

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
UNIFAL - MG
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

GIOVANI BERGAMINI

**DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra EM AMOSTRAS DE ÁGUA POTÁVEL POR
ESPECTROMETRIA ALFA**

**Poços de Caldas/MG
2014**

GIOVANI BERGAMINI

**DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra EM AMOSTRAS DE ÁGUA POTÁVEL POR
ESPECTROMETRIA ALFA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Erika Coaglia Trindade Ramos

Co-orientadora: Neide Aparecida Mariano

Poços de Caldas/MG

2014

Bergamini, Giovani.

Determinação de ^{226}Ra em amostras de água potável por espectrometria alfa / Giovani Bergamini. – Poços de Caldas, 2014. 89 f. -

Orientadora: Erika Coaglia Trindade Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014. Bibliografia.

1. Determinação de ^{226}Ra . 2. Espectrometria alfa. 3. Eletrodeposição. I. Ramos, Erika Coaglia Trindade. II. Título.

CDD: 620.11

GIOVANI BERGAMINI

**DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra EM AMOSTRAS DE ÁGUA POTÁVEL POR
ESPECTROMETRIA ALFA**

A banca examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

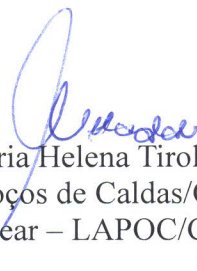
Aprovada em: 16 de julho de 2014.



Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Profa. Dra. Maria Gabriela Nogueira Campos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Dra. Maria Helena Tirollo Taddei
Instituição: Laboratório de Poços de Caldas/Comissão Nacional de Energia Nuclear – LAPOC/CNEN

*Aos meus pais Sebastião (in memoriam) e Olinda.
À minha esposa Telma e minha filha Giovanna
pela paciência, carinho e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Alfenas, por possibilitar a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos, agradeço pelo apoio, pela oportunidade e por todos os ensinamentos.

À Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Maria Helena Tirollo Taddei, ao Dr. Nivaldo Carlos da Silva e ao Dr. Henrique Takuji Fukuma pelo apoio e participação na realização deste trabalho.

À equipe do laboratório de radioquímica do Laboratório de Poços de Caldas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (LAPOC/CNEN) que foi essencial no desenvolvimento do trabalho, em especial Sandra Maria Cheberle dos Santos, Marcelo Tarquínio Ferreira, Mychelle Munyck Linhares Rosa e Luan Teixeira Vieira Cheberle.

À equipe do laboratório de análises químicas do Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC/CNEN) pela colaboração, participação no trabalho de análise do aço e amizade, com destaque para Paulo Lima, Luísa Mara Roque Guerrero, Wilson Custódio, Luís Gustavo Custódio e Rodrigo Cassani.

Ao Coordenador do LAPOC/CNEN, Dr. Antonio Luiz Quinelato, pelo apoio e colaboração.

Aos amigos que estiveram presentes no laboratório e me auxiliaram de alguma maneira neste trabalho.

RESUMO

O ^{226}Ra é um dos isótopos mais importantes da série radioativa natural do urânio em termos de dose radiológica, devido à sua relativa longa meia-vida (1.600 anos) e sua elevada radiotoxicidade. O Ministério da Saúde publicou na portaria MS nº 2914 de 12/12/2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, os limites máximos permitidos para este radionuclídeo. As demandas por essas determinações aumentaram, justificando o desenvolvimento de técnicas mais rápidas e mais precisas para a determinação deste radionuclídeo, uma vez que a técnica utilizada rotineiramente leva cerca de 38 dias para esta determinação. Foram ensaiados três métodos diferentes para a determinação do ^{226}Ra , com algumas alterações realizadas em relação aos métodos originais. O método desenvolvido por Roman, que não realiza a purificação do rádio, fazendo somente o procedimento de eletrodeposição de soluções padrão, seguido de contagem no espectrômetro alfa, se mostrou ineficaz, com rendimentos de recuperação muito baixos e com baixa resolução espectral. O método desenvolvido pelo Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos realiza a purificação e utiliza ^{224}Ra como traçador. A purificação é conduzida por meio de resina de troca catiônica, com posterior eletrodeposição e contagem. O método ensaiado indicou a presença de interferentes e o rendimento de recuperação de rádio não apresentou um bom resultado; a resolução espectral foi mediana, além disso, seu traçador é um isótopo natural e requer um procedimento extremamente trabalhoso, com determinações radioquímicas em duplicata. O método desenvolvido por Crespo foi sendo sucessivamente modificado e complementado, até o desenvolvimento de um novo método. O método usa ^{225}Ra como traçador. O rádio foi purificado utilizando resina Ln[®] e resina de troca catiônica, e eletrodepositado sobre um disco de aço inoxidável a partir de uma solução de oxalato de amônio, e posteriormente contado por espectrometria alfa. Este método produziu espectros com altas resoluções e altos rendimentos de recuperação de ^{226}Ra , além de permitir uma significativa redução do tempo necessário para a determinação de ^{226}Ra nas amostras de água potável, em torno de 4 dias, em comparação com outros métodos, que podem chegar a 20 ou 38 dias para se quantificar este radionuclídeo.

Palavras-chave: Determinação de ^{226}Ra . Espectrometria alfa. Eletrodeposição.

ABSTRACT

^{226}Ra is one of the most important radioactive isotopes of natural uranium series in terms of radiation dose, due their relative long half-life (1,600 years) and high radiotoxicity. The Ministry of Health published Ordinance MS n° 2914 of 12/12/2011, which establishes procedures for control and surveillance of water quality for human consumption and its potability standard, the maximum limits allowed for this radionuclide. Demands for these determinations increased, justifying the development of faster and more accurate techniques for determination this radionuclide, since the technique used routinely takes about 38 days for this determination. Three different methods for determination of ^{226}Ra were tested, with some changes made from the original methods. The method developed by Roman, which does not perform purification of radium, only making electrodeposition procedure for standard solutions, followed by alpha spectrometer counting, was ineffective, with very low recovery yields and with low spectral resolution. The method developed by United States Department of Energy (DOE) performs purification and uses ^{224}Ra as yield tracer. Purification is carried out by means of cation exchange resin with subsequent electrodeposition and counting. The method tested indicated presence of interfering, and recovery yield of radium did not provide good result; spectral resolution was median, moreover, its yield tracer is a natural isotope and requires an extremely laborious procedure with radiochemical determinations in duplicate. The method developed by Crespo was being successively modified and complemented by the development of a new method. The method uses ^{225}Ra as yield tracer. Radium was purified using Ln[®] resin and cation exchange resin and electrodeposited on a stainless steel disc from solution of ammonium oxalate, and counted by alpha spectrometry. This method produced spectra with high resolutions and high recovery yields of ^{226}Ra . Furthermore, the method allows significant reduction in time required for determination of ^{226}Ra in drinking water samples, around 4 days, in comparison with other methods, which can reach 20 or 38 days to quantify this radionuclide.

Keywords: Determination of ^{226}Ra . Alpha spectrometry. Electrodeposition.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	<i>OS ESTUDOS SOBRE ISÓTOPOS DE RÁDIO EM ÁGUA</i>	14
2.2	<i>AS CADEIAS DE DECAIMENTO DOS ISÓTOPOS DE RÁDIO</i>	14
2.3	<i>TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DO ²²⁶Ra</i>	17
2.3.1	<i>Espectrometria Alfa</i>	18
2.4	<i>PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ESPECTROMETRIA ALFA</i>	24
2.4.1	<i>Traçadores para a determinação de rádio</i>	24
2.4.2	<i>Pré-concentração e separação do Ra</i>	32
2.5	<i>CARACTERÍSTICAS DA FONTE PARA ESPECTROMETRIA ALFA</i>	33
2.5.1	<i>Eletrodeposição a partir de uma solução aquosa</i>	34
2.6	<i>MEDIÇÃO E GARANTIA DA QUALIDADE PARA ESPECTROMETRIA ALFA</i>	36
2.6.1	<i>Condições de medição e espectro obtido</i>	36
2.6.2	<i>Limites de detecção do método</i>	38
2.6.3	<i>Quantificação da incerteza</i>	39
2.6.4	<i>Garantia da qualidade</i>	40
2.7	<i>SUPORTE METÁLICO PARA A FONTE RADIOATIVA</i>	40
2.7.1	<i>Condições de operação do suporte metálico</i>	40
2.7.2	<i>Características do suporte selecionado</i>	41
2.7.3	<i>Degradação do suporte metálico e sua relação com a aplicação</i>	42
2.7.4	<i>Superfície do suporte metálico e as emissões das partículas alfa</i>	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	<i>PREPARAÇÃO DO SUPORTE METÁLICO</i>	44
3.2	<i>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DO SUPORTE METÁLICO</i>	45
3.2.1	<i>Análise Química</i>	45
3.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	46
3.3	<i>DETERMINAÇÃO DO RÁDIO</i>	46
3.3.1	<i>Espectrometria Alfa</i>	46
3.3.1.1	<i>Eletrodeposição do rádio</i>	48
3.3.2	<i>Soluções, amostras de água e reagentes utilizados nas análises</i>	50
3.4	<i>MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DO RÁDIO</i>	50
3.4.1	<i>Método Roman</i>	50
3.4.2	<i>Método DOE</i>	52
3.4.3	<i>Método Crespo</i>	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60

4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DO SUPORTE METÁLICO	60
4.1.1	<i>Análise Química</i>	60
4.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	61
4.2	DETERMINAÇÃO DO RÁDIO POR ESPECTROMETRIA ALFA POR DIFERENTES MÉTODOS	64
4.2.1	<i>Método Roman</i>	64
4.2.2	<i>Método DOE</i>	66
4.2.3	<i>Método Crespo</i>	74
5	CONCLUSÃO	83
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Os elementos radioativos existentes na natureza estão presentes na água, rochas e solos e na matéria viva. As fontes dos elementos radioativos podem ser categorizadas como cosmogênica, primordial ou antropogênica. Os radionuclídeos cosmogênicos são aqueles formados a partir da interação da radiação cósmica com a atmosfera, produzindo nêutrons e prótons, que por sua vez reagem com o N_2 , O_2 , entre outros, produzindo nuclídeos radioativos como 3H , ^{14}C , 7Be , ^{32}P , ^{24}Na e outros. Os radionuclídeos primordiais são aqueles que provavelmente se formaram na origem do sistema solar e da Terra; estão incluídos nessa categoria as séries do urânio, tório, actínio e netúnio. Os radionuclídeos antropogênicos são aqueles produzidos artificialmente e utilizados na produção de energia, na medicina e indústria. Em minérios de urânio e tório, normalmente existe um equilíbrio entre o nuclídeo pai (primeiro da série), com os nuclídeos filhos na cadeia de decaimento. A cadeia do urânio (^{238}U) decai para os isótopos radioativos rádio (^{226}Ra) e radônio (^{222}Rn) até o chumbo (^{206}Pb), que é estável, em uma taxa de formação correspondente a quantidade original do ^{238}U , se o ambiente que contém o mineral não for perturbado. Como o ^{222}Rn é gasoso, pode se difundir através do mineral e migrar para as águas subterrâneas e a atmosfera. O ^{222}Rn por sua vez decai para outros elementos radioativos que o sucede e assim sucessivamente, acrescentando radioatividade ao meio. O rádio é um dos elementos mais radiotóxicos e o radônio é o radionuclídeo que mais contribui para as doses de radiação no homem a partir de fontes naturais. O aumento da concentração de atividade desses radionuclídeos acima dos limites estabelecidos nas normas pode causar danos à saúde humana, como o aumento de casos de câncer na população.¹

O rádio foi descoberto no século XIX por Marie e Pierre Curie. É um metal alcalino-terroso e todos os seus isótopos são radioativos. Isótopos do rádio estão presentes nas rochas e em águas subterrâneas. Em regiões geográficas onde existam concentrações naturalmente elevadas de urânio e de tório no solo e nas rochas, o risco de sua ingestão pode ser grande, resultante do consumo de água e de produtos agrícolas e agropecuários, podendo levar ao acúmulo destes nuclídeos, contribuindo para a dose radiológica.²

Nestas regiões, os teores de urânio e tório presentes no solo e em depósitos minerais são geralmente altos e através de mecanismos físicos e químicos de dissolução ou lixiviação, estes radionuclídeos são incorporados às águas subterrâneas que emergem como águas minerais radioativas.³

A região denominada Planalto Poços de Caldas tem uma história geológica marcada pela existência de um vulcão extinto há cerca de 60 milhões de anos, tendo evoluído para uma formação denominada caldeira, onde se localiza a malha urbana de Poços de Caldas, Andradas, Caldas e Águas da Prata, sendo os três primeiros municípios localizados no estado de Minas Gerais, e o último, no estado de São Paulo. Essa região apresenta não apenas uma riqueza mineral própria, mas também o que se denomina de anomalias radioativas, que são pontos de localização geográfica precisa, com níveis de radioatividade acima daqueles normalmente observados na superfície terrestre.⁴

Em 1948 foi detectada radioatividade em minerais de zircônio no Planalto Poços de Caldas. No ano de 1959, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) iniciou uma usina para extração de urânio, encerrada em 1961. Foram descobertas as jazidas no Campo do Agostinho (urânio e molibdênio) em 1965 e a de urânio do Campo do Cercado (atual INB) em 1970, sendo abertas as primeiras galerias em 1974. Nesse mesmo ano foi criado o Laboratório de Poços de Caldas. Em 1982, iniciou-se a exploração comercial de urânio, e em 1995 ocorreu a paralisação da lavra.⁴

Em 2011, o Ministério da Saúde emitiu portaria dispondo sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, que estabelece no seu anexo IX o padrão de radioatividade, em termos de ^{226}Ra e ^{228}Ra , na água para consumo humano; o valor estabelecido foi de 1 Becquerel por litro ($1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$).⁵ O Becquerel é uma unidade de medida de atividade, ou de taxa de decaimento, de uma fonte radioativa, que corresponde a uma desintegração por segundo.⁶

A mina de urânio de Caldas, no Estado de Minas Gerais, localizada no planalto de Poços de Caldas, está sobre o divisor de águas das duas importantes bacias do Planalto, a do Rio Verde e a do Ribeirão das Antas. Os efluentes de usina após tratamento são encaminhados para uma bacia de decantação e, após tratamento, lançados no ribeirão Soberbo, afluente do Taquari e este, do Rio Verde. As águas de drenagem dos bota-foras de mina são captadas em bacias, em seguida tratadas e lançadas na bacia de Águas Claras, junto à instalação e desta, para o Ribeirão das Antas.⁷

O município de Águas da Prata, no Estado de São Paulo, situa-se na borda ocidental do Planalto de Poços de Caldas, e as fontes de água mineral que surgem neste local são as mais radioativas de toda a região do Planalto de Poços de Caldas. Dentre as fontes de água mineral radioativa de Águas da Prata, as mais radioativas são a fonte Vilela (bosque, gruta e captação) e a fonte São Bento, cujos valores médios durante o período de 1 ano foram, para a fonte Vilela respectivamente, $1,803 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, $2,106 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,393 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$; e para a fonte São

Bento, $1,364 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$.³

Para a monitoração de efluentes de uma instalação de tratamento químico de minérios de urânio e das drenagens ácidas dos estereis de mina, se faz necessária a aplicação de métodos sensíveis e confiáveis para determinação dos radionuclídeos de interesse, para determinação das doses e cumprimento aos limites estabelecidos para a instalação. Além dos isótopos de U e Th, os isótopos de Ra podem estar presentes nas fases sólida e líquida dos rejeitos, durante o processamento de urânio. Esses isótopos devem ser monitorados nos efluentes após o tratamento e nas suas interfaces com o ambiente com rapidez, para que medidas corretivas possam ser implementadas e assim impedir a contaminação dos cursos d'água à jusante da instalação.⁷

Além dos efluentes da mina de urânio, também se faz necessário o monitoramento das águas de abastecimento público, em cumprimento à portaria do Ministério da Saúde.

Existem situações nas quais são exigidas respostas rápidas na determinação da concentração de atividade deste radionuclídeo, para que se possam tomar medidas de controle, avaliando e monitorando os riscos, como por exemplo, no atendimento de situações de emergências radiológicas.

Os isótopos de Ra podem ser facilmente incorporados aos ossos devido a suas propriedades similares às de outros elementos do grupo 2 (por exemplo, cálcio).² O principal dano reconhecido ao organismo causado pela ingestão de ^{226}Ra é a produção de tumores ósseos.⁸ A dose radiológica interna ocorre do decaimento radioativo dentro do corpo, quando a radiação perde sua energia de emissão em partes do organismo.⁴ Desse modo, atenção especial deve ser dada a esse elemento na natureza.

O ^{226}Ra é um emissor de partículas alfa; em comparação com a emissão de partículas beta, as partículas alfa são relativamente mais pesadas e mais energéticas. Como resultado, as partículas alfa liberam a sua energia em distâncias curtas e tipicamente possuem penetração limitada nos materiais. As partículas alfa são também caracterizadas por uma elevada taxa de perda de energia durante a passagem através da matéria; esta elevada taxa de perda de energia produz ionização densa que diferencia a radioatividade alfa de outros tipos de radiações (beta e emissões de fótons). Devido à grande interação das partículas alfa com o meio, a sua detecção requer um processamento de amostra mais rigoroso do que para outros tipos de radiação.⁹

Rotineiramente, a preparação de fontes para a determinação de ^{226}Ra é realizada pelo processo radioquímico de separação, através de co-precipitação do Ra com sulfato de bário (BaSO_4) seguido da filtração dos precipitados. Após a filtração, aguarda-se o tempo

necessário para se alcançar a condição de equilíbrio radioativo com seu filho ^{222}Rn , o que leva cerca de 38 dias, que corresponde a dez meias vida do filho ^{222}Rn . Findo o prazo para que o equilíbrio radioativo ocorra, realiza-se então a contagem alfa total do ^{222}Rn em contadores proporcionais de fluxo gasoso de ultra baixo ruído de fundo (background). Esta metodologia, apesar de muito utilizada, apresenta alguns inconvenientes: a) o tempo elevado da análise, que é inadequado quando se necessita de respostas rápidas para que medidas de proteção sejam tomadas; b) a contagem do ^{226}Ra é realizada indiretamente através do seu filho ^{222}Rn , que pode escapar da rede cristalina formada na precipitação; c) o Ba é o elemento químico usado para monitorar a recuperação química do processo; este elemento não é o mais adequado, pois mesmo sendo quimicamente semelhante, possui diferenças de solubilidade e que podem levar a erros quando da determinação da recuperação química do Ra.² Diante dos problemas apresentados anteriormente, justifica-se o desenvolvimento de técnicas mais rápidas e precisas para a determinação desse radionuclídeo.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a aplicação de um método para a determinação de ^{226}Ra em amostras de água potável por meio da utilização de um traçador isotópico adicionado no início da análise, seguido da separação e purificação do Ra utilizando resina Ln[®] e resina de troca catiônica, da preparação de fontes radioativas através da eletrodeposição do Ra em discos de aço inoxidável polidos e sua quantificação por espectrometria alfa em detectores semicondutores.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 OS ESTUDOS SOBRE ISÓTOPOS DE RÁDIO EM ÁGUA

Em vários países, as fontes de água mineral radioativa são exploradas comercialmente e são consumidas pela população, que acredita que esta prática seja salutar. No entanto, estas águas industrializadas tem pouca significação no que se refere à exposição permanente dos seres humanos, pois a radioatividade presente nas águas minerais comercializadas é várias ordens de grandeza inferior àquela existente nas suas origens. Isto se deve aos processos de emanção e decaimento radioativo do ^{222}Rn , responsável pela maior parte da radioatividade das águas minerais.³

Muitos trabalhos sobre a determinação de radionuclídeos naturais em água mineral foram realizados, e destes radionuclídeos, os mais estudados foram o ^{226}Ra , o ^{222}Rn e o ^{210}Pb . No Brasil, Oliveira realizou estudos para a determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais na região de Águas da Prata, no estado de São Paulo.³ Embora o ^{222}Rn seja o responsável pela maior parte da radioatividade presente nas águas minerais, o ^{226}Ra , devido à sua meia-vida relativamente longa, é um radionuclídeo muito importante sob aspectos radiológicos, principalmente quando se deseja realizar estudos da transferência de radionuclídeos naturais existentes no meio ambiente para o homem.³ Jankovic et al.¹⁰ estudaram a atividade de alguns radionuclídeos em águas minerais engarrafadas produzidas na Sérvia, entre eles o ^{226}Ra . Szabo et al.¹¹ estudaram a concentração dos radioisótopos ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra em um total de 1.270 amostras de água, coletadas dos 15 principais sistemas aquíferos usados para água potável em 45 estados do EUA.

Todos desses estudos tiveram como propósito avaliar os níveis de concentração de rádio nas amostras de água e verificar se esses níveis estão dentro dos recomendados para consumo humano.

2.2 AS CADEIAS DE DECAIMENTO DOS ISÓTOPOS DE RÁDIO

Todos os isótopos de Ra são radioativos. Os números de massa dos isótopos variam de

206 a 230 e as meias-vidas ($T_{1/2}$) variam de 182 nanossegundos para o ^{216}Ra , até 1.600 anos para o ^{226}Ra . Os quatro isótopos de rádioio ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra ocorrem naturalmente e são membros das três cadeias de decaimento apresentadas nas Figura 1, Figura 2 e Figura 3. O ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,4$ dias) faz parte da cadeia do actínio, sendo o ^{235}U o nuclídeo pai; o ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,66$ dias) e o ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ anos) são radionuclídeos da série do ^{232}Th , e o ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1.600$ anos) pertence à cadeia do ^{238}U .²

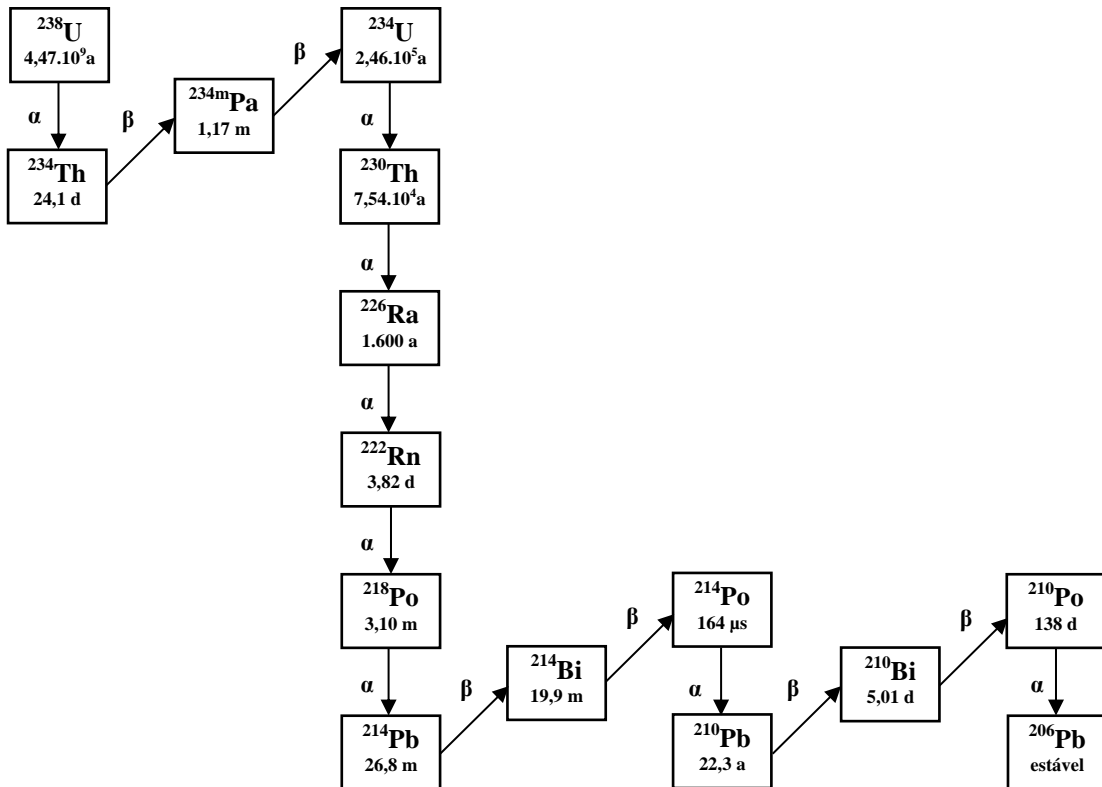


Figura 1 – Cadeia de decaimento em que o ^{226}Ra é membro da série de decaimento do urânio (^{238}U).
Fonte: IAEA/AQ/19.²

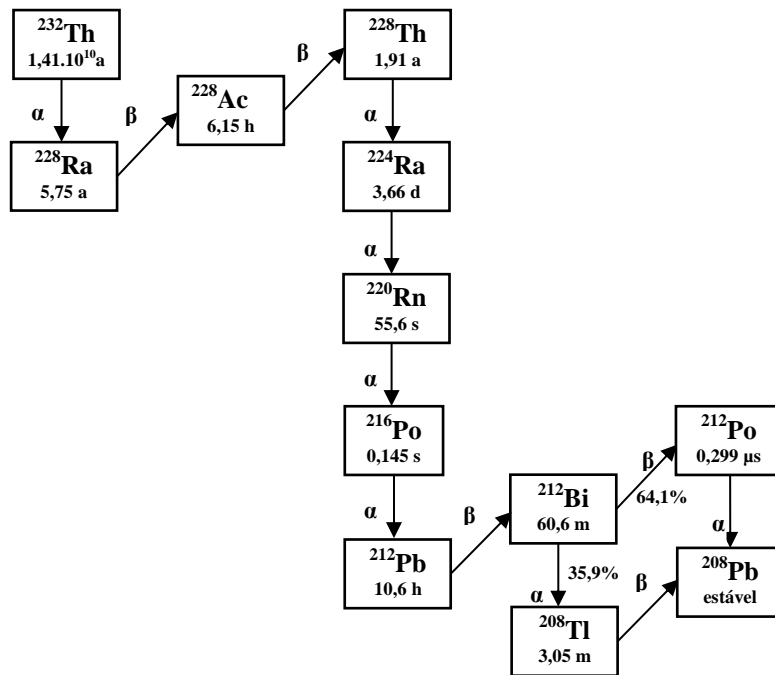


Figura 2 – Cadeia de decaimento em que o ^{228}Ra e o ^{224}Ra são membros da série de decaimento do tório (^{232}Th).

