

DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra E ^{210}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}Ra e ^{210}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}Ra e o ^{210}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 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}Ra e de $251,8\text{mBq L}^{-1}$ a $530,4\text{mBq L}^{-1}$ para o ^{210}Pb .

Palavras-chave: ^{210}Pb , ^{226}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}U e do ^{232}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}Th , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{222}Rn , ^{219}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}U os radionuclídeos que merecem maior atenção são o ^{226}Ra , emissor alfa ($T_{1/2}=1620\text{anos}$), e ^{210}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}Ra , filho do ^{238}U , é encontrado mais frequentemente em amostras de solo e sedimento, proveniente do intemperismo de rochas, e decai para o ^{222}Rn ($T_{1/2}=3,8\text{dias}$), gás nobre e inerte. Este último emana da superfície da terra decaindo para ^{210}Pb na atmosfera. O ^{210}Pb retorna a terra como *fallout* seco ou é lavado da atmosfera pela chuva. Calculando-se as concentrações de atividade do ^{210}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}Ra e ^{210}Pb . O objetivo deste trabalho é determinar a concentração de atividade do ^{226}Ra e ^{210}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}Ra e o ^{210}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 Pb^{2+} (20mg mL^{-1}) e Ba^{2+} (20mg 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 H_2SO_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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25mg 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 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25mg 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}Pb separado foi aquecido em banho-maria; depois adicionou-se 1,0mL de Na_2S 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 Na_2CrO_4 30% para precipitar o chumbo como PbCrO_4 . As amostras foram medidas após 10 dias da precipitação.

Determinação da concentração de atividade do ^{226}Ra e ^{210}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}Ra de cada amostra foi medida decorridos 21 dias da precipitação de ^{226}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}Ra)=concentração de atividade de ^{226}Ra da amostra em 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}Ra)=coeficiente de auto absorção do ^{226}Ra no precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$

λ =constante de desintegração do ^{226}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}Pb de cada amostra foi medida, decorridos 10 dias da precipitação de ^{210}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 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 PbCrO_4 e a contagem em dias

λ =constante de desintegração do ^{210}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}Ra e ^{210}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}Ra e ^{210}Pb e suas variações durante o período estudado comparadas com os índices pluviométricos. As concentrações de ^{226}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

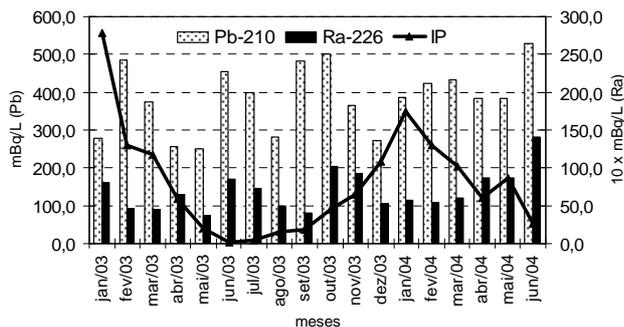


Figura 1. Concentrações de ^{226}Ra (multiplicadas por dez) e ^{210}Pb , em mBq L^{-1} , e índices pluviométricos, em mm, durante o período estudado.

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 ^{226}Ra e ^{210}Pb apresentam comportamento muito similar. Para ambos, observa-se que os maiores valores encontrados, 486mBq L^{-1} em fevereiro, e 502mBq L^{-1} em outubro para ^{210}Pb e $20,4\text{mBq L}^{-1}$ em outubro para o ^{226}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^{-1} para o ^{210}Pb , quando comparados com outono, devido, provavelmente, à deposição de ^{210}Pb por *fallout* seco.

Conclusão

As concentrações de atividade obtidas para ^{226}Ra e ^{210}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 ^{210}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 ^7Be and ^{210}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, ^{210}Pb , and ^7Be 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 ^{210}Po and ^{210}Pb in rainwater using measurements of ^{210}Po and ^{210}Bi . 2000. **Anal. Chim. Acta**. 422: 113-120.

- SMOAK, J. M.; MOORE, W.S., Thunell, R.C., SHAW, T. J. Comparison of ^{234}Th , ^{228}Th , and ^{210}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 ^{210}Pb concentration in air, atmospheric deposition rate and total deposition velocity in south Germany. 2000. **Sci. Total Environ**. 263: 57-68.