses	Índices pluviométricos – IP(mm)					pH				
	PL01	PL02	PL03	PL04	MÉDIA	PL01	PL02	PL03	PL04	MÉDIA
jan/03	300	*	308	316	308	4,8	*	5,0	5,0	4,9
fev/03	114	136	125	145	130	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
mar/03	117	113	115	123	117	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
abr/03	53	57	55	69	58	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
mai/03	16	21	20	23	20	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
jun/03	*	1,4	2,0	1,2	1,5	*	5,0	5,0	5,0	5,0
jul/03	2,1	5,1	5,9	5,3	4,6	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
ago/03	12	16	15	16	15	5,0	6,0	5,0	5,5	5,4
set/03	15	19	*	20	18	5,5	5,5	*	5,5	5,5
out/03	52	*	55	61	56	5,5	*	5,5	5,5	5,5
nov/03	58	67	62	70	64	6,0	5,5	5,5	6,0	5,8
dez/03	99	111	106	114	108	6,0	5,5	5,5	5,5	5,6
jan/04	155	187	165	192	175	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
fev/04	129	140	127	122	130	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
mar/04	95	108	94	110	102	5,5	5,0	5,0	5,5	5,0
abr/04	55	64	62	62	61	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
mai/04	81	86	86	91	86	5,0	5,5	5,0	5,5	5,0
jun/04	24	28	27	29	27	6,0	6,0	6,0	5,5	6,0

\* amostras não coletadas

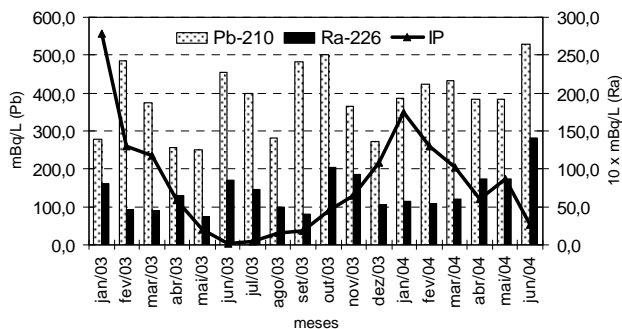


Figura 1. Concentrações de <sup>226</sup>Ra (multiplicadas por dez) e <sup>210</sup>Pb, em mBq L<sup>-1</sup>, e índices pluviométricos, em mm, durante o período estudado.

## Discussão

Durante o período estudado observa-se que o pH se manteve praticamente constante durante todo o ano em um valor igual a 5,0, variando de um mínimo de 4,9 e um máximo de 6,0. Os maiores IP obtidos foram durante o verão, máximo de 308mm em janeiro, e os menores durante o inverno, mínimo de 1,5mm, em junho.

As concentrações de atividade obtidas para <sup>226</sup>Ra e <sup>210</sup>Pb apresentam comportamento muito similar. Para ambos, observa-se que os maiores valores encontrados, 486mBq L<sup>-1</sup> em fevereiro, e 502mBq L<sup>-1</sup> em outubro para <sup>210</sup>Pb e 20,4mBq L<sup>-1</sup> em outubro para o <sup>226</sup>Ra, em 2003, estão diretamente relacionados com a precipitação pluviométrica. Em fevereiro, após o maior índice pluviométrico, 308mm, em janeiro; e no mês de outubro, depois do primeiro índice pluviométrico significativo, 56mm do próprio mês, após o período de inverno, devido à lavagem do ar pela chuva.

Nos meses de inverno e primavera, que são os meses com menores índices pluviométricos, também foram observados valores relativamente altos, como em junho de 2004, 530mBq L<sup>-1</sup> para o <sup>210</sup>Pb, quando comparados com outono, devido, provavelmente, à deposição de <sup>210</sup>Pb por *fallout* seco.

## Conclusão

As concentrações de atividade obtidas para <sup>226</sup>Ra e <sup>210</sup>Pb apresentam uma relação direta com o período chuvoso, mostrando a lavagem do ar pela água de chuva. Os altos valores encontrados nos períodos de seca provavelmente indicam a deposição seca do <sup>210</sup>Pb no coletor de água o qual é arrastado com a primeira chuva significativa.

## Referências

- CAILLET, S.; ARPAGAU, P.; MONNA, F.; DOMINIK, J. 2001. Factors controlling <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb atmospheric deposition as revealed by

sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland. **J. Environ. Radioactivity**. 53: 241-256.

- COCHRAN, J. K.; FENG, H.; AMIEL, D.; BECK, A. 2006. Natural radionuclides as tracers of coastal biogeochemical process. **J. Geoch. Exploration**. 88: 376-379.

- KIM, G.; ALLEMAN, L. Y.; CHURCH, T.M. 1999. Atmospheric depositional fluxes of trace elements, <sup>210</sup>Pb, and <sup>7</sup>Be to the Sargasso Sea. **Global Biogeochem. Cycles**. 13 (4): 1183-1192.

- LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A.; 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Quím. Nova**. 27 (6): 855-861.

- MOREIRA, S. R. D., FÁVARO, D. I. T., CAMPAGNOLI, F., MAZZILLI B. P. 2003. Sedimentation rates and metals in sediments from the reservoir Rio Grande – São Paulo/Brazil. **Environmental Radiochemical Analysis II**, P. Warwick editor, The Royal Society of Chemistry, UK, 383-390.

- PECK, G. A. & SMITH, J. D. Determination of <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb in rainwater using measurements of <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Bi. 2000. **Anal. Chim. Acta**. 422: 113-120.

- SMOAK, J. M.; MOORE, W.S., Thunell, R.C., SHAW, T. J. Comparison of <sup>234</sup>Th, <sup>228</sup>Th, and <sup>210</sup>Pb fluxes of major sediment components in the Guaymas Basin, Gulf of California. 1999. **Marine Chemistry**. 65: 177-194.

- SOUZA, P. A.; de MELLO, W. Z.; MALDONADO, J.; EVANGELISTA, H.; 2.006. Composição química da água de chuva e aporte atmosférico na IlhaGrande, RJ. **Quím. Nova**, 29 (3): 471-473.

- **Sources and effects of ionizing radiation.** United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. 2000.

- WHICKER, F.W; SCHULTZ, V. **Radioecology: Nuclear Energy and the Environment**. Vol. 1, Boca Raton, Florida: CRC Press, 1982

- WINKLER, R. & ROSNER, G. Seasonal and long-term variation of <sup>210</sup>Pb concentration in air, atmospheric deposition rate and total deposition velocity in south Germany. 2000. **Sci. Total Environ**. 263: 57-68.