Fonte: IAEA/AQ/19.²

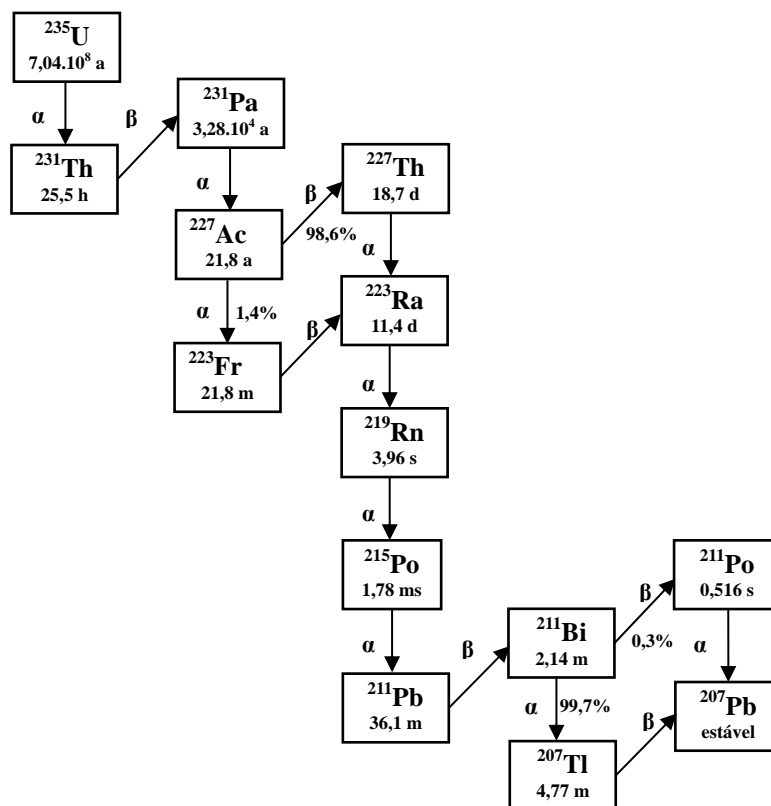


Figura 3 – Cadeia de decaimento em que o ^{223}Ra é membro da série do actínio dentro da série de decaimento do ^{235}U .

Fonte: IAEA/AQ/19.²

A série do netúnio, artificial, ou seja, produzida em reatores nucleares, mostrada na Figura 4, se inicia com o ^{237}Np , e inclui o radioisótopo ^{225}Ra ($T_{1/2} = 14,8$ dias) que é muito adequado para ser utilizado em alguns procedimentos de análise como traçador interno na determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra . Os radioisótopos ^{223}Ra , ^{224}Ra e ^{226}Ra ao decaírem, emitem partículas alfa, enquanto o ^{228}Ra e o ^{225}Ra emitem partículas beta.²

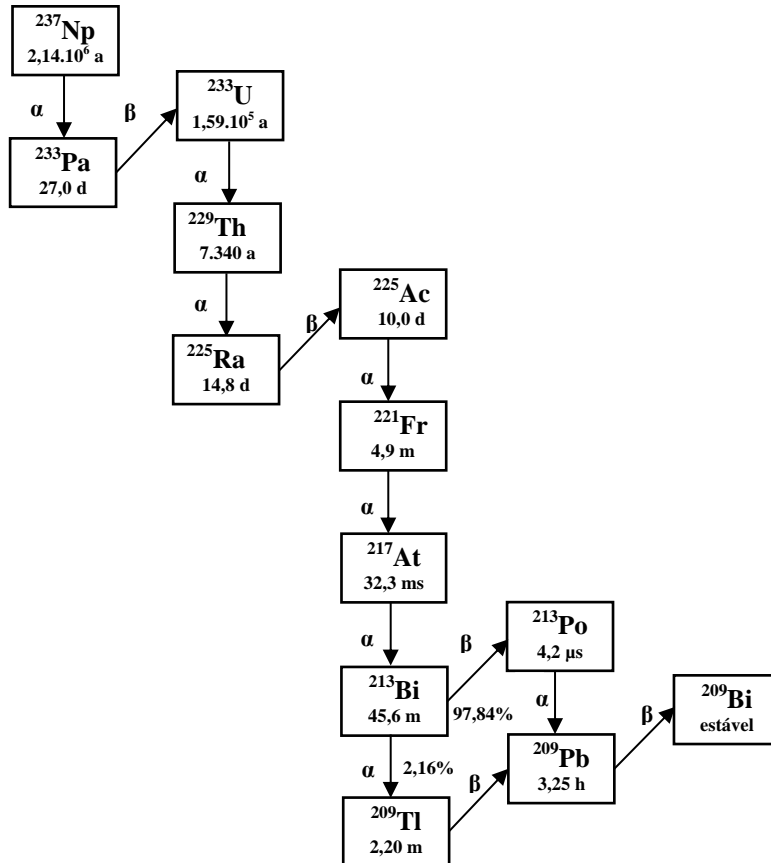


Figura 4 – Cadeia de decaimento em que o ^{225}Ra é membro da série de decaimento do ^{237}Np .
Fonte: IAEA/AQ/19.²

2.3 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DO ^{226}Ra

Existem várias técnicas de medição para a análise de ^{226}Ra em amostras ambientais. As técnicas estão relacionadas principalmente com a matriz a ser quantificada, ou seja, se a amostra for sólida ou líquida, e com o teor esperado nas amostras.²

A quantificação do ^{226}Ra em amostras sólidas como solo, produtos agrícolas e sedimentos é normalmente realizada diretamente pela técnica de espectrometria gama, após a

sua selagem em frascos de geometria apropriada, medindo-se na energia gama emitida por seu filho ^{222}Rn após transcorrido o período de equilíbrio radioativo. A limitação da espectrometria gama é que o limite de detecção é em torno de $30 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, em detectores semicondutores.⁷

A quantificação do ^{226}Ra por cintilação em meio líquido pode ser feita em amostras de água diretamente, porém os isótopos do Ra presentes nas outras séries naturais interferem na determinação e para eliminá-los é necessário introduzir correções matemáticas, que aumentam a incerteza da determinação.²

Outra técnica de detecção de ^{226}Ra é a contagem das partículas alfa emitidas por seu filho ^{222}Rn em precipitados de Ba(Ra)SO_4 por detectores proporcionais de fluxo gasoso. Esse sistema de detecção é muito eficiente, porém é necessário que o ^{226}Ra seja separado da matriz na forma de um precipitado, além de ser necessário aguardar o equilíbrio entre o ^{226}Ra e o seu filho ^{222}Rn para que a medida seja realizada. Outra desvantagem deste método é a utilização do Ba como carreador não isotópico, ou seja, um elemento quimicamente semelhante ao radionuclídeo de interesse, porém não é um isótopo desse radionuclídeo.²

Também é utilizada a técnica de co-precipitação com dióxido de manganês, após ter sido adicionado o carreador ^{133}Ba . A amostra é purificada com DTPA e ocorre a micro precipitação com Ba, Na_2SO_4 e ácido acético. A solução contendo o precipitado é filtrada em polipropileno. Após secagem, a quantificação é realizada por espectrometria alfa e o rendimento de recuperação da análise é realizado pela quantificação do ^{133}Ba por espectrometria gama.⁷

A técnica de espectrometria alfa é uma medida da energia da partícula alfa do ^{226}Ra que, por ser uma emissão discreta, não possui interferência desde que o Ra seja isolado da matriz e depositado em fontes planas e finas. Normalmente as concentrações de rádio em amostras ambientais são muito baixas, por isso, são necessários os procedimentos de pré-concentração e separação química para tais amostras, que envolvem operações complexas, porém altamente eficientes. Neste trabalho aplicou-se a técnica de espectrometria alfa para a quantificação da fonte eletrodepositada de ^{226}Ra .²

2.3.1 Espectrometria Alfa

O decaimento radioativo é um fenômeno aleatório, de modo que a medição do número de eventos detectados em um determinado período de tempo não é exata, mas representa um

valor médio, com alguma incerteza associada. A incerteza associada diminui por meio de aquisição de dados por períodos de tempo mais longos; como isso nem sempre é possível, é necessário que a incerteza da medida seja corretamente avaliada.¹²

Eventos nucleares seguem uma distribuição de Poisson, que é o caso restrito de uma distribuição binomial para um número infinito de intervalos de tempo, e se assemelham a distribuição de Gauss quando o número de eventos observados é grande.¹²

A Figura 5 mostra uma distribuição de Gauss discreta para um valor médio \bar{x} , em que $P(x)$ é a probabilidade de se observar uma contagem específica x e σ é o desvio padrão.⁶

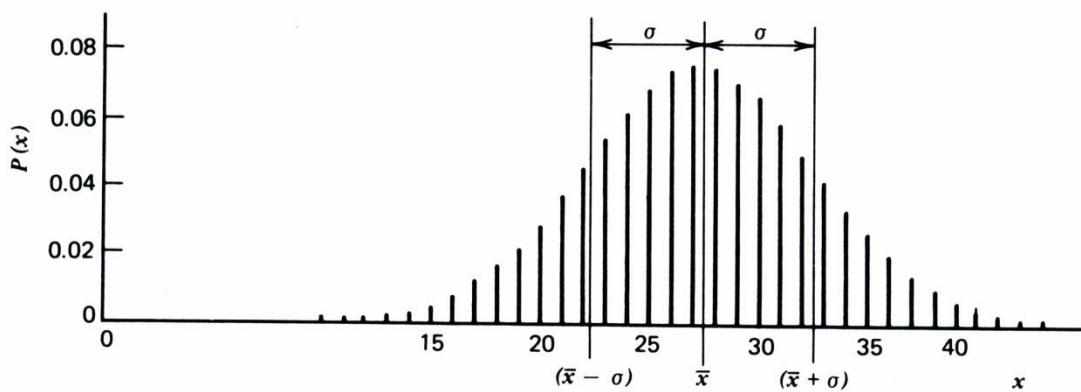


Figura 5 - Distribuição de Gauss discreta.
Fonte: Knoll, G. F.⁶

A espectrometria alfa é um método de análise onde a energia da partícula é determinada e quantificada sob a forma de distribuição de altura de pulso. Os pulsos são criados no corpo do detector e registrados após amplificação eletrônica.²

A Figura 6 representa esquematicamente a eletrônica envolvida no sistema de contagem por espectrometria alfa.¹³

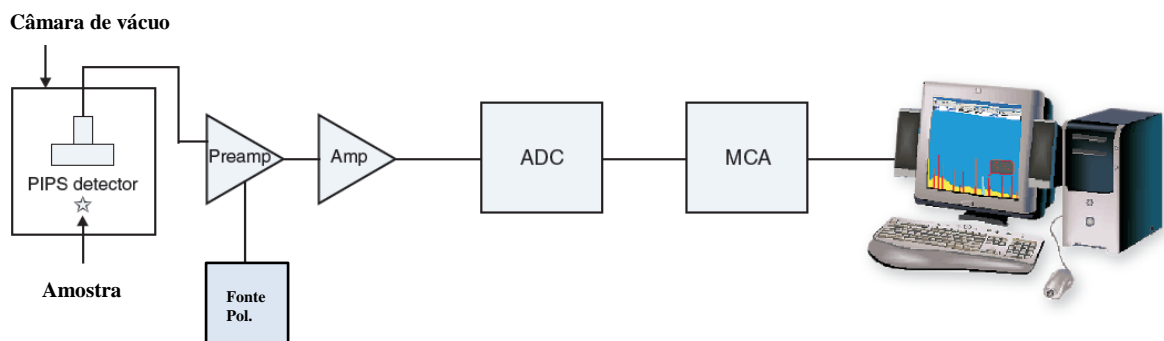


Figura 6 - Eletrônica usada em aplicação de espectroscopia alfa.
Fonte: Canberra, Inc.¹³

A maioria dos detectores pode ser representada como um capacitor no qual uma carga é depositada. Através da aplicação de polarização no detector, um campo elétrico é criado, que faz com que os portadores de carga se desloquem e sejam recolhidos. Durante a coleta uma pequena corrente flui, e a queda de tensão sobre o resistor de polarização é a tensão de pulso, conforme mostrado na Figura 7.¹⁴

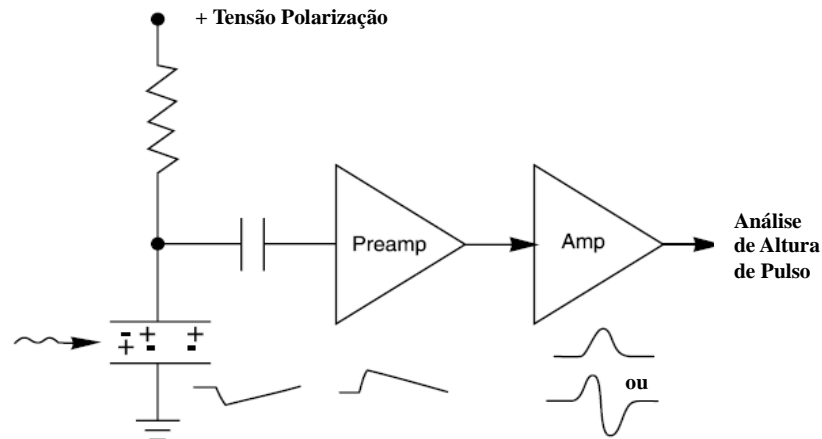


Figura 7 – Detector básico e amplificação.
Fonte: Canberra, Inc.¹⁴

O pré-amplificador é isolado da tensão por um capacitor. O tempo de subida do pulso de saída do pré-amplificador é relacionado com o tempo de coleta da carga, enquanto o tempo de decaimento do pulso de saída do pré-amplificador é a constante de tempo RC, característica do próprio pré-amplificador, como mostrado na Figura 8. Pré-amplificadores sensíveis à carga são comumente usados para a maioria dos detectores de estado sólido.¹⁴

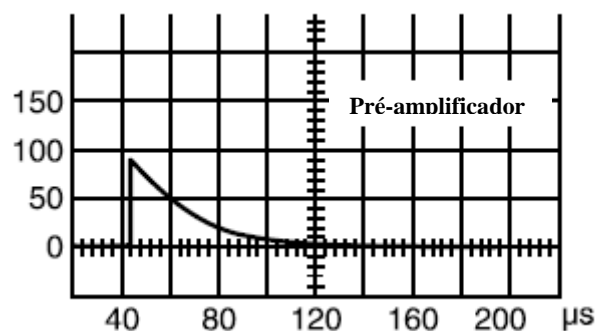


Figura 8 – Sinal de saída típico do pré-amplificador.
Fonte: Canberra, Inc.¹⁴

O amplificador serve para moldar o pulso, bem como para amplificá-lo ainda mais. O longo tempo de atraso do pulso do pré-amplificador pode não retornar a tensão a zero antes

que ocorra outro pulso, por isso é importante encurtá-lo e somente preservar as informações do detector no tempo de subida do pulso. A técnica de grampo RC pode ser usada, na qual o pulso passa por um circuito diferenciador para remover o tempo de decaimento que varia lentamente, e, em seguida, por um circuito integrador, para reduzir um pouco o ruído. O pulso unipolar que resulta é muito mais curto. O circuito real utilizado é um filtro ativo para frequências selecionadas. Um contorno de pulso quase Gaussiano é gerado, produzindo melhores características de sinal-ruído e desempenho da taxa de contagem. A Figura 9 mostra o pulso unipolar obtido na saída do amplificador.¹⁴

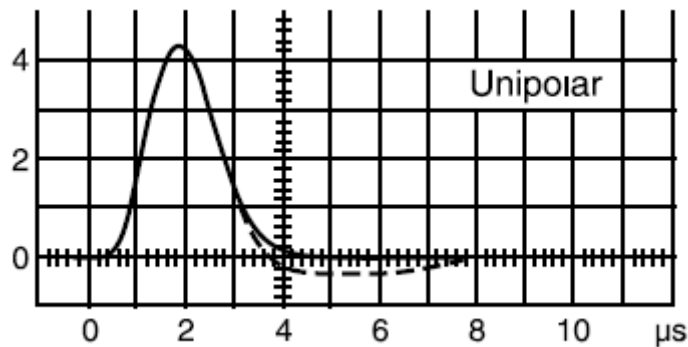


Figura 9 – Pulso unipolar na saída do amplificador.
Fonte: Canberra, Inc.¹⁴

A análise de altura de pulso pode consistir de um simples discriminador, que pode ser configurado acima do nível de ruído e que produz um pulso lógico padrão para uso em um contador de pulsos ou como sinal de disparo, conforme mostrado na Figura 10.¹⁴

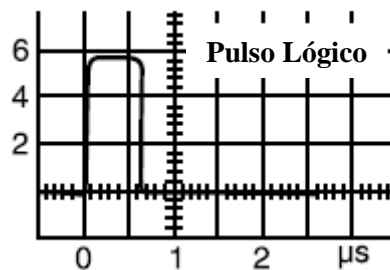


Figura 10 – Pulso lógico padrão.
Fonte: Canberra, Inc.¹⁴

No entanto, a maior parte dos dados é composta por uma faixa de alturas de pulso da qual apenas uma pequena porção é de interesse. Pode-se empregar qualquer um dos seguintes analisadores:

- 1 . Analisador de canal único e Contador
- 2 . Analisador multicanal

O analisador de canal único (SCA) tem um discriminador de nível inferior e de nível superior, e produz um pulso lógico de saída sempre que um pulso de entrada situa-se entre os níveis do discriminador. Com este dispositivo, todos os pulsos de tensão de um intervalo específico podem ser selecionados e contados.¹⁴

Se faixas de tensão adicionais são de interesse, SCAs adicionais e contadores podem ser adicionados, de maneira que todas as entradas dos SCAs sejam conectadas juntas e cada saída seja conectada a um contador separado para cada SCA, em um arranjo de SCAs empilhados, mas o custo e complexidade de vários SCAs e contadores costumam tornar esta configuração impraticável.¹⁴

Se um espectro de tensão total (ou seja, energia) é desejado, os discriminadores SCA podem ser configurados para uma faixa estreita (isto é, janela) e então colocados em etapas em uma faixa de tensões. Se as contagens são registradas e representadas para cada etapa, isso resulta em um espectro de energia. No entanto, o método preferido para coletar um espectro de energia total é com um analisador multicanal.¹⁴

O analisador multicanal (MCA) pode ser considerado como uma série de SCAs com incremento de janelas estreitas, basicamente consiste de um conversor analógico-digital (ADC), um controlador lógico, memória e display. O analisador multicanal coleta pulsos em todas as faixas de tensão de uma vez e exibe esta informação em tempo real, proporcionando uma grande melhoria sobre a análise de espectro SCA.¹⁴

Contadores e medidores de taxa de contagem são usados para registrar o número de pulsos lógicos, seja de forma individual como em um contador, ou como uma taxa média de contagem por um medidor de taxa de contagem. Os contadores são geralmente utilizados em combinação com um temporizador (ou embutido, ou externo), de modo que o número de pulsos por unidade de tempo é gravado. Medidores de taxa de contagem apresentam um temporizador embutido, de modo que a taxa de contagem por unidade de tempo é apresentada automaticamente.¹⁴

Os equipamentos para espectrometria alfa normalmente vêm acompanhado de plataforma de software para espectroscopia, contendo um conjunto abrangente de recursos para a aquisição e análise de espectros de analisadores multicanais (MCAs). Suas funções incluem controle de MCA, exibição e manipulação espectral, análise de espectro abrangente para alfa, relatório, garantia de qualidade e automação de sistema. Entre os vários recursos disponíveis na plataforma, um de vital importância é a região de interesse (ROI), ou seja, o usuário pode selecionar as faixas de canais vinculadas aos espectros dos radionuclídeos que se deseja que software analise, desconsiderando a análise dos picos dos demais radionuclídeos.¹⁵

Embora a radiação alfa exiba energias discretas, a interação entre a partícula alfa e o detector está sujeita a variações estatísticas que causam o aparecimento de um pico alargado, em vez de uma linha discreta,² conforme espectro gerado pelo software Alpha Analyst,¹⁶ mostrado na Figura 11.

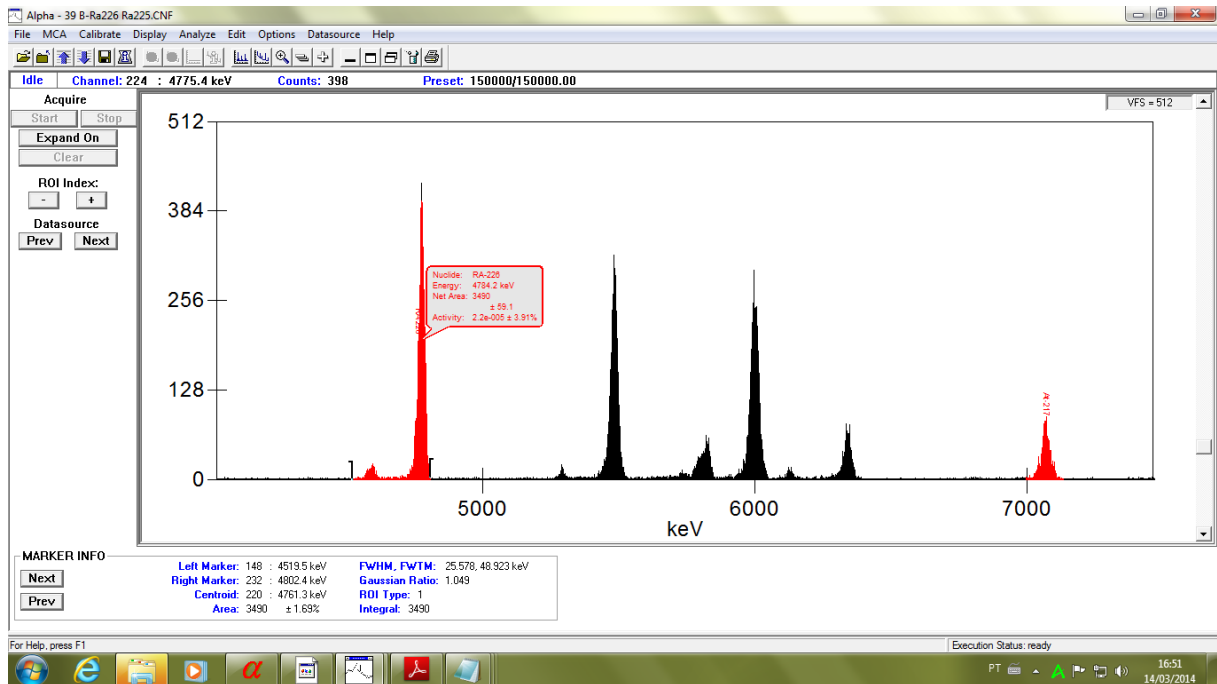


Figura 11 – Espectro representando os picos de ^{226}Ra e ^{217}At , com respectivas regiões de interesse (ROIs).

Fonte: Bergamini, G.

A energia das partículas alfa emitida pelos radionuclídeos conhecidos varia em uma zona estreita de 4 a 9 MeV. Assim, espectrômetros com uma alta resolução de energia, ou capacidade de discriminação dos picos de energia, são necessários para analisar uma mistura de radionuclídeos emissores alfa. Detectores semicondutores são mais utilizados devido a sua linearidade de energia (ou seja, a mesma calibração para todas as energias das partículas alfa) e sua resolução de energia muito boa, ao redor de 20 a 40 keV. As fortes interações entre partículas alfa e componentes atmosféricos causam uma perda significativa de energia, o que dificulta a análise espectral, por isso as medições são realizadas sob vácuo (0,05-0,1 atm.).²

A atividade de um radionuclídeo desconhecido é determinada em relação a um padrão com uma atividade conhecida; para a determinação da eficiência do detector, um padrão deve ser preparado de preferência a partir do mesmo radionuclídeo e medido sob as mesmas condições instrumentais e geométricas, ou deve-se utilizar uma fonte de calibração certificada.²

2.4 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ESPECTROMETRIA ALFA

2.4.1 Traçadores para a determinação de rádio

Os níveis de radioatividade em termos de ^{226}Ra normalmente encontrados na água potável são em torno de $0,185 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, que corresponde a uma concentração mássica de $5,1\cdot 10^{-10} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppm), impossível de ser detectado por métodos químicos convencionais. Para monitorar a perda do radionuclídeo durante o processo de separação e purificação é necessária a adição de outro isótopo do mesmo elemento denominado traçador interno. Este é adicionado à amostra no início da separação radioquímica e quantificado no mesmo espectro alfa do radionuclídeo de interesse.¹⁷

Na determinação do ^{226}Ra podem ser utilizados os nuclídeos ^{223}Ra , ^{224}Ra e ^{225}Ra como traçadores uma vez que, sendo isótopos, se comportam quimicamente do mesmo modo e acompanham o ^{226}Ra durante todo o processo de separação e purificação. O ^{223}Ra ou ^{224}Ra pode ser utilizado como traçador na determinação do ^{226}Ra , mas como esses isótopos ocorrem na natureza, a sua quantidade deve ser subtraída do traçador adicionado na determinação da recuperação química.² Em análises de radionuclídeos, muitas vezes é necessário utilizar o conceito de equilíbrio radioativo entre o pai e o filho.

Equilíbrio radioativo pode ser explicado a partir das equações a seguir:¹⁸

A equação geral de decaimento é definida pela equação (1):

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

em que: N é o número de átomos, λ é a constante de decaimento da espécie radioativa e t é o tempo.

A constante de decaimento pode ser calculada pela equação (2):

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

em que: $t_{1/2}$ é meia-vida da espécie radioativa.

Em geral quando uma espécie radioativa 1 decai para produzir outra espécie também

radioativa 2, o comportamento de N_1 é:

$$-\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1$$

e (equação (3)),

$$N_1 = N_1^0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (3)$$

neste: N_1^0 é o número de átomos no tempo inicial ou tempo zero.

A segunda espécie é formada na taxa em que a primeira decai, ou seja, $\lambda_1 \cdot N_1$ e ela própria decai na taxa $\lambda_2 \cdot N_2$. Assim:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2$$

ou (equação (4)):

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 \cdot N_2 - \lambda_1 \cdot N_1^0 \cdot e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (4)$$

A solução da equação de primeira ordem resulta na equação (5):

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (5)$$

O primeiro grupo da equação mostra o crescimento do filho a partir do pai e seu decaimento, o último mostra a contribuição a qualquer tempo a partir dos átomos presentes inicialmente. Podemos distinguir dois casos gerais de equilíbrio radioativo entre pai e filho, que são o equilíbrio transiente e o equilíbrio secular.

Equilíbrio Transiente: Se o radionuclídeo pai tem meia-vida muito longa em comparação com a do filho, ou seja, $\lambda_1 < \lambda_2$, um estado de equilíbrio é alcançado e, após um certo tempo, a razão do número de átomos e, conseqüentemente, a taxa de desintegração do pai e do filho passa a ser constante. Assim, a partir da equação (5), se t for suficientemente grande, $e^{-\lambda_2 t}$ passa a ser negligenciável se comparado com $e^{-\lambda_1 t}$, assim como $N_2^0 e^{-\lambda_2 t}$. Desse modo a equação é reduzida para:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \cdot e^{\lambda_1 t}$$

e desde que $N_1 = N_1^0 \cdot e^{-\lambda_1 t}$, resulta na equação (6):

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1} \quad (6)$$

A relação entre as duas *atividades* medidas é estabelecida, por $A_1 = \lambda_1 N_1$ e por $A_2 = \lambda_2 N_2$, resultando em:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2}$$

ou (equação (7)):

$$\frac{A_1}{A_2} = 1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right) \quad (7)$$

Como consequência da condição de equilíbrio transiente ($\lambda_1 < \lambda_2$), a soma das taxas de desintegração do pai e do filho, em uma fração do pai preparada recentemente, atinge um valor máximo antes do equilíbrio transiente ser atingido.

No caso do equilíbrio transiente, podemos analisar o tempo t_m necessário para o filho crescer e atingir a atividade máxima em uma fração do pai preparada recentemente. Este tempo pode ser encontrado pela equação (8):

$$t_m = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (8)$$

Equilíbrio Secular: Um caso limite de equilíbrio radioativo, quando $\lambda_1 \ll \ll \ll \lambda_2$, no qual a diminuição da atividade do pai não é mensurável durante muitas meias-vidas do filho, é conhecido com equilíbrio secular. Assim, deduzindo da equação (6), temos:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

ou (equação (9)):

$$\lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 \quad (9)$$

sabe-se que $A = \lambda \cdot N$, então:

$$A_1 = A_2$$

Portanto, no equilíbrio secular a atividade do radionuclídeo filho é igual à atividade do pai.

O ^{224}Ra usado como traçador é disponibilizado em solução padrão certificada, fazendo parte da série do ^{232}U e sua atividade está em equilíbrio secular com o pai. O ^{224}Ra que ocorre na natureza, como citado anteriormente, pertence à série de decaimento do ^{232}Th . A Figura 12 mostra as seqüências de decaimento do ^{224}Ra usado como traçador e do ^{224}Ra que ocorre na natureza.¹⁹

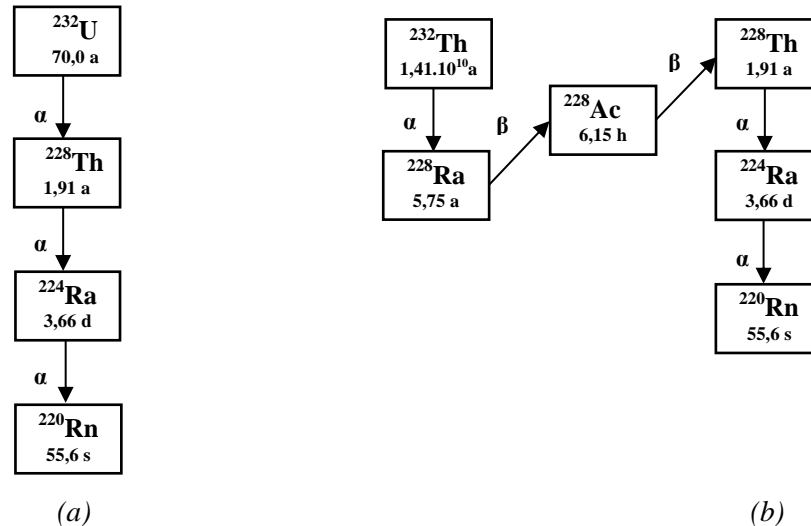


Figura 12 – Sequências de decaimento:
 (a) ^{224}Ra usado como traçador e
 (b) ^{224}Ra que ocorre na natureza.
 Fonte: Karlsruhe Nuclide Chart.¹⁹

Os cálculos para a determinação de ^{226}Ra utilizando o ^{224}Ra como traçador são os seguintes:²⁰

A atividade medida de ^{224}Ra no instante t , quando da separação do ^{232}U , pelo equilíbrio secular, é dada conforme descrito na equação (10):

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (10)$$

em que: A é a atividade no instante (t), A_0 é a atividade quando $t = 0$ e λ é a constante de decaimento.

O fator de decaimento do ^{224}Ra pode ser calculado pela equação (11):

$$D = \frac{e^{\lambda \Delta t} \cdot (\lambda \cdot RT)}{1 - e^{-\lambda RT}} \quad (11)$$

em que: D é o fator de decaimento, Δt é o tempo de decaimento entre a separação do ^{232}U e o início da contagem e RT é o tempo real decorrido durante o período de contagem.

A atividade do traçador ^{224}Ra pode ser calculada pela equação (12):

$$A_{224\text{Ra}} = \frac{(C_a - C_s) \cdot D}{\varepsilon \cdot T} \quad (12)$$

em que: $A_{224\text{Ra}}$ é a atividade do traçador ^{224}Ra , C_a é a contagem de ^{224}Ra no traçador no tempo de separação; C_s é a contagem de ^{224}Ra na amostra no tempo de separação; ε é eficiência de contagem e T é o tempo de contagem. A eficiência de contagem é determinada por uma fonte padrão certificada.

O rendimento químico do traçador ^{224}Ra pode ser calculado pela equação (13):

$$Y = \frac{A_{224\text{Ra}} \text{ (determinada)}}{A_{\text{traçador}} \text{ (adicionada)}} \quad (13)$$

neste: Y é o rendimento químico do traçador ^{224}Ra e $A_{\text{traçador}}$ é a atividade do ^{224}Ra adicionada na amostra.

A atividade do ^{226}Ra na amostra é calculada pela equação (14):

$$A_{226\text{Ra}} = \frac{C_s}{\varepsilon \cdot T \cdot Y} \quad (14)$$

em que: $A_{226\text{Ra}}$ é a atividade do ^{226}Ra e C_s é a contagem de ^{226}Ra na amostra.

O isótopo ^{225}Ra é um traçador ideal, uma vez que não ocorre na natureza e decai para ^{225}Ac , ^{221}Fr e ^{217}At . Esses três radionuclídeos são emissores de partículas alfa e decaem emitindo energias em 5,83 MeV, 6,34 MeV e 7,07 MeV, respectivamente. Como o ^{226}Ra ao

decair emite partículas alfa com energia de 4,78 MeV, o uso desse traçador é muito conveniente pois não ocorrerá sobreposição de espectros na análise por espectrometria alfa. O ^{225}Ra é o primeiro produto de decaimento do ^{229}Th , que possui meia-vida de 7.340 anos.² O ^{229}Th é disponível em solução padrão certificada. Ao se adicionar uma determinada quantidade da solução padrão de ^{229}Th que será usada como traçador, observa-se os seguintes radionuclídeos em equilíbrio, de acordo com a Figura 13.¹⁹

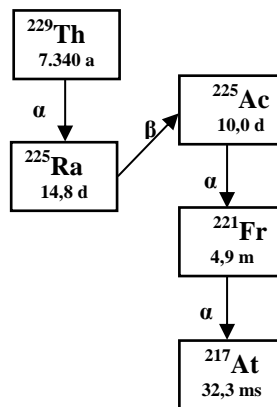


Figura 13 – Radionuclídeos em equilíbrio na solução padrão de ^{229}Th .
Fonte: Karlsruhe Nuclide Chart.¹⁹

Quando o traçador ^{225}Ra ($^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}$) é adicionado à amostra, o procedimento radioquímico precisa incluir um passo para garantir a completa separação $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}$ e o momento desta separação (t_0) deve ser anotado. Nesse instante, o ^{225}Ra irá começar a decair de acordo com a sua meia-vida. Se na mesma etapa da separação Th/Ra também ocorre a separação entre o ^{225}Ra e o ^{225}Ac , este último nuclídeo irá iniciar seu crescimento e se encontrará na fração que contém o rádio. Se a separação radioquímica não for efetiva, outro passo para separar actínio do rádio precisa ser incluído no procedimento. O momento de separação do ^{225}Ac começa na fração de ^{225}Ra e deve também ser anotado (t_1). Dado suas curtas meias-vidas, ^{221}Fr e ^{217}At estarão em equilíbrio radioativo transiente com ^{225}Ac e a taxa de contagem do ^{217}At obtida do espectro pode ser então relacionada com a atividade inicial do traçador ^{225}Ra . A atividade do ^{226}Ra na amostra, $A(^{226}\text{Ra})$, pode portanto ser calculada pela equação (15):

$$A(^{226}\text{Ra}) = A_0 f_1 f_2 C_{226} / C_{217} \quad (15)$$

em que: $A_{226\text{Ra}}$ é a atividade do ^{226}Ra na amostra; A_0 é a atividade do ^{225}Ra após a separação do

^{229}Th no tempo t_0 ; f_1 é o fator de decaimento para o decaimento do ^{225}Ra no período de t_0 a t_1 ; f_2 é um fator que inclui o crescimento do ^{225}Ac (^{217}At) durante o período de contagem; C_{226} e C_{217} são as áreas de contagens dos picos de ^{226}Ra e ^{217}At obtidas do espectro.²¹

Uma situação mais complicada surge se uma separação incompleta ocorre entre o ^{225}Ra e o ^{225}Ac durante o processo radioquímico. Neste caso, a contagem de ^{217}At no espectro resultante será a soma das contribuições indistintas do ^{225}Ac que não foi separado e do ^{225}Ac produzido pelo decaimento do ^{225}Ra . Como consequência, o valor de C_{217} será maior e a atividade obtida de ^{226}Ra será menor do que o valor correto.²¹

Os cálculos realizados por Jia et al.²² e Hancock et al.²³ sobre a recuperação do ^{225}Ra consideraram que, se A_0 é a atividade do ^{225}Ra no tempo t_0 de separação de ^{229}Th , sua atividade A_1 , quando o crescimento de ^{225}Ac se inicia, é dado pela equação (16):

$$A_1 = A_0 \cdot e^{-\lambda_1(t_1-t_0)} \quad (16)$$

neste: λ_1 é a constante de decaimento do ^{225}Ra .

A atividade subsequente de ^{225}Ac em qualquer tempo, $A(t)$, é dada conforme a equação (17):

$$A(t) = \frac{\lambda_2 A_1 [e^{-\lambda_1(t-t_1)} - e^{-\lambda_2(t-t_1)}]}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (17)$$

neste: $A(t)$ é a atividade de ^{225}Ac a qualquer tempo e λ_2 é a constante de decaimento do ^{225}Ac .

Integrando durante o período de contagem de t_2 a t_3 , temos (equação (18)):

$$A(t_2, t_3) = A_1 \frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)(t_3 - t_2)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\lambda_1} [e^{-\lambda_1(t_2-t_1)} - e^{-\lambda_1(t_3-t_1)}] \\ - \frac{1}{\lambda_2} [e^{-\lambda_2(t_2-t_1)} - e^{-\lambda_2(t_3-t_1)}] \end{array} \right\} \quad (18)$$

em que: $A(t_2, t_3)$ é a atividade do ^{225}Ac durante o período de contagem.

Desta maneira, a recuperação do ^{225}Ra é $A_m/A(t_2, t_3)$, onde A_m é a atividade medida do ^{217}At . Portanto, é necessário que no momento da separação do ^{225}Ra seja contabilizado apenas o ^{225}Ac formado a partir da separação deste, para que a contagem do ^{217}At no espectro resultante seja somente da contribuição do ^{225}Ac gerado pelo ^{225}Ra separado da solução padrão original do ^{229}Th . Após um curto período de tempo, o equilíbrio entre o ^{225}Ra , ^{225}Ac ,

^{221}Fr e ^{217}At é estabelecido novamente o ^{217}At é quantificado na energia de 7,07 MeV.^{21,22,23}

A Figura 14 mostra a curva de decaimento teórico do ^{225}Ra , a curva de crescimento teórico do ^{225}Ac e a curva de crescimento experimental do ^{217}At , em um período de 75 dias após a eletrodeposição da amostra, obtidas no trabalho de Jia et al.²² Observa-se que a curva de crescimento experimental do ^{217}At coincide com a curva de crescimento teórico do ^{225}Ac , demonstrando o equilíbrio radioativo existente entre o ^{225}Ac pai e o ^{217}At filho.

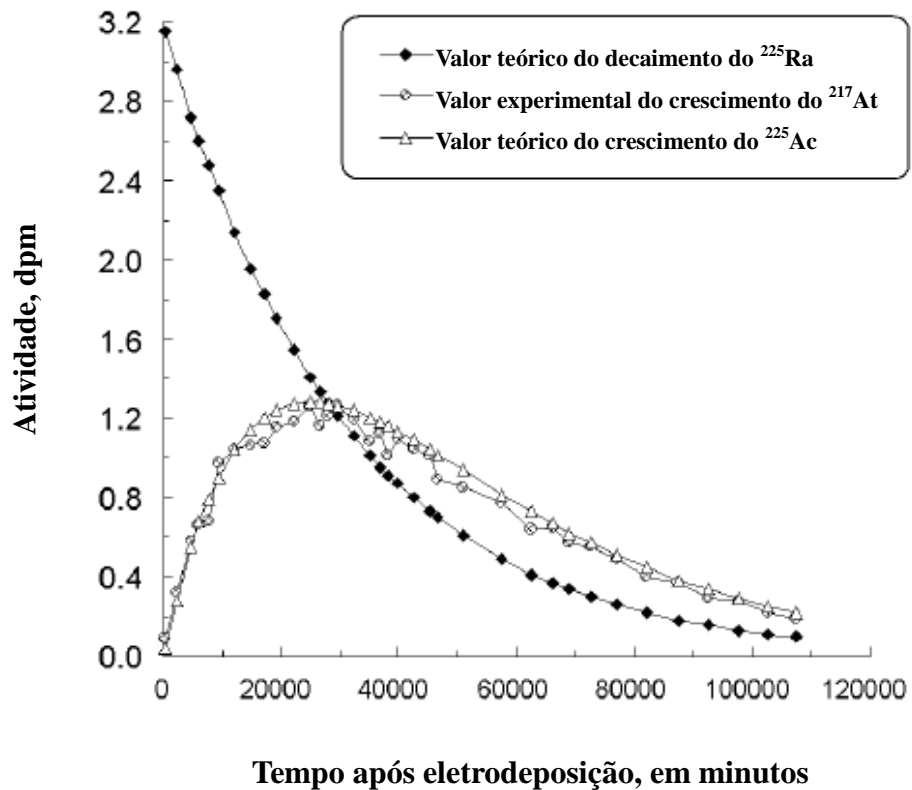


Figura 14 – Curva de decaimento do ^{225}Ra e curvas de crescimento do ^{225}Ac e do ^{217}At , após eletrodeposição.

Fonte: Jia et al.²²

Hancock et al.²³ relataram que a atividade do ^{225}Ac alcança um máximo após 17 dias, entretanto, se a atividade do ^{225}Ra adicionada é alta o suficiente, a contagem pode se iniciar a qualquer tempo após a deposição.

2.4.2 Pré-concentração e separação do Ra

Normalmente é feita a coleta de um litro de água, que é acidificada no momento da coleta para preservação. Em seguida, as amostras são filtradas e o traçador é adicionado. A pré-concentração é feita por evaporação em chapa elétrica a quente e após a evaporação, os sais são dissolvidos em HNO_3 .²

Resinas de troca catiônica fortemente ácidas são utilizadas para concentrar rádio em meio a ácidos diluídos (HCl ou HNO_3). Os interferentes que são menos fortemente retidos são retirados da resina lavando-a com HCl ou HNO_3 em concentrações ácidas crescentes e finalmente o Ra é eluído da resina com 4 a 9 M HCl ou 4 a 5 M de HNO_3 . Neste processo, o Mg e Ca são removidos de forma eficaz, porém a fração que contém o Ra está contaminada ainda com Ba, Sr e impurezas de lantanídeos. A separação de Ra do Ba, que é necessária para que não ocorra interferência na preparação da fonte durante a eletrodeposição, é eficaz utilizando-se resina de troca catiônica. Em combinação com agentes complexantes, por exemplo, EDTA, a separação do Ra (Ba) é completa.²

Volpe²⁴ propôs uma metodologia na qual o Ba é eluído antes do Ra em colunas de troca iônica a partir de um trocador de cátion fortemente ácido com 0,01 M EDTA de amônio (pH 8,94). As resinas de troca catiônica mais utilizadas são BioRad AG50WX8[®] ou DOWEX 50WX8[®].²

Segundo Foster,²⁵ resinas de troca aniônica básicas fortes não retêm o rádio, mas podem eliminar de forma eficiente outros radionuclídeos interferentes como tório, actínio ou urânio a partir de soluções ácidas concentradas (8 M HNO_3 , 9 M HCl).

Jia et al.²² dissolveram o sulfato de bário co-precipitado diretamente na solução CyDTA alcalina; Hancock et al.²³ relataram um procedimento em que o sulfato de chumbo co-precipitado foi dissolvido em EDTA amoniacal a pH 10. A solução foi passada através de uma coluna de troca aniônica retendo o tório e o actínio, e o rádio e o bário foram eluídos com EDTA a pH 10. Depois de ajustar o pH dos efluentes para 4,5 com ácido nítrico e adição de acetato de amônio, a solução foi percolada através de uma coluna de troca catiônica, lavada com acetato de amônio e ácido nítrico diluído para eliminar o chumbo e o restante do tório, actínio, polônio e urânio. O bário foi retirado percolando-se 2,5 M HCl e o rádio foi então eluído com 6 M HNO_3 . O procedimento descrito por Crespo²¹ compreendeu percolar a amostra em duas colunas de resina de troca aniônica e uma de troca catiônica, esta utilizada para remover bário, que é o principal interferente na eletrodeposição do rádio, lavando a

coluna com 2,5 M HCl, e eluindo o Ra com 6 M HCl.

Lehto et al.²⁶ comentaram, com relação à determinação de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra em água por extração cromatográfica, sobre a técnica para separação do Ac através de uma coluna com resina Ln[®]. A resina Ln[®] contém um agente de extração orgânico, o ácido 2 etil-hexil-ortofosfórico (HDEHP) nos poros de um polímero orgânico de suporte. O método desenvolvido pela Eichrom,²⁷ disponibilizado em seu sítio eletrônico, descreve em seu procedimento analítico que, lavando-se a coluna com 15 mL de 0,095 M HNO₃, este extratante retém o actínio, mas não o rádio ou o bário.

Maxwell et al.²⁸ separaram o ²²⁵Ac e outros possíveis interferentes lavando a coluna de resina Ln[®] com 10 mL de 0,02 M HCl. A acidez de 0,02 M foi ajustada para assegurar que o Ra foi eluído e quaisquer resíduos de Ca foram retidos na coluna.

2.5 CARACTERÍSTICAS DA FONTE PARA ESPECTROMETRIA ALFA

Uma fonte radioativa ideal deve ser extremamente fina e perfeitamente uniforme, deve conter, se possível, apenas o radionuclídeo desejado, depositado em uma camada monomolecular para evitar interferências espectrais e a auto absorção, além do retroespalhamento, durante a medição. Para se alcançar esses pré-requisitos em uma amostra real é necessário separar o radionuclídeo da maioria dos outros elementos contidos na amostra por meio de procedimentos radioquímicos complexos e demorados, de modo a se obter o radionuclídeo de interesse concentrado em um pequeno volume e produzir fontes para a sua quantificação em uma camada tão fina quanto possível, sobre um substrato adequado. Uma vez que o espectrômetro alfa realiza contagem sob condições de vácuo, todos os resíduos voláteis devem ser removidos da fonte antes da medição para evitar a contaminação ou danos ao detector. Dentre as técnicas mais conhecidas estão a eletrodeposição, a sublimação a vácuo, a evaporação direta, a eletro-pulverização e a precipitação, que são diferentes em termos de qualidade e quantidade de material depositado e devem ser cuidadosamente selecionadas de acordo com o método de medição. Para se obter a fonte de contagem por eletrodeposição pode-se utilizar como suporte e catodo o aço inoxidável, que é o material utilizado com mais frequência, o tântalo, platina, prata, níquel, vidro opticamente plano, cerâmica, ou polímeros (por exemplo, VYNS, Mylar). Esses materiais são utilizados na forma de discos polidos finos em vários diâmetros ou na forma de filmes ou películas.²

2.5.1 Eletrodeposição a partir de uma solução aquosa

Roman²⁹ desenvolveu um procedimento aplicável para a eletrodeposição de rádio a partir de uma solução de acetato de amônio a pH 9. Um disco de aço inoxidável substituiu a platina como material de catodo usado principalmente em técnicas de deposição moleculares, mas a platina foi mantida como material do anodo. A solução de eletrólito foi composta por 0,35 M de acetato de amônio em 0,1 M de ácido nítrico, resultando em um valor de pH de 5 e tomando-se um volume de 10 mL. A corrente e tensão aplicadas foram de 400 a 600 mA e de 10 a 14 V, respectivamente. Na primeira hora, apenas 5 % da atividade do rádio foi obtida e na segunda hora a deposição subiu de 75 a 80 %, alcançando 90 a 100 % depois de 3 a 4 horas. A resolução dos espectros alfa foi de 40 a 45 keV em termos de FWHM (*full width at half maximum*). FWHM ou Largura à Meia Altura é um parâmetro de uma curva ou função referente ao seu "abaulamento"; para se definir este parâmetro em um espectro deve-se tomar o valor máximo do pico, identificar os pontos de cada lado do pico em que a contagem é metade do máximo, e a largura é a distância ao longo do eixo de energia entre esses dois pontos.⁶

Short³⁰ e Whitehead et al.³¹ observaram que a utilização do ácido sulfúrico ou ácido perclórico ao invés do ácido clorídrico reduz a recuperação de rádio na eletrodeposição.

Orlandini et al.³² realizaram experimentos com vários eletrólitos, concluindo que 0,17 M de oxalato de amônio em 0,14 M de ácido clorídrico a pH 3 proporciona rendimentos mais elevados de eletrodeposição, além de não ser afetado com vestígios de bário (5-10 µg), e observou o efeito positivo da adição de platina na forma dissolvida na eletrodeposição a partir de meio aquoso.

Alvarado et al.³³ simularam os efeitos da matriz com diferentes elementos como magnésio, cálcio, bário, e de ferro na faixa de 10, 50 e 100 µg usando a solução de eletrólito de 0,17 M de oxalato de amônio em 0,14 M de ácido clorídrico. O magnésio, o cálcio e o ferro mostraram uma ligeira diminuição na recuperação do rádio, o bário causou uma severa queda de 50 % no rendimento em quantidades de apenas 10 µg.

A presença de platina na camada depositada a partir da solução aquosa do eletrólito constituído por 0,35 M de acetato de amônio em 0,1 M de ácido nítrico, observada em exames preliminares por Roman,²⁹ foi confirmada por Hamilton et al.,³⁴ com medições por espectrometria por fluorescência de raios-X, porém a quantidade variou em cada ensaio, provavelmente dependente da ocorrência de platina oxidada na superfície do anodo. Além

disso, a recuperação do rádio e o tempo de deposição pareceram estar relacionados com a quantidade de platina na camada.

Hamilton et al.³⁴ investigaram o efeito da adição de platina, comparando as técnicas de eletrodeposição a partir de meio aquoso e de meio orgânico. Foi adicionado 195 µg de platina a partir de solução de hexacloroplatinato de sódio (Na₂PtCl₆). Com o uso do eletrólito aquoso, a platina causou uma considerável aceleração da deposição rádio, atingindo mais de 80 % depois de apenas 1 h, em contraste com Roman.²⁹

Jia et al.²² relataram que a platina pode melhorar a eficiência de deposição do rádio, entretanto, a platina pode também deteriorar a resolução do espectro alfa devido aos efeitos de absorção causado pela massa acrescida de Pt presente no disco.

Alvarado et al.³³ pesquisaram outros elementos para auxiliar a eletrodeposição, com a função de eletrodo, da mesma maneira que a platina; selecionando o paládio, ouro, prata, cobre, níquel e ferro, porém a platina se mostrou a mais adequada para melhorar a eletrodeposição do rádio.

O Relatório de Pesquisa 7, de Hancock et al.³⁵ descreveu sobre o método Roman.²⁹ “A eficiência de deposição desta técnica é afetada de maneira adversa mesmo por alguns microgramas de impurezas, e é inadequada para amostras ambientais. É, contudo, útil para a calibração de soluções-padrão relativamente puras.”

O método DOE²⁰ RP450, do Departamento de Energia dos EUA se baseia no método desenvolvido por Alvarado et al.;³³ o método utiliza uma coluna de troca catiônica para separar o analito dos outros constituintes da amostra. A adição de platina aumenta sensivelmente o rendimento de recuperação, além de encurtar o tempo de eletrodeposição, de acordo com o artigo de Hamilton et al.;³⁴ após pré-concentração e separação, o Ra foi eletrodepositado em disco de aço inoxidável, em solução de oxalato de amônio e adição de 400 µg de H₂PtCl₆, e utilizando como traçador o ²²⁴Ra.

Crespo²¹ reportou que, quando o ²²⁵Ra é usado como traçador, o procedimento radioquímico precisa incluir um passo para garantir que o actínio da solução padrão de ²²⁹Th seja completamente separado do actínio gerado pelo ²²⁵Ra, para que a contagem do ²¹⁷At no espectro resultante seja somente da contribuição do ²²⁵Ac gerado pelo ²²⁵Ra separado da solução padrão original do ²²⁹Th.

2.6 MEDIÇÃO E GARANTIA DA QUALIDADE PARA ESPECTROMETRIA ALFA

2.6.1 Condições de medição e espectro obtido

A Figura 15 apresenta três espectros alfa de rádio, obtidos a partir de amostras de água subterrânea. A resolução expressa pelos valores FWHM é de 38 keV para a emissão do ^{226}Ra em 4,78 MeV. Os três espectros representam o decaimento e formação dos diferentes radionuclídeos. Os picos alfa do ^{226}Ra em 4,60 MeV e 4,78 MeV são bem definidos. A emissão do ^{226}Ra em 4,78 MeV é a única isolada das outras emissões no espectro. A sobreposição de ^{225}Ac com a região de energia de ^{223}Ra e ^{224}Ra e a extensão crescente do pico ^{225}Ac no pico ^{222}Rn são bem visíveis, conforme Figura 15(a). Nas medições de 20 dias (Figura 15(b)) e de 6 meses (Figura 15(c)) após a eletrodeposição, teoricamente o ^{222}Rn estará quase em equilíbrio com o ^{226}Ra , mas isso não é observado, o que sugere uma perda de gás radônio em um volume significativo durante o armazenamento. Este fato é confirmado pelos descendentes ^{218}Po e ^{214}Po , que estão em equilíbrio com ^{222}Rn , mas não com ^{226}Ra .²

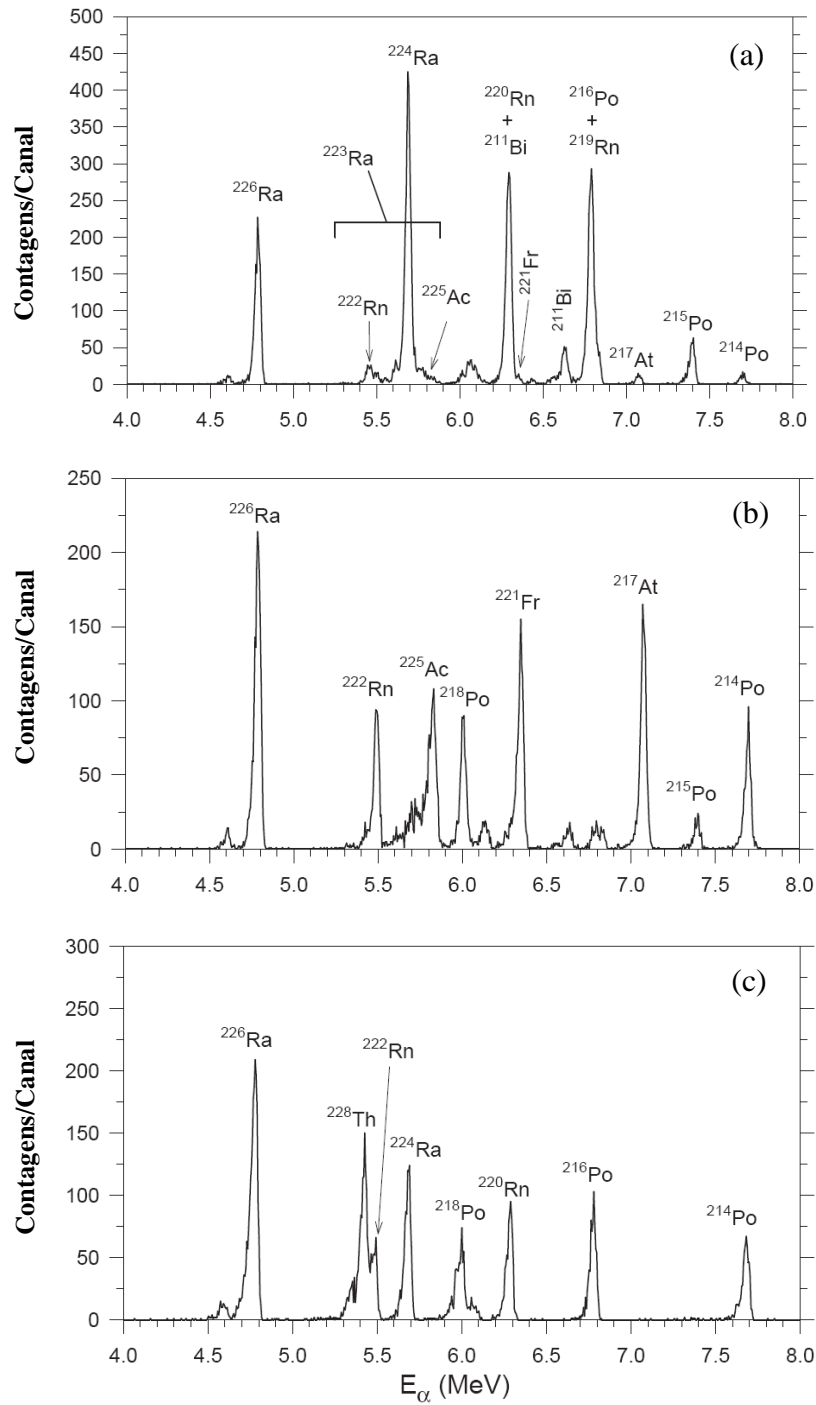


Figura 15 – Espectros alfa de Ra em uma amostra de água subterrânea usando ^{225}Ra como traçador:

(a) contagem imediatamente após eletrodeposição;

(b) recontagem 20 dias após a eletrodeposição e

(c) recontagem 6 meses após a eletrodeposição.

Fonte: IAEA/AQ/19.²

2.6.2 Limites de detecção do método

O limite de detecção (L_d) deve ser determinado para se avaliar o desempenho de todo o método para a análise de um determinado radionuclídeo, levando-se em consideração o ruído de fundo e a eficiência do detector, o tempo de contagem (de padrões, de brancos e de amostra), o rendimento químico ou recuperação e a alíquota da amostra analisada (em massa ou volume).² A maior contribuição foi dada pela publicação de Currie,³⁶ que definiu dois valores: o nível crítico ou limite de decisão, L_c , como o nível de sinal líquido abaixo do qual o sinal bruto não tem nenhuma diferença a partir da amostra em branco (sem nuclídeo na amostra). O limite de detecção, L_d , pode ser definido como o nível de sinal líquido, no qual um determinado nuclídeo está definitivamente presente na amostra. O limite de determinação ou limite de quantificação, L_q , pode ser definido como o nível de sinal acima do qual uma medida quantitativa pode ser realizada, com uma incerteza relativa determinada.² Em espectrometria alfa, o termo que descreve o limite de quantificação é descrito como atividade mínima detectável. A atividade mínima detectável (MDA) é dependente das condições adotadas para realização da medida (como por exemplo, do tempo de contagem e da quantidade da amostra tomada para análise) e de características radioquímicas do sistema em estudo (como por exemplo, o valor do rendimento químico do radionuclídeo a ser analisado). Deste modo, a MDA é calculada pelo software do instrumento analisador, que irá fornecer diretamente, juntamente com a medida realizada, o valor da MDA calculada a partir do valor de L_d .¹⁵ Os mesmos valores são definidos na norma da Organização Internacional para Padronização (ISO) 11929,³⁷ mas a avaliação matemática em relação a medidas de radiação ionizantes utiliza a estatística Bayesiana, que compreende o cálculo com probabilidades condicionais.

De acordo com a ISO, o limite de decisão, ou limite crítico, deve ser calculado com a aplicação da equação (19):

$$L_c = \frac{1}{w} \cdot k \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_{M,S}}} + \frac{R_0}{t_{M,0}} \quad (Bq \cdot L^{-1} \text{ ou } Bq \cdot kg^{-1}) \quad (19)$$

Enquanto o limite de detecção pode ser estimado como na equação (20):

$$L_d = \frac{2 \cdot L_c + \frac{1}{t_{M,S}} k^2 \cdot w}{1 - k^2 \cdot s^2(w)} \quad (Bq \cdot L^{-1} \text{ ou } Bq \cdot kg^{-1}) \quad (20)$$

em que,

R_0 é a taxa de contagem do ruído de fundo (s^{-1}), k é o fator de cobertura, $t_{M,S}$ é o tempo de contagem da amostra (s), e $t_{M,0}$ é o tempo de contagem do ruído de fundo (s), w é determinado usando a equação (21):

$$w = \frac{1}{q_s \cdot \varepsilon \cdot \eta} \quad (21)$$

em que,

q_s é a quantidade da amostra (massa m_s (kg) ou volume V_s (l)), ε é a eficiência de contagem, η é o rendimento químico ou recuperação do radionuclídeo a ser analisado, e $s(w)$ é a incerteza do fator w .

O limite de quantificação (L_q) pode ser calculado com a aplicação da equação (22):

$$L_q = \frac{L_d}{t_{M,S} \cdot \varepsilon \cdot q_s \cdot \eta} \quad (Bq \cdot L^{-1} \text{ ou } Bq \cdot kg^{-1}) \quad (22)$$

2.6.3 Quantificação da incerteza

Em 1993, a Organização Internacional para Padronização (ISO) publicou um conceito de incerteza de medição, que formalmente estabeleceu regras gerais para avaliar e expressar a incerteza de medição em um amplo espectro de medida. O guia EURACHEM³⁸ foi elaborado à luz da experiência prática da estimativa da incerteza em laboratórios de química, e uma maior conscientização sobre a necessidade de introduzir procedimentos formais de garantia da qualidade em laboratórios. A Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA)³⁹ publicou um relatório técnico, onde são introduzidos os métodos de quantificação das incertezas em várias medições analíticas nucleares.

Kanisch⁴⁰ introduziu o modo de quantificação da incerteza na análise de amostras ambientais por espectrometria alfa. Spasova et al.⁴¹ reportaram componentes de incerteza na medição de ²²⁶Ra na água por espectrometria alfa.

2.6.4 *Garantia da qualidade*

A garantia da qualidade é um dos requisitos mais importantes para os laboratórios que realizam técnicas radioanalíticas. É especialmente importante para os laboratórios de pesquisa que tratam de monitoramento ambiental e ocupacional, porque há uma demanda crescente para a avaliação da qualidade dos dados nestas aplicações. Os dados dessas medições são usados não apenas para a avaliação de doses efetivas (efeitos na saúde), mas também para supervisão e controle das radiações. A precisão e a exatidão dos dados devem ser asseguradas, para garantir que as decisões relativas a impactos ambientais ou ocupacionais sejam baseadas em dados de confiabilidade conhecidas. Cada laboratório que produz medições de radiação ambiental deve ter um sistema de garantia de qualidade interno, para garantir que a instrumentação está calibrada corretamente e os procedimentos analíticos aplicados estão sendo realizados de forma consistente. Tal programa também inclui a validação de métodos aplicados, o monitoramento contínuo da instrumentação, com a análise frequente de amostras idênticas, para verificar a precisão das medições e também a participação em exercícios de intercomparação ou testes de proficiência. A validação do método pode ser definida como um meio de demonstrar que uma determinada técnica pode ser aplicada como o método analítico mais adequado, com resultados de análise confiáveis. O principal objetivo de qualquer validação de um método analítico é demonstrar que o método é adequado para medições de conteúdo de um determinado radionuclídeo em diferentes tipos de amostras.² A ISO 11929³⁷ fornece um resumo dos componentes necessários do processo de validação.

2.7 *SUPORTE METÁLICO PARA A FONTE RADIOATIVA*

2.7.1 *Condições de operação do suporte metálico*

O suporte metálico, que funciona como o catodo na eletrodeposição, deve possuir algumas propriedades que são imprescindíveis para que se obtenha uma fonte de Ra por eletrodeposição apropriada, para que a partícula alfa emitida pela amostra seja detectada:

- Possuir superfície altamente polida – Permite distribuição uniforme do radionuclídeo

em uma fina camada, e conseqüentemente diminui o efeito da auto absorção das partículas alfa pela amostra.

- Ser bom condutor de eletricidade – Pela natureza do processo, o suporte metálico será o catodo do processo, no qual o rádio será eletrodepositado na superfície metálica do suporte, pela passagem de uma corrente elétrica;
- Suportar ambientes ácidos – a solução do eletrólito para eletrodeposição está em meio nítrico, que ajuda na formação do filme passivo;
- Suportar temperaturas relativamente baixas – A temperatura do processo oscila em torno de 60 °C, assim o material deverá ser estável a essa temperatura.
- Possuir dimensões compatíveis com a câmara de contagem no espectrômetro – pelas dimensões da prateleira metálica para amostras do espectrômetro, deve ter 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.
- Possuir boa relação entre resistência mecânica e ductilidade – deve possuir uma relativa resistência mecânica e fácil de ser conformado.

2.7.2 Características do suporte selecionado

Dentre os aços inoxidáveis existentes, foi selecionado como suporte metálico para fontes o aço 316L (18%Cr-14%Ni-3%Mo). Este aço faz parte da série 300 dos aços inoxidáveis austeníticos, aços não magnéticos com estrutura cúbica de faces centradas, que possuem excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade e excelente soldabilidade. O aço 316L é mais resistente à corrosão que o aço convencional 304, que é o mais popular da série.⁴²

O aço inoxidável austenítico 316L é um dos aços comercialmente disponíveis em folhas, que podem ser cortadas apropriadamente no formato de discos, para aplicação aos processos de eletrodeposição. Portanto, este aço foi o material selecionado neste trabalho para servir como suporte para a eletrodeposição dos elementos de interesse, a ser quantificado posteriormente por espectrometria alfa.

2.7.3 Degradação do suporte metálico e sua relação com a aplicação

Em ácido sulfúrico, um ácido bastante redutor, o aço 316L resiste somente em soluções muito diluídas ou muito concentradas e em baixas temperaturas. Os ácidos oxidantes ajudam a formar (ou a conservar) o filme passivo, como é o caso dos ácidos nítrico e fosfórico, este último com algumas limitações que dependem da concentração e da temperatura. Por outro lado, os ácidos redutores não permitem a formação do mesmo (ou o destroem); como exemplo deste último caso, podemos mencionar os ácidos clorídrico e fluorídrico, os quais nunca podem ser utilizados em aços inoxidáveis. Um dos problemas enfrentado pelo aço 316L (e o mesmo ocorre com outros aços inoxidáveis) é o da ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto, $\text{Cl}(-)$. Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer: por pites, por frestas e sob tensão.⁴²

A quantidade máxima de carbono nos aços 316L é de 0,03%. Quando esses materiais são submetidos a temperaturas entre 425 e 850 °C, o carbono e o cromo se combinam e se precipitam como carboneto de cromo (Cr_{23}C_6). Esta precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão do material, o que provoca um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes dos mesmos. O fenômeno é conhecido como sensitização e um material sensitizado (dependendo da intensidade da precipitação de carbonetos de cromo) pode ficar com quantidades de cromo em solução sólida tão baixas nas adjacências dos contornos de grão, que essas regiões já não terão a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Os materiais sensitizados, quando estão em contato com determinados meios sofrerão corrosão, em particular em meios ácidos. Como o empobrecimento do cromo ocorre nas adjacências dos contornos de grão, esse tipo de corrosão, que acaba destacando os grãos do material, é conhecida como corrosão intergranular.⁴²

No presente trabalho, o eletrólito tem em sua composição somente o ácido nítrico, que ajuda na formação e conservação do filme passivador, sendo portanto adequado, e como a solução eletrolítica utilizada na aplicação é livre de cloretos, o material não sofrerá influência destas formas de corrosão. A temperatura de operação é baixa, em torno de 60 °C, portanto o problema da sensitização não irá ocorrer.

2.7.4 Superfície do suporte metálico e as emissões das partículas alfa

Poucos trabalhos foram realizados com o propósito de investigar as irregularidades na superfície de um suporte metálico utilizado na preparação de uma fonte radioativa e sua influencia na taxa de emissão de partículas alfa. Kurihara et al.⁴³ realizaram estudos com discos de aço inoxidável com superfícies não tratadas e com superfícies polidas, e demonstrou ocorrer uma significativa perda na contagem das partículas alfa, atribuída a falhas irregulares ou linhas de polimentos sobre estas superfícies. Além da influencia nas taxa de emissão das partículas alfa devido ao espalhamento destas nas superfícies não tratadas, foi observada a degradação da energia dos espectros, indicando a interação das partículas com o material dos discos de eletrodeposição. Essa interação foi atribuída às imperfeições irregulares ou linhas de polimento nas superfícies, muitos dos quais da ordem de submícrons de profundidade observada por microscopia. Kurihara et al.⁴³ concluíram que o polimento destas superfícies com abrasivos comerciais para metal diminui muito estas irregularidades, reduzindo as perdas na contagem. Tal operação é útil para se obter suportes melhores de eletrodeposição os quais evitarão as perdas de contagens aliada ao baixo custo do material.

Alguns materiais suporte para eletrodeposição foram estudados e se mostraram adequados para essa finalidade, sendo o tântalo, a platina, a prata, o níquel e, mais frequentemente, o aço inoxidável, usados na forma de discos finos polidos em vários diâmetros.²

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DO SUPORTE METÁLICO

Como suporte foram usados discos de aço inoxidável com diâmetro médio de 25 mm e espessura de 1 mm, feitos a partir de chapas 316L polidas, recobertas com um película plástica protetora aderente e cortadas em discos; para a utilização dos discos de aço inoxidável, a película plástica protetora aderente é removida.

Como os discos foram pré-polidos pelo fornecedor (disco padrão), vários ensaios foram realizados para a verificação das condições da superfície do disco para a eletrodeposição; imersão dos discos em água fervente e imersão do disco no equipamento de ultrassom com acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$), ambos para que a cola da película se desprendesse. Os ensaios de polimento do disco foram feitos com uma solução de alumina $0,3 \mu\text{m}$ diluída em água destilada a 50 %; pasta diamantada Tyrolit[®] 1 – $2 \mu\text{m}$ e com suspensão sílica coloidal OP-S[®] Struers $0,04 \mu\text{m}$ em um disco de feltro, até a superfície do disco se tornar bem espelhada. Em todos os ensaios, os discos foram lavados com algumas gotas de detergente líquido neutro e em água corrente, seguido de lavagem com água destilada e submetidos ao processo de eletrodeposição. A Figura 16 mostra o aspecto geral de um disco de aço inoxidável polido com suspensão sílica coloidal.



Figura 16 – Disco de aço inoxidável polido com suspensão sílica coloidal.
Fonte: Bergamini, G.

3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DO SUPORTE METÁLICO

3.2.1 Análise Química

A composição química dos elementos constituintes do disco de aço inoxidável foi determinada por meio do espectrômetro ICP-OES modelo Liberty RL com software ICP-Expert versão 4.0 da Varian, do espectrômetro por fluorescência de raios-X (XRF) modelo ZSXminiII com software ZSX versão 3.20 da Rigaku, e do espectrofotômetro UV-Visível modelo Cary 50 Conc com software Cary WinUV versão 3.00(182) da Varian, instalados no LAPOC/CNEN, conforme apresentados nas Figuras 17(a), 17(b) e 71(c) respectivamente.

Nas análises por ICP-OES duas amostras, denominadas AM01 e AM02, foram obtidas a partir da dissolução de dois fragmentos de um mesmo disco padrão; estas amostras também foram utilizadas nas análises por espectrofotometria UV-Visível. Na análise por XRF uma única amostra, denominada AM03, foi retirada a partir de um segundo disco padrão.

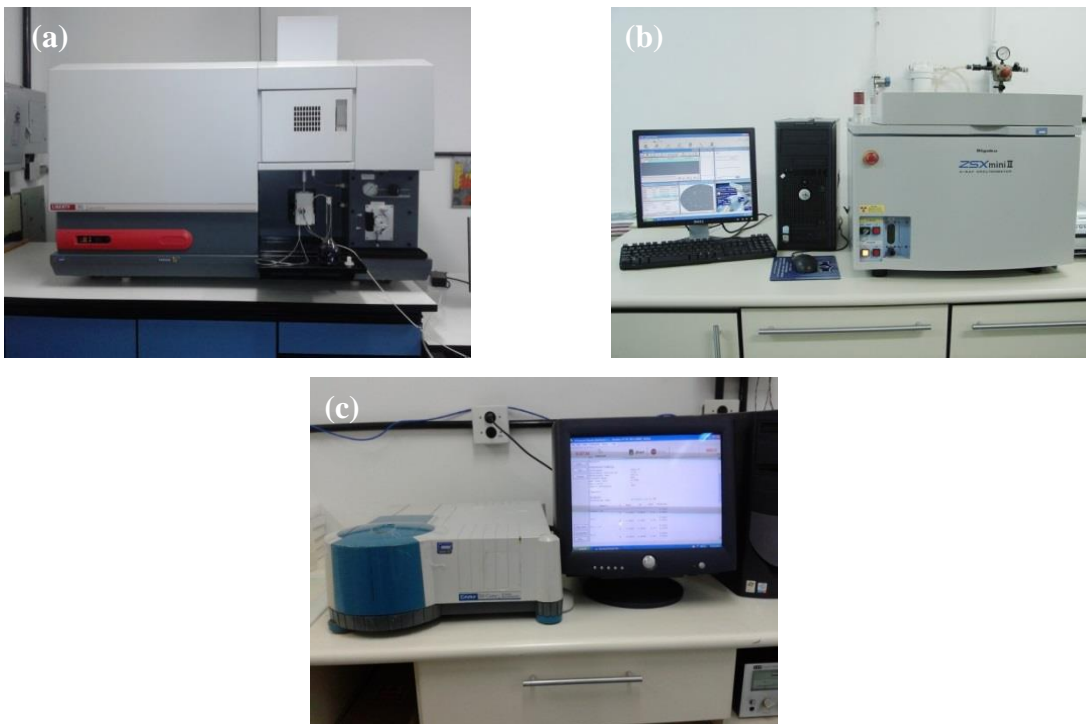


Figura 17 – Equipamentos utilizados para determinação da composição química dos discos de aço inoxidável:

- (a) Espectrômetro ICP-OES,
- (b) espectrômetro por fluorescência de raios-X e
- (c) espectrofotômetro UV-Visível.

Fonte: Bergamini, G.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies dos discos, padrão e polidas de diferentes maneiras, foram analisadas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo LEO 1420 VP, da Zeiss, com software Inca Isis, instalado no DEMAR/EEL/USP.

As imagens foram obtidas utilizando o detector de elétrons retroespalhados, sob uma tensão elétrica de 15 keV e corrente elétrica de 20A.

3.3 DETERMINAÇÃO DO RÁDIO

3.3.1 Espectrometria Alfa

As fontes de rádio foram contadas em um espectrômetro alfa modelo Alpha Analyst com 12 detectores PIPS[®] e sistemas de espectroscopia Genie 2000 e Alpha Analyst, todos da Canberra,¹⁶ e instalado no LAPOC/CNEN, conforme mostrado na Figura 18.

Foram utilizados detectores fabricados com a tecnologia PIPS[®] (Passivated Implanted Planar Silicon) ou silício plano, passivado e implantado; esse método de fabricação de detectores de silício combina as técnicas de implantação de íons e fotolitografia para produzir detectores com correntes de fuga muito baixas e excelentes características operacionais.⁶

O processo de fabricação de detectores de silício planos geralmente começa com uma fina fatia (bolacha) de silício de alta pureza levemente tipo n , devido a impurezas doadoras residuais. Após a bolacha ser polida e limpa, a superfície é “passivada” através da criação de uma camada de óxido a temperatura elevada. Em seguida, técnicas de fotolitografia são utilizadas para remover seletivamente áreas de óxido onde as janelas de entrada dos detectores acabados devem ser localizadas. A junção é então formada pela conversão de uma fina camada de silício dentro da janela em material tipo p , através da implantação de íons aceitadores (boro) usando um acelerador. Para servir como um bloqueio ao contato elétrico, a superfície traseira da bolacha é convertida em material tipo $n+$ através da implantação de íons doadores (As). Os danos da radiação nas camadas implantadas são em seguida removidos através do recozimento a temperatura elevada. Finalmente, o alumínio é evaporado e

modelado por fotolitografia para fornecer contatos elétricos ôhmicos finos nas superfícies frontal e traseira. Os detectores individuais são então separados e encapsulados.⁶

Esses detectores se aplicam a espectroscopia alfa de alta resolução, alta sensibilidade e baixo ruído de fundo; a janela fina do detector proporciona maior resolução, necessária para aumentar a eficiência. A baixa corrente de fuga ajuda a minimizar o desvio de pico com a variação de temperatura. Esses detectores são fabricados com materiais que reduzem o ruído de fundo alfa; a taxa de contagem de ruído de fundo para esses detectores é normalmente inferior a 0,05 contagens/h/cm² na faixa de energia de 3-8 MeV. Os detectores têm uma espessura mínima ativa superior a 140 µm, que é suficiente para a absorção integral de partículas alfa de até 15 MeV. As tensões de operação típicas são 40 V ou 60 V.⁴⁴

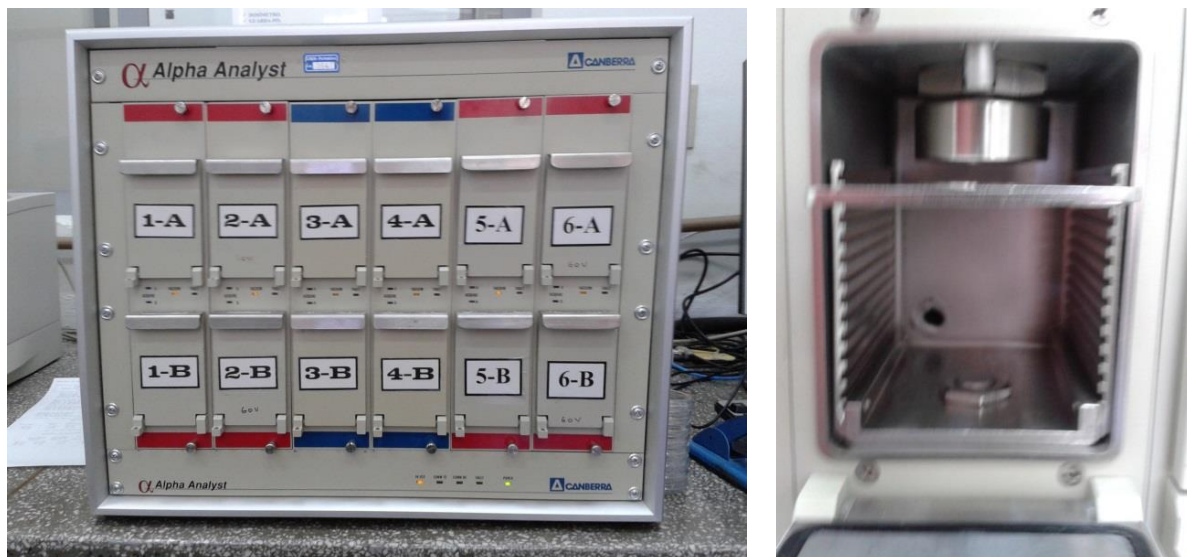


Figura 18 – Espectrômetro alfa e câmara com detector PIPS[®].
Fonte: Bergamini, G.

Estes detectores possuem eficiências de contagem de acordo com a Tabela 1. As calibrações dos detectores foram feitas com uma fonte de calibração padrão Analytics SRS 63997-121 em disco de aço inoxidável, conforme certificado de calibração de 10 de junho de 2002.

Tabela 1 – Eficiências de contagem dos detectores do espectrômetro Alpha Analyst.

Detector	Eficiência e Incerteza	Data da calibração
01_A	0,1865 ± 0,0032	06/02/2013
01_B	0,1902 ± 0,0033	06/02/2013
02_A	0,1792 ± 0,0032	07/02/2013
02_B	0,1843 ± 0,0032	07/02/2013
03_A	0,1750 ± 0,0031	07/02/2013
03_B	0,1737 ± 0,0031	07/02/2013
04_A	0,1827 ± 0,0032	06/02/2013
04_B	0,1772 ± 0,0032	06/02/2013
05_A	0,1749 ± 0,0031	07/02/2013
05_B	0,1893 ± 0,0033	07/02/2013
06_A	0,1809 ± 0,0032	05/02/2014
06_B	0,1842 ± 0,0028	05/02/2014

Fonte: Bergamini, G.

3.3.1.1 Eletrodeposição do rádio

A técnica de eletrodeposição do rádio é a etapa de preparação da fonte radioativa para análise por espectrometria alfa e foi realizada em equipamento instalado no LAPOC/CNEN.

O aparelho para a eletrodeposição do rádio é composto por 5 fontes de corrente contínua ajustáveis até 2 A. As células eletrolíticas de acrílico com diâmetro interno de 22,3 mm foram montadas sobre uma base cilíndrica de latão; como catodo um disco de aço inoxidável de 25 mm de diâmetro, e como anodo um fio de platina com 1 mm de diâmetro por 80 mm de comprimento, com a extremidade em formato espiral de 7 mm de diâmetro, suportado por uma rolha cilíndrica de teflon de 15 mm de diâmetro por 20 mm de comprimento, centrada em uma tampa plástica com 80 mm de diâmetro, sendo que a distância entre anodo e catodo foi de 1 cm. O sistema de eletrodeposição está mostrado na Figura 19.

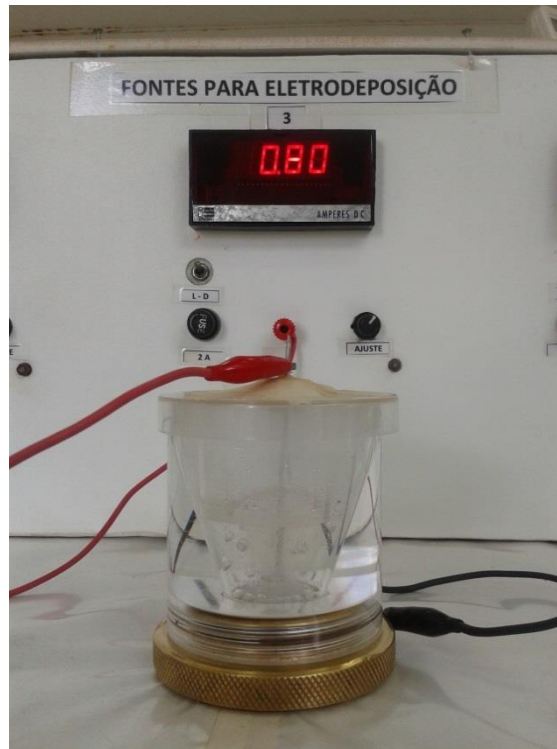


Figura 19 – Sistema realizando a eletrodeposição.
Fonte: Bergamini, G.

Para as medições de pH e temperatura foi utilizado o eletrodo combinado WTW SenTix 81 conectado ao pHmetro de laboratório WTW InoLab pH 720. Para pesagem das soluções padrão foi utilizada a balança Marte AY220, calibrada em 03/11/2011. Para a secagem das soluções foi utilizada uma chapa aquecedora com controle de temperatura IKA C-Mag HP 10. As pipetas de volume ajustável utilizadas foram Digipet, de 0,5 a 10 μ L, Rainin EDP3 Plus, de 0,5 a 5 mL, Gilson Pipetman P1000, de 100 a 1.000 μ L.

A coluna de troca catiônica (100 mm \times 8 mm) foi empacotada com resina DOWEX 50WX8[®], 100 a 200 mesh na forma hidrogena (Aldrich Chemical Co., Inc. Milwaukee, USA). A resina Ln[®] (LaNthanides) é composta de ácido di(2-etil-hexil) ortofosfórico (HDEHP), impregnado nos poros de um polímero orgânico de suporte, disponibilizado por Eichrom Technologies, Inc.; a coluna com resina Ln[®] foi montada com uma seringa de 60 mL conectada a outra seringa de 3 mL, nesta última seringa, 0,7 g de resina foi empacotada.

3.3.2 Soluções, amostras de água e reagentes utilizados nas análises

As duas soluções padrão de ^{226}Ra , com atividades de $1,9478 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ e $0,2411 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ respectivamente, a solução padrão de ^{232}U , com atividade de $0,19006 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$, que tem o ^{224}Ra como descendente e a solução padrão de ^{229}Th , com atividade de $0,7576 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$, que tem o ^{225}Ra como primeiro descendente, foram fornecidas pelo IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria da CNEN, com certificados de calibração códigos 56L04, 71L07, 06L99 e 16L97, respectivamente. Foram utilizadas as seguintes amostras de água do Programa Nacional de Intercomparação (PNI): amostra 366, código 0413 e data de referência 07/02/2013, com concentração de atividade de $0,500 \pm 0,075 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, amostra 345, código 0412 e data de referência 31/01/2012, com concentração de atividade de $0,670 \pm 0,100 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, amostra 360, código SA227/6 e data de referência 24/09/2013, com concentração de atividade de $1,470 \pm 0,220 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, amostra 359, código SA249/6 e data de referência 22/10/2012, com concentração de atividade de $0,990 \pm 0,150 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, amostra 282, código SA082/9 e data de referência 03/02/2009, com concentração de atividade de $1,280 \pm 0,192 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. Reagentes químicos PA Merck e VETEC foram utilizados; ácido clorídrico (HCl) concentrado 65 % suprapuro, ácido nítrico (HNO_3) concentrado 65 % suprapuro, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cristais de acetato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) JT Baker. Oxalato de amônio ($\text{CH}_2\text{COONH}_4$) PA cristalizado Proquimics, ácido perclórico (HClO_4) VETEC e solução de dihidrógeno hexacloroplatinato (H_2PtCl_6).

3.4 MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DO RÁDIO

3.4.1 Método Roman

Inicialmente o método desenvolvido por Roman²⁹ foi ensaiado, com algumas alterações. A Figura 20 mostra a metodologia utilizada a partir do método Roman.

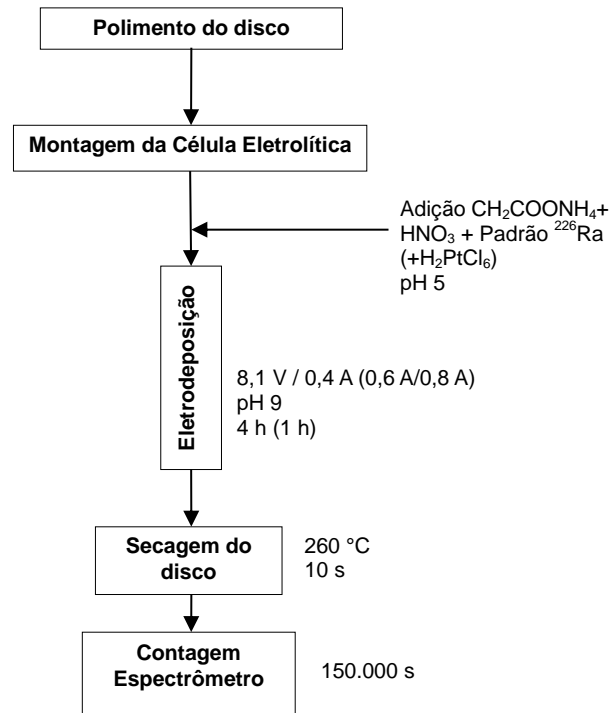


Figura 20 – Processos ensaiados a partir do método Roman.²⁹
 Fonte: Bergamini, G.

O disco padrão foi polido com pasta diamantada e a célula de eletrodeposição foi montada. A solução padrão de ²²⁶Ra foi adicionada ao eletrólito composto por 0,35 M de acetato de amônio em 0,1 M de ácido nítrico, resultando num valor de pH de 5 a partir do qual foi feito um volume total de 10 mL. A corrente constante aplicada foi de 0,4 A. O tempo de eletrodeposição foi de 4 h, a temperatura estabilizou próximo de 33,8 ° C para pH 8,63. O valor de pH final de 8,63 foi obtido devido à solução de acetato de amônio, preparada previamente a pH 4,58, desviar em direção ao pH 8,63. Encerrado o processo de eletrodeposição, o disco foi colocado na chapa de aquecimento a 260 °C por alguns segundos para secagem rápida, com resfriamento a temperatura ambiente e em seguida colocado no espectrômetro alfa para contagem do ²²⁶Ra por 150.000 s. Em ensaios subsequentes foram feitas algumas modificações no método de Roman,²⁹ pela observação do método DOE,²⁰ onde se adicionou H₂PtCl₆ à solução padrão de ²²⁶Ra e se diminuiu o tempo de eletrodeposição para 1 h, com aumento da corrente constante para 0,6 A e 0,8 A.

3.4.2 Método DOE

O segundo método ensaiado foi o RP450, desenvolvido pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE),²⁰ baseado no estudo de Alvarado et al.³³

Na Figura 21 está representada a primeira etapa ensaiada dos processos a partir deste método.

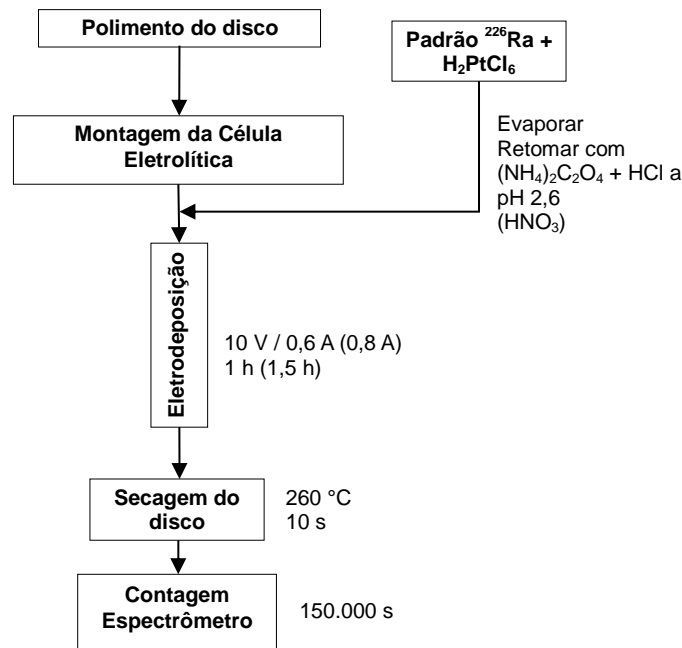


Figura 21 – Primeira etapa ensaiada dos processos a partir do método DOE.²⁰
Fonte: Bergamini, G.

O disco padrão foi polido com pasta diamantada e a célula de eletrodeposição foi montada. Inicialmente os ensaios foram realizados somente com a solução padrão de ²²⁶Ra. O H₂PtCl₆ foi adicionado à solução padrão de ²²⁶Ra, que foi evaporada e retomada com eletrólito composto por 0,17 M de oxalato de amônio e 0,14 M de ácido clorídrico com pH inicial da solução de 2,6. A eletrólise foi realizada com uma corrente constante de 0,6 A, com tensão entre anodo e catodo de 10 V. O tempo de eletrodeposição foi de 1 h. Encerrado o processo de eletrodeposição, o disco foi colocado na chapa de aquecimento a 260 °C por alguns segundos para secagem rápida, com resfriamento a temperatura ambiente e em seguida inserido no espectrômetro alfa para contagem do ²²⁶Ra por 150.000 s.

Nos ensaios seguintes foram feitas algumas alterações; foram utilizadas outras técnicas de polimento com solução de alumina e suspensão sílica coloidal; o ácido clorídrico foi

substituído pelo ácido nítrico, para um pH inicial da solução de 2,6; a corrente constante aplicada foi aumentada para 0,8 A e o tempo de eletrodeposição aumentado para 1,5 h; todas as soluções padrões passaram a ser pesadas; houve a substituição da solução padrão de ^{226}Ra com atividade de $1,9478 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ pela solução padrão de ^{226}Ra com atividade de $0,2411 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Na segunda etapa do método foi feita a adição do traçador ^{232}U (^{224}Ra) ao padrão de ^{226}Ra e a passagem pela coluna de troca catiônica. A Figura 22 mostra a sequência desta etapa.

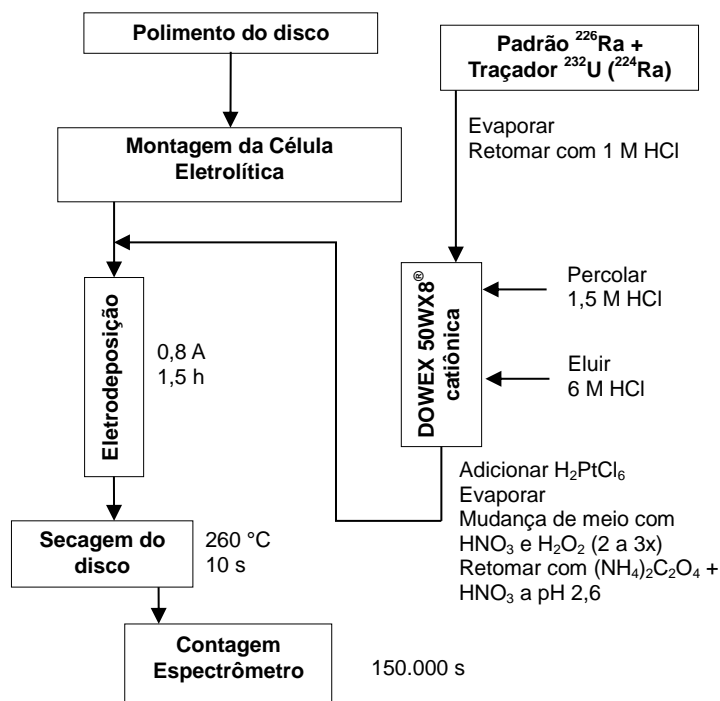


Figura 22 – Segunda etapa ensaiada dos processos a partir do método DOE.²⁰
Fonte: Bergamini, G.

O disco padrão foi polido com suspensão sílica coloidal e a célula de eletrodeposição foi montada. A coluna de troca catiônica de 10 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro interno foi empacotada com resina DOWEX 50WX8[®]. A coluna foi pré-tratada com 1M HCl. Em seguida pesou-se a solução padrão de ^{226}Ra , a qual foi adicionada a solução padrão de ^{232}U (^{224}Ra); esta solução foi evaporada e retomada com 1M HCl. A solução retomada foi transferida para a coluna com 1M HCl, que foi descartada; foi feita a percolação com 1,5 M HCl, que foi descartada. Após a percolação, o béquer foi trocado e o Ra foi eluído da coluna com 6M HCl. Após recolhido, ao Ra eluído foi adicionado H_2PtCl_6 . Em seguida foi feita a evaporação desta solução em chapa a 250 °C. Foi realizada a mudança de meio com ácido

nítrico; atacou-se e secou-se por 2 vezes o resíduo com HNO_3 concentrado a 65 % em volume, adicionado de 4 gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O resíduo foi retomado com 0,17 M de oxalato de amônio e ácido nítrico a pH 2,6. A eletrólise foi realizada com uma corrente constante de 0,8 A. O tempo de eletrodeposição foi de 1,5 h sem interrupções. Encerrado o processo de eletrodeposição, o disco foi colocado na chapa de aquecimento a 260 °C por alguns segundos para secagem rápida, com resfriamento a temperatura ambiente e em seguida inserido no espectrômetro alfa para contagem do ^{226}Ra por 150.000 s. Os tempos de todas as etapas do processo a partir da passagem da solução retomada pela coluna de troca catiônica foram anotados.

3.4.3 Método Crespo

Inicialmente adaptou-se o processo radioquímico do método DOE²⁰ ao método de Crespo,²¹ com a solução padrão de ^{226}Ra e adição do traçador ^{229}Th (^{225}Ra) e passagem pela coluna de troca catiônica, como apresentado na Figura 23.

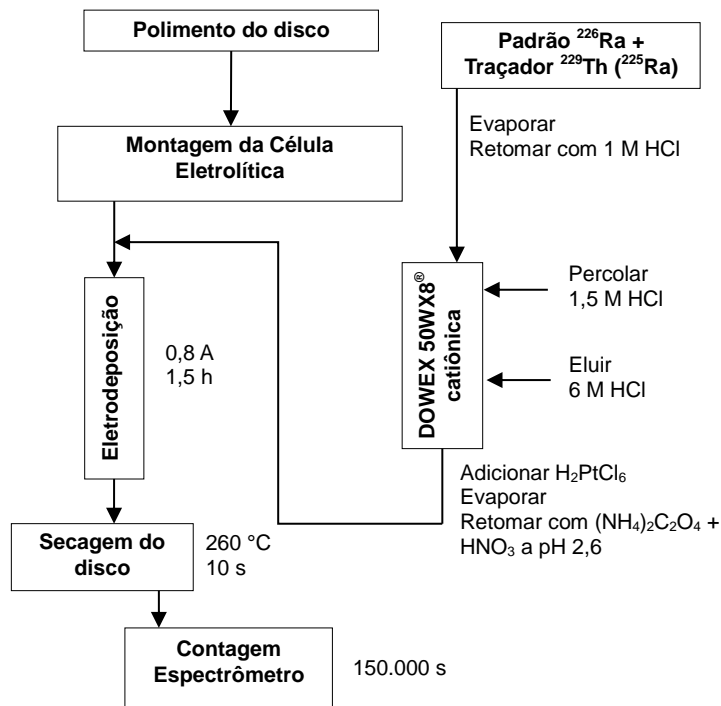


Figura 23 – Primeira etapa ensaiada dos processos do método Crespo²¹ adaptado.
Fonte: Bergamini, G.

O disco padrão foi polido com suspensão sílica coloidal e a célula de eletrodeposição foi montada. A coluna de troca catiônica de 10 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro interno foi empacotada com resina DOWEX 50WX8[®] e pré-tratada com 10 mL de 1M HCl. Em seguida pesou-se aproximadamente 1 mL da solução padrão de ²²⁶Ra com atividade de 0,2411 Bq·mL⁻¹, a qual foi adicionado aproximadamente 0,31 mL da solução padrão de ²²⁹Th (²²⁵Ra) com atividade de 0,7576 Bq·mL⁻¹ em um tubo Falcon, posteriormente transferida para um béquer de 50 mL, lavando-se o tubo Falcon com 5 mL de água deionizada; esta solução foi evaporada e retomada com 10 mL de 1M HCl. A solução retomada foi transferida para a coluna, lavando-se o béquer com mais 10 mL de 1M HCl que, após passar pela coluna, foi descartada em um béquer de 150 mL; em seguida foi feita a percolação em duas etapas de 45 mL de 1,5 M HCl, que foi descartada. Após a percolação, o béquer foi trocado por outro de 150 mL e o Ra foi eluído da coluna com duas etapas de 45 mL de 6M HCl. Após recolhido, ao Ra eluído foi adicionado 10µL de H₂PtCl₆. Em seguida foi feita a evaporação desta solução em chapa a uma temperatura de 250 °C. Não foi realizada a mudança de meio com ácido nítrico. O resíduo foi retomado com 15 mL de eletrólito composto de 0,17 M de oxalato de amônio e ácido nítrico a pH 2,6. A eletrólise foi realizada com corrente constante de 0,8 A. O tempo de eletrodeposição foi de 1,5 h sem interrupções. Encerrado o processo de eletrodeposição, o disco foi colocado na chapa de aquecimento a 260 °C por alguns segundos para secagem rápida, com resfriamento a temperatura ambiente e em seguida inserido no espectrômetro alfa para contagem do ²²⁶Ra e dos filhos do ²²⁵Ra, ²²⁵Ac, ²²¹Fr e ²¹⁷At, que são emissores de partículas alfa, sendo o ²¹⁷At a base do cálculo da recuperação química do ²²⁵Ra. Os tempos de todas as etapas do processo a partir da passagem da solução retomada pela coluna de troca catiônica foram anotados para a realização dos cálculos para a determinação da recuperação do ²²⁶Ra. Foi realizado também o branco do método adaptado de Crespo,²¹ ou seja, os procedimentos são exatamente os mesmos, com exceção da solução padrão de ²²⁶Ra, que não é adicionada ao processo.

Na segunda etapa do método adaptado de Crespo²¹ foram realizadas novas alterações: adaptou-se o método da Eichrom²⁷ de retenção do ²²⁵Ac, com acréscimo da coluna com resina Ln[®]; a solução padrão foi retomada com HNO₃ em substituição ao HCl; a coluna com resina Ln[®] também foi percolada com HNO₃; para percolar a coluna catiônica utilizou-se as concentrações das soluções ácidas do método de Crespo²¹ e não mais as concentrações do método DOE²⁰ e a mudança de meio com HNO₃ voltou a ser feita, como apresentado na Figura 24.

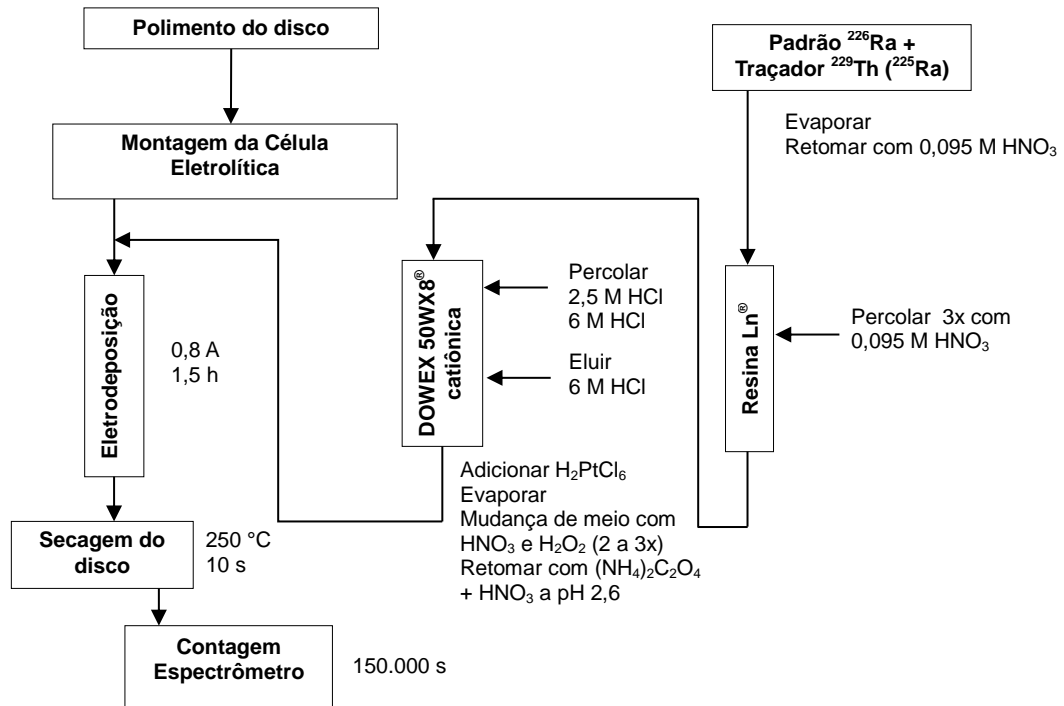


Figura 24 – Segunda etapa ensaiada dos processos do método Crespo²¹ adaptado.
Fonte: Bergamini, G.

O disco padrão foi polido com suspensão sílica coloidal e a célula de eletrodeposição foi montada. A coluna com resina Ln[®] foi empacotada com 0,7g de resina e pré-tratada com 5 mL de 0,095 M HNO₃ a pH 1,2. A coluna de troca catiônica de 10 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro interno foi empacotada com resina DOWEX 50WX8[®] e pré-tratada com 40 mL de 0,095 M HNO₃. Em seguida pesou-se aproximadamente 1 mL da solução padrão de ²²⁶Ra com atividade de 0,2411 Bq·mL⁻¹, a qual foi adicionado aproximadamente 0,31 mL da solução padrão de ²²⁹Th (²²⁵Ra) com atividade de 0,7576 Bq·mL⁻¹ em um tubo Falcon, posteriormente transferida para um béquer de 50 mL, lavando-se o tubo Falcon com 5 mL de água deionizada; esta solução foi evaporada e retomada com 5 mL de 0,095 M HNO₃. A solução retomada foi transferida para a coluna com resina Ln[®], lavando-se o béquer com mais 5 mL de 0,095 M HNO₃ e esta fração foi coletada, pois contém os radionuclídeos de interesse, a coluna com resina Ln[®] foi percolada 2 vezes com 5 mL de 0,095 M HNO₃ e coletada no mesmo béquer. A solução coletada foi transferida para a coluna de troca catiônica lavando-se o béquer da solução com 5 mL de 0,02 M HCl e, após passar pela coluna, foi descartada em um béquer de 250 mL; em seguida foi feita a percolação em duas etapas de 50 mL de 2,5 M HCl e uma etapa de 25 mL de 6 M HCl, que foi descartada. Após a percolação, o béquer foi trocado por outro béquer de teflon de 250 mL e o Ra foi eluído da coluna com 125 mL de 6M HCl. A hora dessa eluição foi anotada. Após recolhido, ao Ra eluído foi adicionado 10µL de

H_2PtCl_6 . Em seguida foi feita a evaporação desta solução em chapa a uma temperatura de 300 °C. Foi realizada a mudança de meio com ácido nítrico; atacou-se e secou-se por 3 vezes o resíduo com 2 mL de HNO_3 concentrado a 65 % em volume adicionado de 4 gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O resíduo foi retomado com 15 mL de eletrólito composto de 0,17 M de oxalato de amônio e ácido nítrico a pH 2,6. A eletrólise foi realizada com corrente constante de 0,8 A. O tempo de eletrodeposição foi de 1,5 h sem interrupções. Encerrado o processo de eletrodeposição, o disco colocado na chapa de aquecimento a 250 °C por alguns segundos para secagem rápida, com resfriamento a temperatura ambiente e em seguida inserido no espectrômetro alfa para contagem. Os tempos de todas as etapas do processo a partir da passagem da solução retomada pela coluna de troca catiônica foram anotados para a realização dos cálculos para a determinação da recuperação do ^{226}Ra .

Nos ensaios seguintes foram realizadas novas alterações em relação ao ensaio anterior: para a retenção do ^{225}Ac foi utilizado HCl em substituição ao HNO_3 , adaptado do procedimento radioquímico de Maxwell et al.;²⁸ a solução padrão voltou a ser retomada com HCl e o pH da solução, após passar pela coluna com resina Ln[®], foi ajustado para próximo de 1, antes da solução ser transferida para a coluna de troca catiônica, as soluções ácidas utilizadas para percolar e eluir a coluna de troca catiônica tiveram suas quantidades reduzidas à metade, a etapa de lavagem da coluna de troca catiônica com 12,5 mL de 6 M HCl, com posterior descarte, foi transferida para a etapa de eluição e coletada. O procedimento de ataque foi modificado, com a realização de 4 ataques e com a inclusão de algumas gotas de ácido perclórico; as quantidades de ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio utilizadas também foram aumentadas; foi utilizado vidro relógio no béquer, durante o ataque. Para a coleta do rádio eluído foi utilizado béquer de vidro. O esquema do método está apresentado na Figura 25.

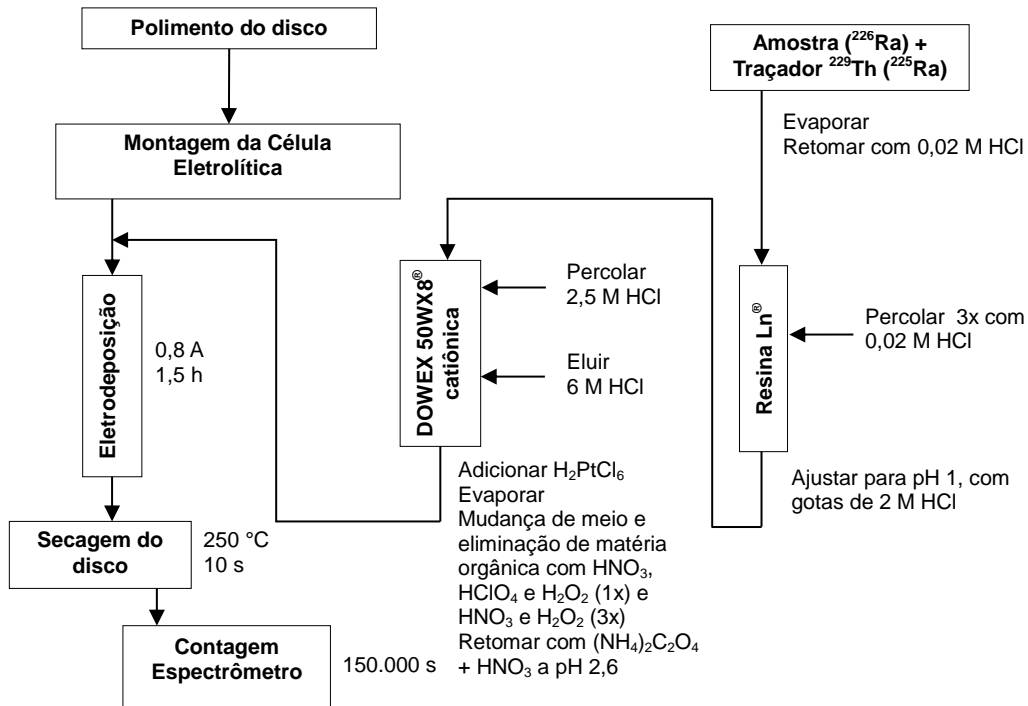


Figura 25 – Método desenvolvido finalizado.

Fonte: Bergamini, G.

O disco padrão foi polido com suspensão sílica coloidal e a célula de eletrodeposição foi montada. A coluna com resina Ln[®] foi empacotada com 0,7g de resina e pré-tratada com 15 mL de 0,02 M HCl a pH 1,7. A coluna de troca catiônica de 10 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro interno foi empacotada com resina DOWEX 50WX8[®] e pré-tratada com 10 mL de 1 M HCl a pH 0,41. Pipetou-se 50 mL das amostras de água do PNI em um béquer de 50 mL de teflon, adicionando-se aproximadamente 0,31 mL da solução padrão de ²²⁹Th. Esta solução foi evaporada em chapa a uma temperatura variando de 270 °C durante os primeiros 90 minutos, passando para 300°C até a secagem completa, e retomada com 10 mL de 0,02 M HCl. A solução retomada foi transferida para a coluna com resina Ln[®], lavando-se o béquer com mais 5 mL de 0,02 M HCl e esta fração foi coletada, pois contém os radionuclídeos de interesse. A coluna com resina Ln[®] foi percolada 2 vezes com 5 mL de 0,02 M HCl e coletada no mesmo béquer. Foram adicionadas 25 gotas de 2 M HCl para que o pH atingisse o valor de 1. A solução coletada foi transferida para a coluna de troca catiônica lavando-se o béquer com 5 mL de 0,02 M HCl; após passar pela coluna, a solução foi descartada em um béquer de 250 mL; em seguida foi feita a percolação, lavando-se a coluna 2 vezes com 25 mL de 2,5 M HCl, que foi descartada. Após a percolação, o béquer foi trocado por outro béquer de vidro de 250 mL e o Ra foi eluído, lavando-se a coluna 2 vezes com 40 mL de 6M HCl. A taxa de fluxo foi de 0,8 – 1,0 mL/min. A hora dessa eluição foi anotada. Após recolhido, ao Ra eluído foi

adicionado 10 μ L de H₂PtCl₆. Em seguida foi feita a evaporação desta solução em chapa a uma temperatura variando de 270 °C durante os primeiros 90 minutos, passando para 300°C até a secagem completa. Foi realizada a mudança de meio com ácido nítrico e para a eliminação de resíduos orgânicos; atacou-se e secou-se o resíduo com 4 mL de HNO₃ concentrado a 65 % em volume adicionado de 2 gotas de ácido perclórico (HClO₄) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sendo o béquer tampado com vidro relógio; em seguida o vidro relógio foi lavado com água deionizada e o processo de ataque e secagem se repetiu por mais 3 vezes, porém sem a adição das gotas de ácido perclórico, mas continuando tampando e lavando o vidro relógio após cada ciclo. A temperatura de secagem ficou em torno de 250°C. O resíduo foi retomado com 10 mL de eletrólito composto de 0,17 M de oxalato de amônio e ácido nítrico a pH 2,6 e o béquer foi lavado com mais 5 mL de eletrólito, na transferência para a célula de eletrodeposição. A eletrólise foi realizada com corrente constante de 0,8 A. O tempo de eletrodeposição foi de 1,5 h sem interrupções. Encerrado o processo de eletrodeposição, o disco foi colocado na chapa de aquecimento a 250 °C por alguns segundos para secagem rápida, com resfriamento a temperatura ambiente e em seguida inserido no espectrômetro alfa para contagem. Os tempos das etapas do processo foram anotados para a realização dos cálculos para a determinação da recuperação do ²²⁶Ra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL DO SUPORTE METÁLICO

4.1.1 Análise Química

Foram realizados ensaios para a caracterização do disco utilizado como suporte para a fonte.

A Tabela 2 apresenta dados obtidos dos principais elementos, por meio das técnicas de espectrometria por ICP-OES e espectrometria por fluorescência de raios-X, conforme resultados obtidos das análises.

Tabela 2 – Valores da composição química obtidos por espectrometria (em % massa).

Técnica	Amostra	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Si
ICP-OES	AM01	15,9	69,8	2,0	2,13	10,0	-	0,147
ICP-OES	AM02	16,3	70	1,82	2,17	10,1	-	0,114
XRF	AM03	17,1844	67,6790	1,6439	2,1763	10,2180	0,0684	0,4643

Fonte: Bergamini, G.

Os valores encontrados foram comparados com os valores especificados na norma ASTM,⁴⁵ conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores da composição química pela norma ASTM (em % massa).

ASTM	Tipo	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Si
AISI	316L	16-18	-	2,0	2,0 – 3,0	10 – 14	0,045	0,75

Fonte: ASTM A240/A240M – 13a⁴⁵

Nota: Valores máximos, a menos que a faixa ou o mínimo sejam indicados.

A análise XRF demonstrou a ocorrência de interferência de pico secundário de molibdênio (Mo) no espectro do fósforo (P), o que proporcionou um resultado superestimado, conforme mostrado na Figura 26.

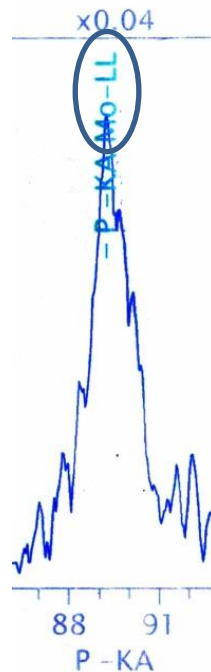


Figura 26 – Espectro obtido por fluorescência de raios-X, em que se observa a interferência de pico secundário de Mo no espectro do P.

Fonte: Bergamini, G.

Para a determinação correta dos valores do fósforo foram realizadas novas análises em AM01 e AM02, dessa vez por espectrofotometria UV-Visível, e resultou nos valores de 0,021 (% em massa) para AM01 e 0,019 (% em massa) para AM02.

Os dados obtidos pelas técnicas de espectrometria e espectrofotometria apresentados mostram que o disco de aço utilizado como suporte para a fonte radioativa pertence ao tipo 316L.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão mostradas na Figura 27. Em todas as amostras foi observada a presença de poros. O disco padrão apresentou uma superfície com riscos em toda a sua extensão, conforme Figura 27(a). O disco polido com solução de alumina apresentou uma ligeira melhora na superfície em relação ao disco padrão, conforme Figura 27(b). Os polimentos dos discos com pasta de diamante e com suspensão sílica coloidal mostraram comportamentos semelhantes, com menor quantidade de riscos, e apresentaram uma significativa melhora em relação aos anteriores, conforme Figuras 28(a) e

28(b), respectivamente.

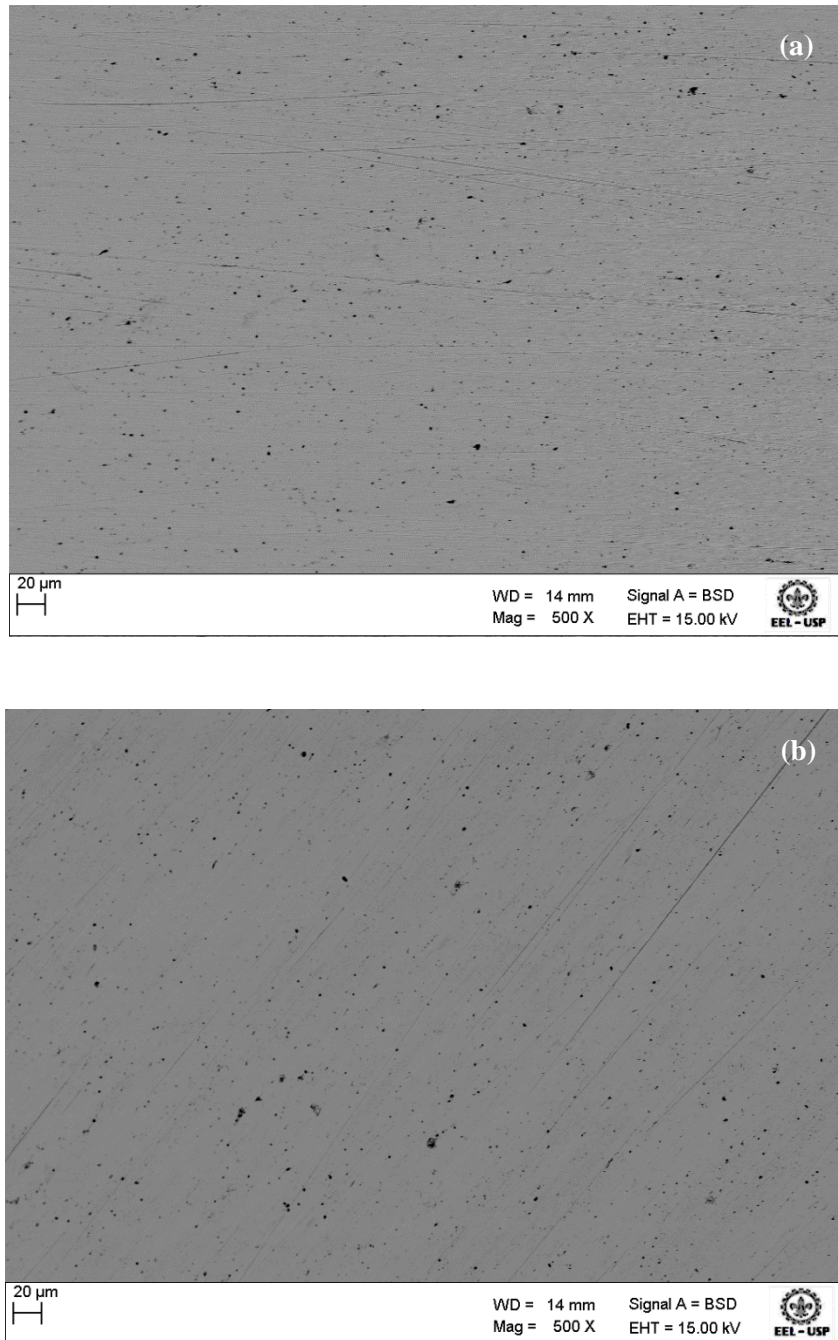


Figura 27 – Imagens (MEV):
(a) disco padrão e
(b) disco polido com solução de alumina.
Fonte: Bergamini, G.

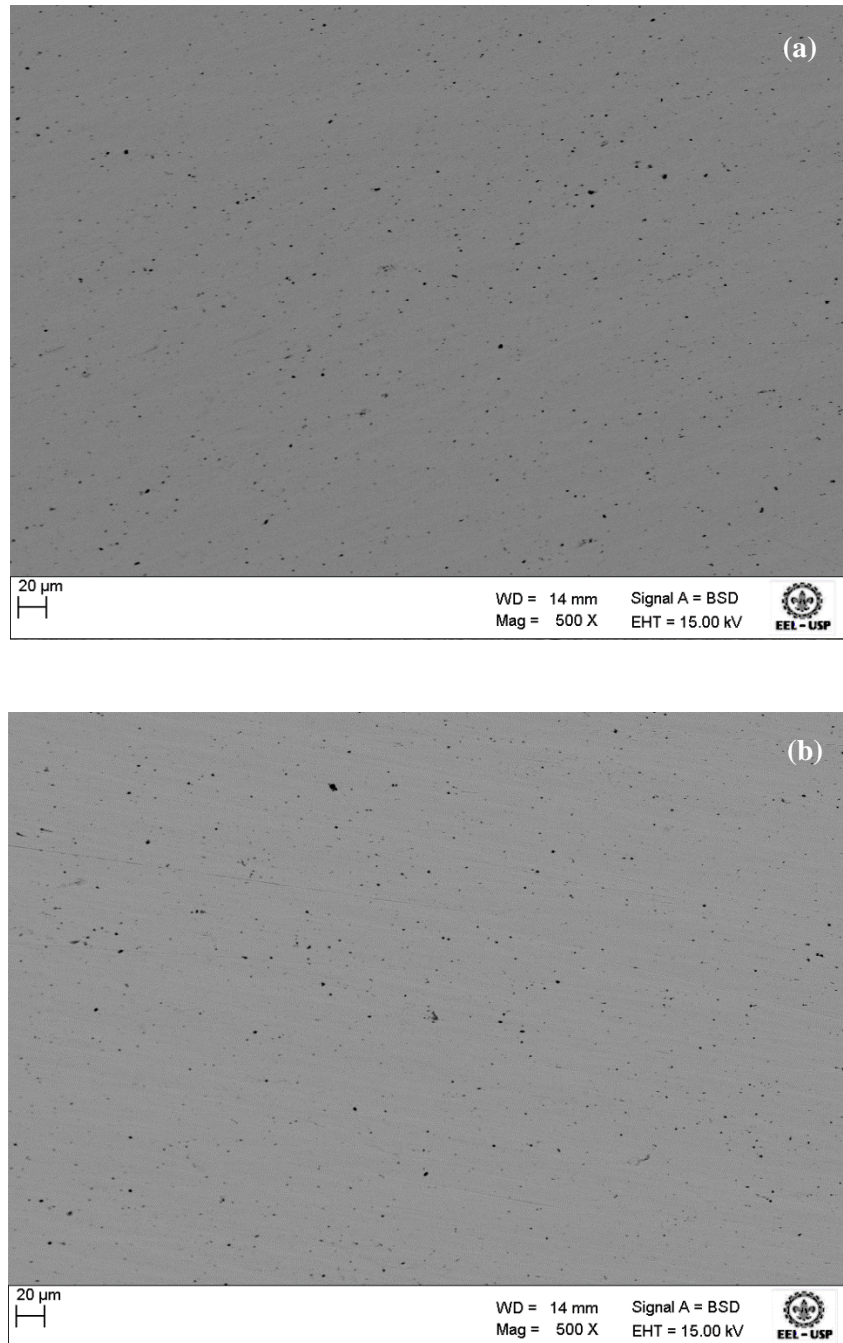


Figura 28 – Imagens (MEV):

(a) disco polido com pasta de diamante e

(b) disco polido com suspensão sílica coloidal.

Fonte: Bergamini, G.

Os resultados obtidos mostram que a técnica de polimento em que a superfície do suporte apresenta uma diminuição substancial da quantidade e profundidade de riscos e poros, como no caso da superfície polida com solução sílica coloidal, possui influência direta na qualidade da eletrodeposição, conforme observado na sequência pelos ensaios para a determinação do rádio por espectrometria alfa.

4.2 DETERMINAÇÃO DO RÁDIO POR ESPECTROMETRIA ALFA POR DIFERENTES MÉTODOS

4.2.1 Método Roman

Com o objetivo de verificar o rendimento de recuperação do rádio, inicialmente os ensaios (amostras 1 e 2) foram realizados utilizando o procedimento de trabalho de Roman.²⁹ Nessa etapa, os rendimentos de recuperação do ²²⁶Ra nas amostras 1 e 2 foram de 5,47 % e 20 %, respectivamente.

Em ensaios posteriores foram realizadas algumas alterações no método de Roman,²⁹ adaptando-se a este alguns parâmetros do método DOE,²⁰ em que foi adicionado H₂PtCl₆, a corrente foi aumentada para 0,6 A (amostra 5) e o tempo de eletrodeposição foi diminuído de 4 h para 1 h. No ensaio seguinte, a corrente foi aumentada para 0,8 A (amostra 6), com o intuito de se verificar alterações no rendimento de recuperação do rádio. Pelo resultado se verificou uma melhoria relativa no rendimento de recuperação de 36 %. A adição de H₂PtCl₆ não foi favorável para a recuperação do rádio. O método de Roman²⁹ e suas variações não foram satisfatórios, diferentemente dos valores encontrados no seu trabalho, que apresentaram rendimentos entre 90 % a 100 % na recuperação de rádio. A Figura 29 mostra os rendimentos de recuperação do ²²⁶Ra obtidos pelos ensaios a partir do método Roman.²⁹

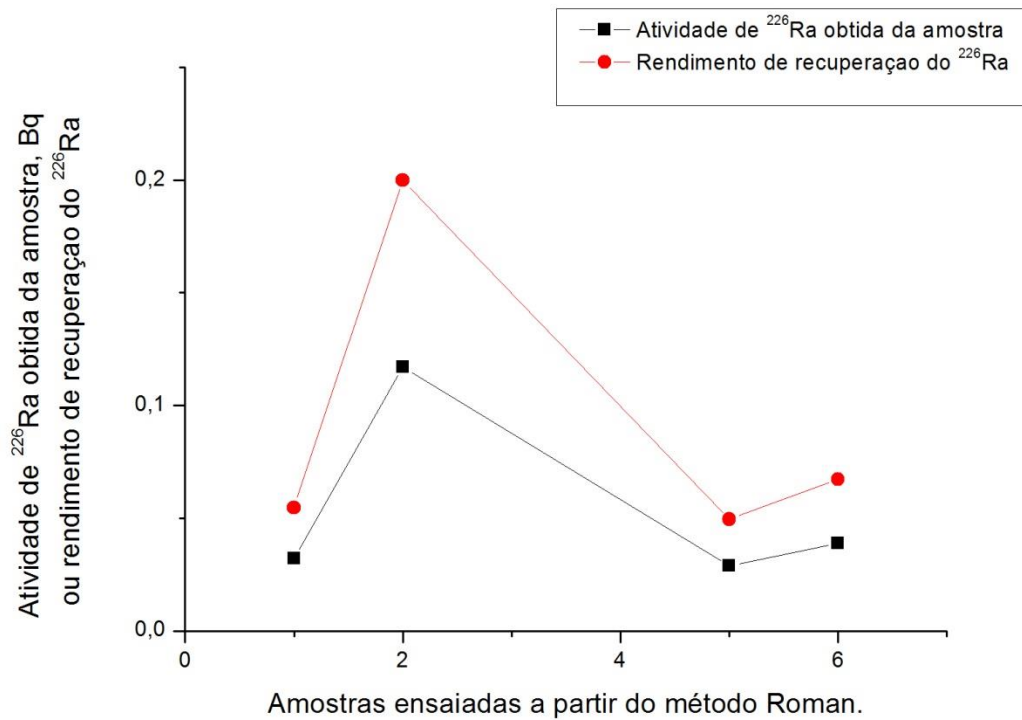


Figura 29 – Rendimentos de recuperação do ^{226}Ra a partir do método Roman.²⁹
Fonte: Bergamini, G.

Com relação à resolução espectral desse método, não foi possível realizar uma avaliação precisa devido ao baixo rendimento de recuperação de rádio, conforme observado na Figura 30.

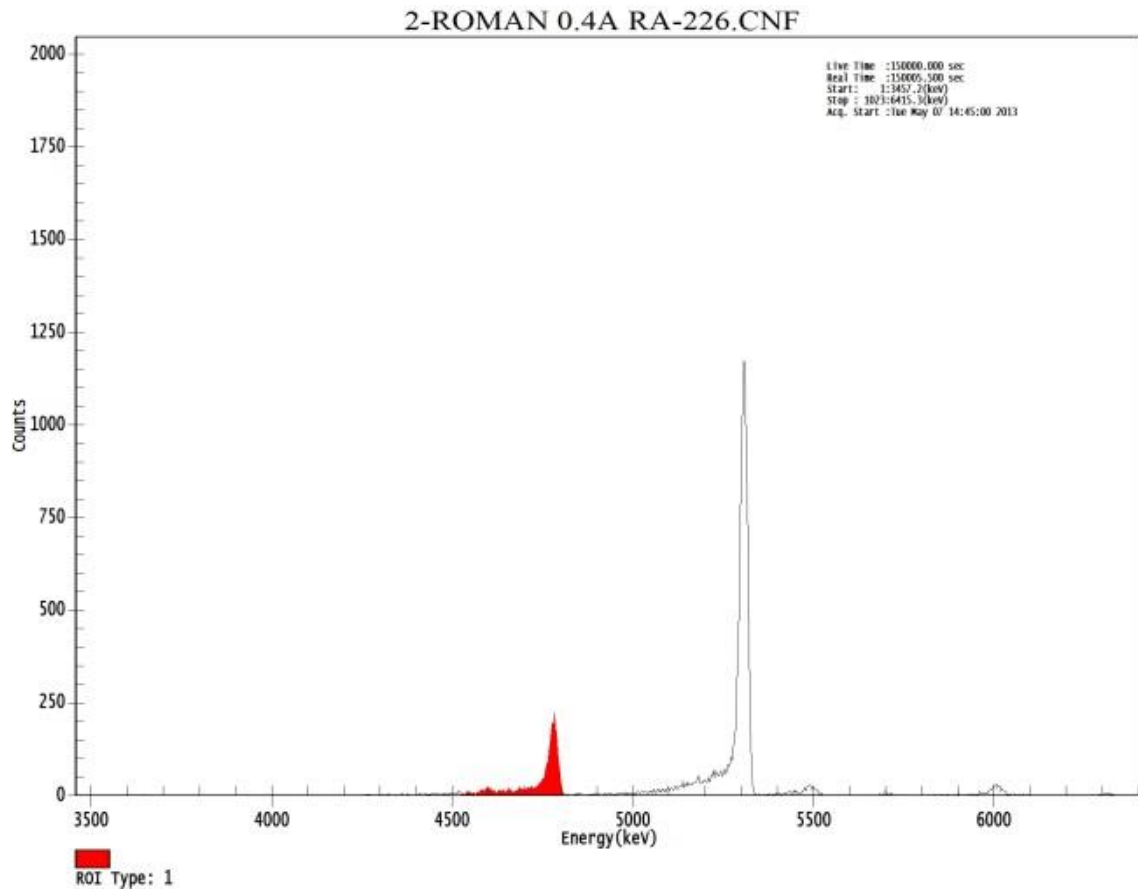


Figura 30 – Resolução espectral de eletrodeposição feita a partir do método Roman.²⁹
 Fonte: Bergamini, G.

4.2.2 Método DOE

No espectro do primeiro ensaio a partir deste método verificou-se uma baixa resolução; isto ocorreu provavelmente devido ao ácido clorídrico, presente no eletrólito, atacar a superfície do disco de aço inoxidável, prejudicando a deposição do ^{226}Ra , conforme pode ser visto na Figura 31.

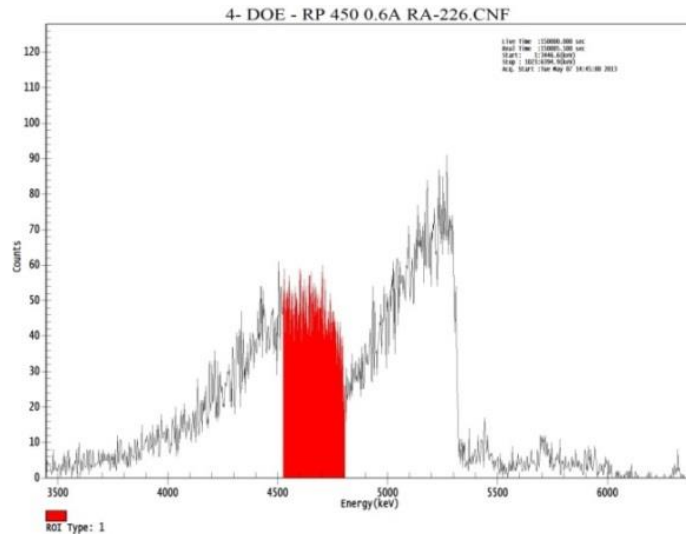


Figura 31 – Espectro do disco no primeiro ensaio a partir do método DOE.²⁰
 Fonte: Bergamini, G.

Os ensaios seguintes sofreram algumas alterações; o eletrólito teve sua composição alterada, com a substituição de 0,14 M de ácido clorídrico por ácido nítrico concentrado até que o pH inicial da solução atingisse 2,6, e o tempo adotado para os ensaios passou de 1 h para 1,5 h. Essas alterações foram realizadas pela observação do trabalho de Crespo,²¹ onde relatou que, devido a esta alteração no eletrólito, tornou-se necessária a mudança do tempo, de 1 h para 1,5 h, para que o rendimento de recuperação do rádio atingisse 100 %. corrente elétrica foi aumentada de 0,6 A para 0,8 A, com o intuito de se verificar alterações no rendimento de recuperação do rádio. Pelo resultado se verificou uma melhoria no rendimento de recuperação do rádio de 57 %.

As aparências dos discos eletrodepositados a partir do método DOE²⁰, antes e após a alteração da composição do eletrólito, podem ser observadas pela Figura 32.

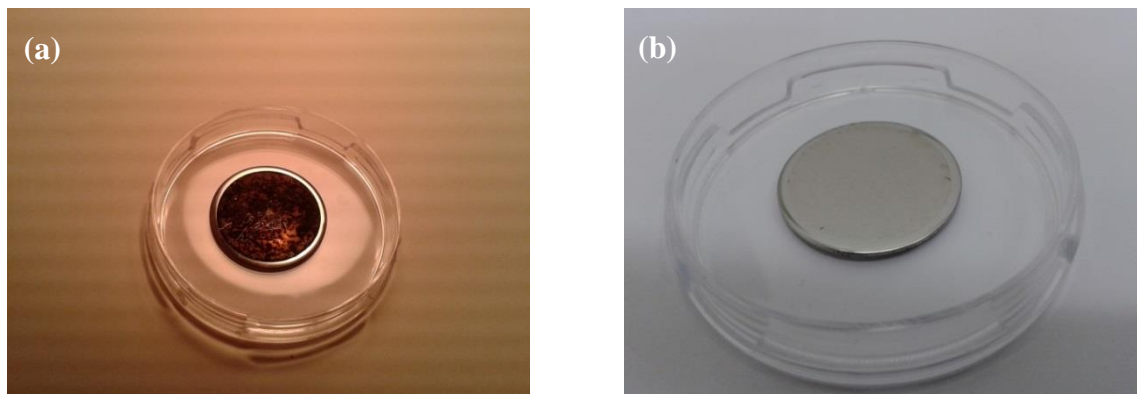


Figura 32 – Aparências dos discos eletrodepositados a partir do método DOE:²⁰
 (a) com HCl no eletrólito e
 (b) com HNO₃ no eletrólito.

Fonte: Bergamini, G.

Os rendimentos de recuperação indicaram que ocorreu alguma anomalia; uma das hipóteses levantadas foi a ocorrência de algum erro de operação no procedimento de pipetagem da solução padrão de ^{226}Ra , pois estes rendimentos variaram entre 98,29 % e 134,23 %, conforme a Figura 33.

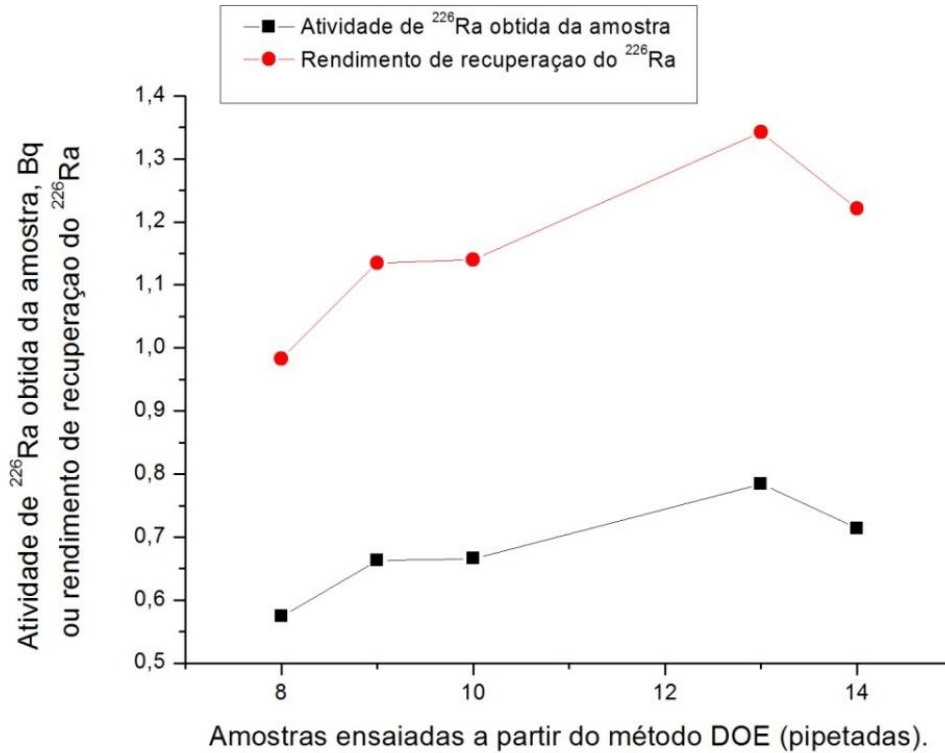


Figura 33 – Rendimentos de recuperação do ^{226}Ra a partir do método DOE²⁰ com soluções pipetadas.

Fonte: Bergamini, G.

Os espectros, no geral, apresentaram altas resoluções, conforme a Figura 34. Observe a presença dos picos alfa do ^{226}Ra em 4,60 MeV e 4,78 MeV bem definidos.

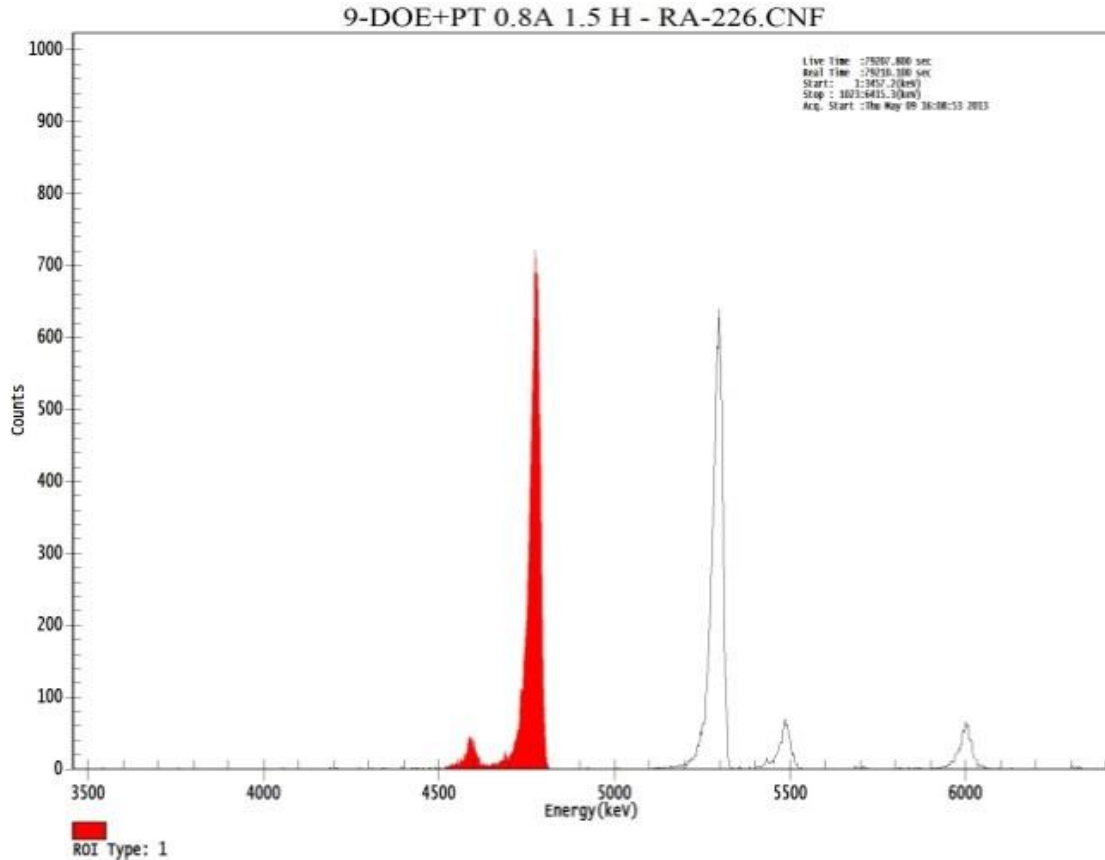


Figura 34 – Espectro obtido a partir do método DOE²⁰ com alta resolução.
Fonte: Bergamini, G.

O próximo ensaio foi feito com a pesagem da solução padrão de ²²⁶Ra, em uma tentativa de se eliminar possíveis erros no procedimento de pipetagem. O espectro apresentou alta resolução e o rendimento de recuperação se apresentou alto, de 77,4 %, demonstrando que a pesagem da solução padrão é uma etapa muito importante, já que os erros devidos à pesagem são menores. A Figura 35 apresenta o espectro de ²²⁶Ra obtido a partir da pesagem do padrão.

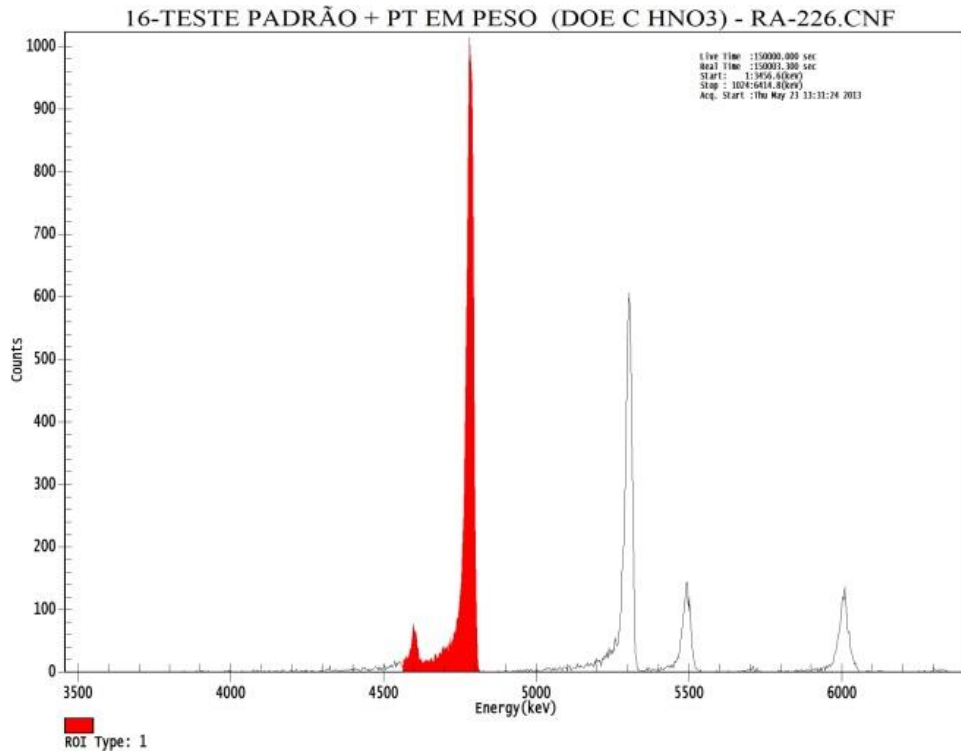


Figura 35 – Espectro de ^{226}Ra obtido a partir do método DOE²⁰ com pesagem do padrão.
 Fonte: Bergamini, G.

Os ensaios prosseguiram, modificando-se os procedimentos de polimento e limpeza superficial dos discos com o objetivo de se determinar qual técnica de polimento que apresentaria os melhores resultados em termos de resolução espectral e rendimento de recuperação do ^{226}Ra . Um dos ensaios foi realizado com solução de alumina 0,3 μm e outro com a imersão do disco padrão em acetona num banho com ultrassom. Os dois espectros apresentaram altas resoluções, sendo que o espectro do disco polido com alumina sugere melhor resolução. Os rendimentos de recuperação foram de 77,43 % para o disco polido com alumina e de 69,83 % para o disco imerso em acetona num banho com ultrassom. Na Figura 36 estão os espectros dos ensaios que passaram por estes processos de polimento e limpeza superficial.

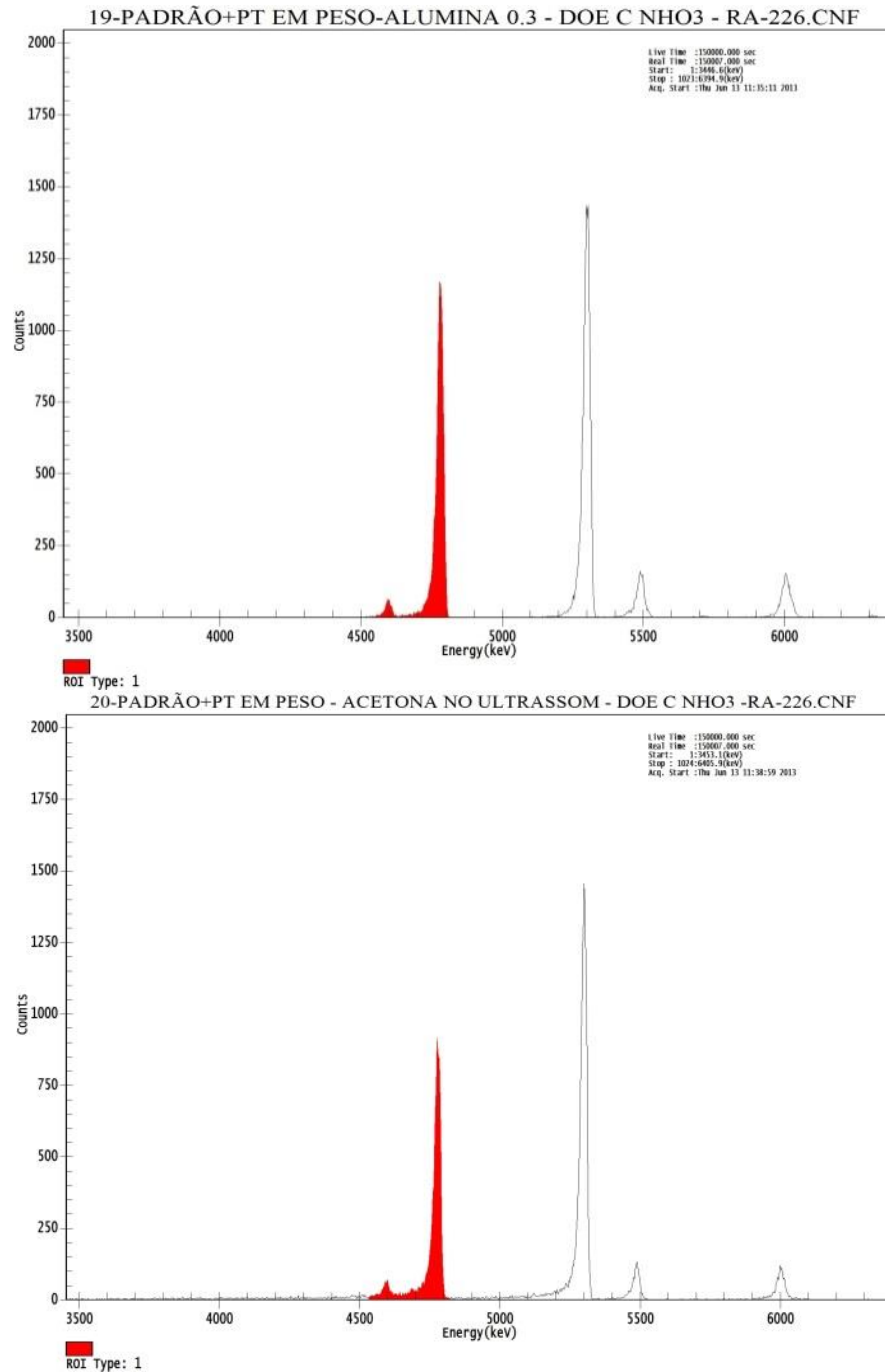


Figura 36 – Espectros obtidos a partir do método DOE²⁰ com técnicas de polimento e limpeza superficial.

Fonte: Bergamini, G.

Para os ensaios seguintes se optou pela troca do padrão de ²²⁶Ra utilizado até este ensaio por um padrão de menor atividade, aumentando-se o volume necessário para se obter a mesma atividade e, desta maneira, aumentando-se a precisão na determinação da atividade de ²²⁶Ra. Com o novo padrão foi realizado polimento com suspensão sílica coloidal. O espectro apresentou alta resolução e um rendimento de recuperação de 97,23 %. A Figura 37 apresenta o espectro do ensaio que passou por este polimento.

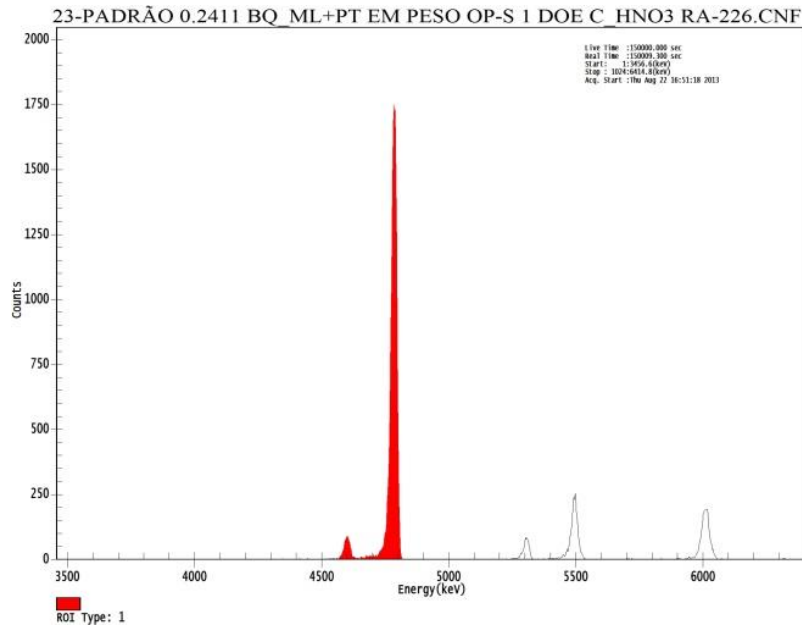


Figura 37 – Espectro obtido a partir do método DOE²⁰ com novo padrão e polimento com suspensão sílica coloidal.

Fonte: Bergamini, G.

No último ensaio foi realizada apenas a limpeza superficial do disco padrão por meio de sua imersão em água fervente. A resolução do espectro ficou próxima à obtida pelo disco polido com suspensão sílica coloidal, porém o rendimento de recuperação do rádio foi menor, de 88,46 %. A Figura 38 mostra o espectro obtido a partir do método DOE²⁰ utilizando limpeza do disco em água fervente.

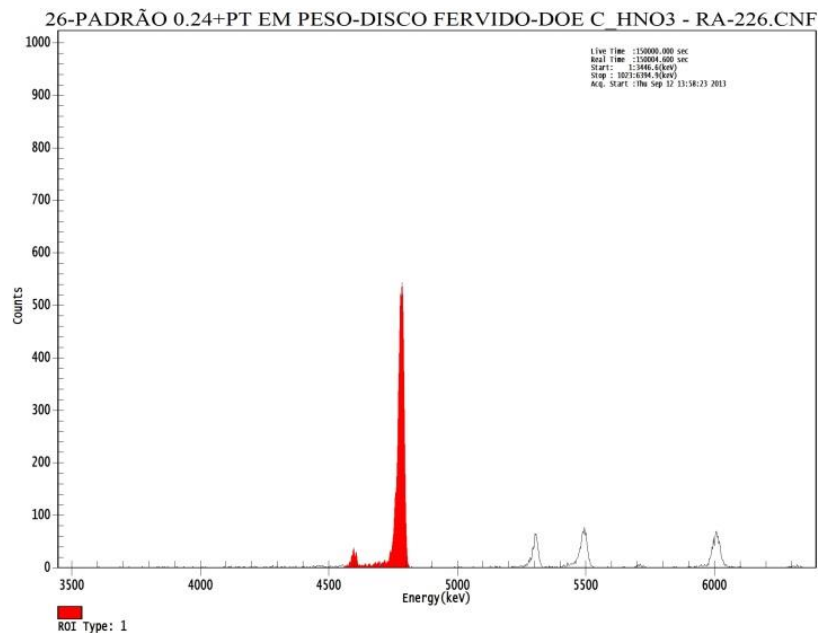


Figura 38 – Espectro obtido a partir do método DOE²⁰ com o disco em água fervente.

Fonte: Bergamini, G.

Os rendimentos de recuperação obtidos foram altos, de 69,83 % a 97,23 %, conforme mostrado na Figura 39.

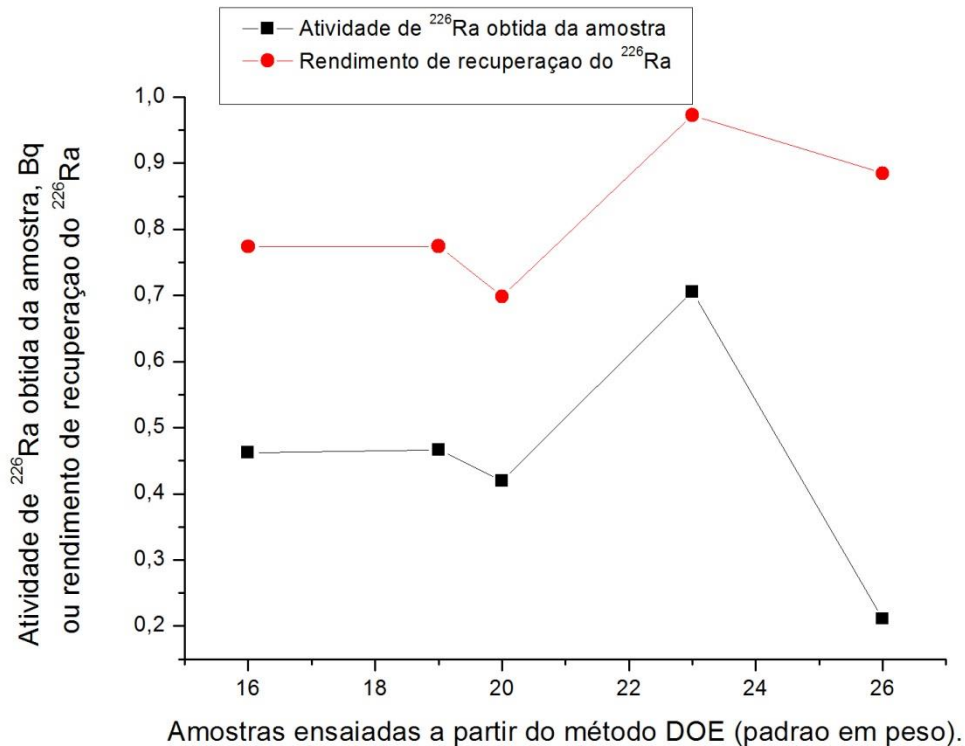


Figura 39 – Rendimentos de recuperação do ²²⁶Ra obtidos a partir do método DOE²⁰ com soluções padrão em peso e técnicas de polimento diversas.

Fonte: Bergamini, G.

O ensaio que apresentou melhor resultado foi o realizado com suspensão sílica coloidal, que após a contagem no espectrômetro alfa apresentou um espectro com melhor resolução e alto rendimento de recuperação do padrão de rádio utilizado.

A segunda etapa realizada a partir do método DOE²⁰ foi a adição do traçador ²²⁴Ra (²³²U/ ²²⁴Ra) ao padrão de ²²⁶Ra para se obter o rendimento químico da análise radiométrica, com a utilização do traçador e do processo de separação radioquímica. Após o procedimento de separação do rádio por meio da coluna de troca catiônica e de eletrodeposição, a fonte depositada no suporte de aço inoxidável foi colocada para contagem no espectrômetro alfa. O espectro desta eletrodeposição se apresentou apenas mediano, com a presença de interferentes em várias faixas de energia do espectro, inclusive na região de energia do ²²⁶Ra, e o rendimento de recuperação, aplicando-se as equações utilizadas pelo método DOE,²⁰ devido a estes interferentes foi de 136 %, conforme pode ser observado na Figura 40. Uma das hipóteses para este fato seria algum erro de procedimento durante o processo de preparação da coluna de troca catiônica para a eliminação dos interferentes, ou seja, a resina pode não ter

seu conteúdo regenerado adequadamente, de modo a eliminar o Ra retido em análises anteriores.

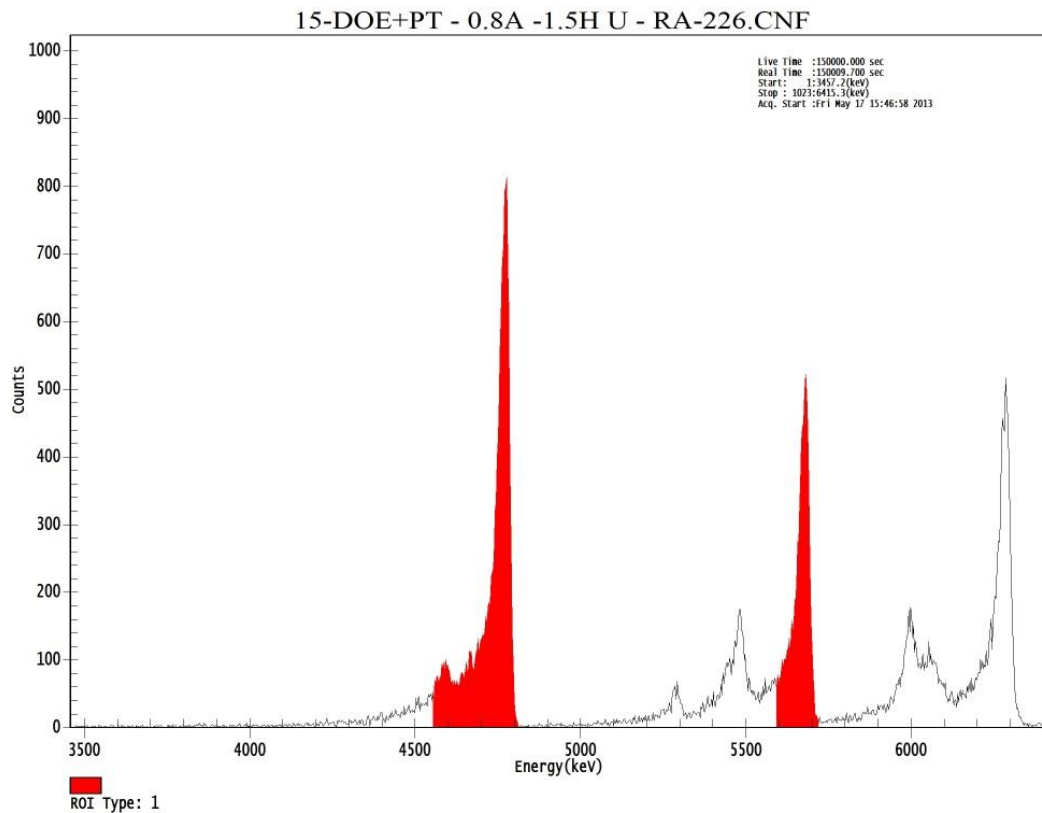


Figura 40 – Espectro obtido a partir do método DOE²⁰ com os picos do ²²⁶Ra e ²²⁴Ra.
Fonte: Bergamini, G.

Para a aplicação deste método, duas alíquotas de cada amostra devem ser usadas. A primeira amostra deve ter o traçador ²²⁴Ra adicionado e a segunda amostra deve ser analisada sem o traçador, para determinar se há algum ²²⁴Ra na amostra. A atividade do traçador ²²⁴Ra na amostra é calculada pela diferença das contagens líquidas entre a quantidade de traçador ²²⁴Ra adicionada na amostra e a quantidade de ²²⁴Ra natural presente na amostra.

4.2.3 Método Crespo

Inicialmente as análises foram realizadas a partir do método de Crespo²¹ mesclando-se a ele o processo radioquímico do método DOE,²⁰ com as devidas alterações. Foi observado que o ²²⁹Th ficou retido na coluna de troca catiônica, uma vez que na realização do ensaio de branco (somente com o traçador) não havia vestígios de ²²⁹Th no espectro obtido, na energia de 4,84 MeV (58 %), conforme mostrado na Figura 41.

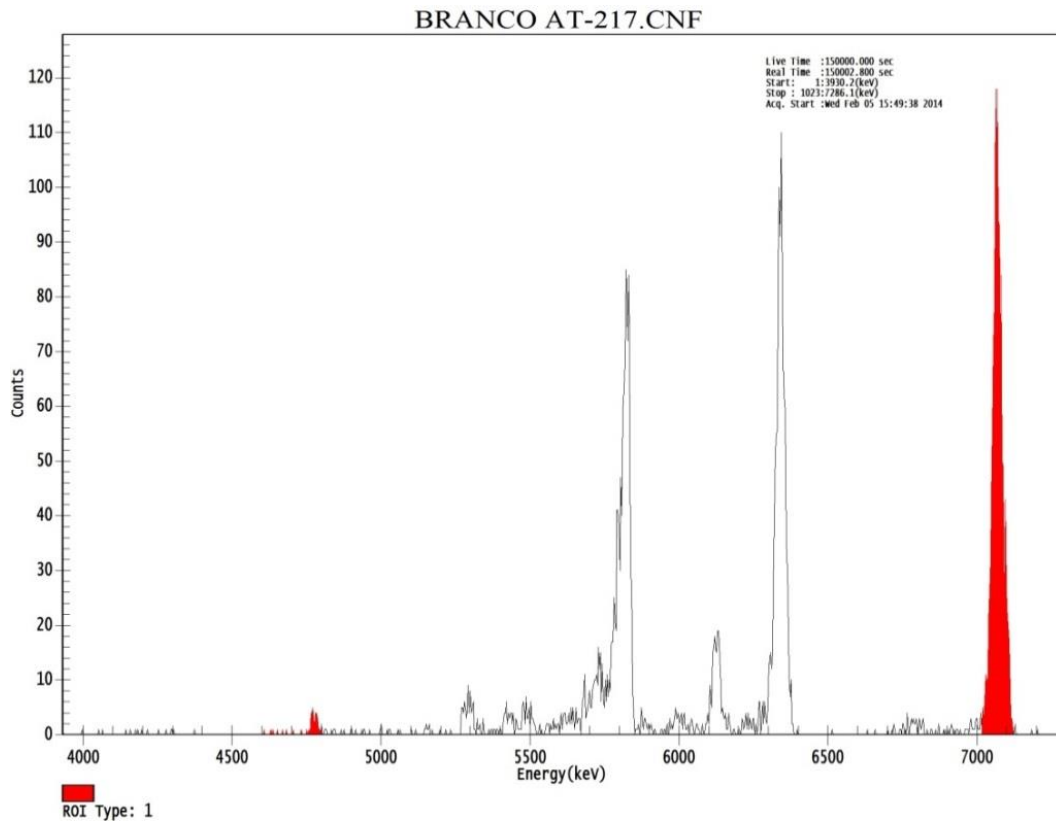


Figura 41 – Branco para o método de Crespo²¹ adaptado, onde se pode observar que não há vestígios de ²²⁹Th, emitindo energia em 4,84 MeV.

Fonte: Bergamini, G.

A análise do branco sugere que a etapa realizada no processo radioquímico por Crespo,²¹ onde a amostra é passada pela coluna de troca aniônica em 8 M de HNO₃, utilizada para a retenção do tório não se faz necessária, como demonstrado pelo espectro obtido, onde não se observa elemento interferente ²²⁹Th.

Nos ensaios em que se utilizou o padrão de ²²⁶Ra para que se pudesse determinar o rendimento químico do ²²⁵Ra e, conseqüentemente, a determinação do ²²⁶Ra em uma amostra de água potável, os espectros obtidos apresentaram altas resoluções, conforme Figura 42, onde podemos observar o pico do ²¹⁷At, na energia de 7,07 MeV, contado dois meses após a separação Th/Ra/Ac.

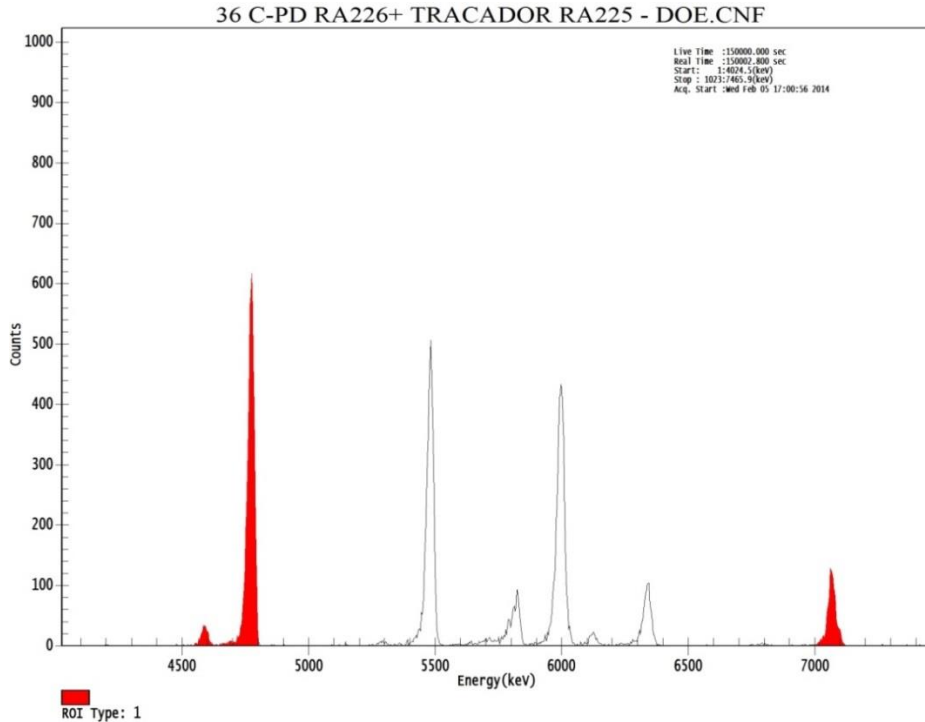


Figura 42 – Espectro obtido pelo método Crespo²¹ adaptado, onde se observa o pico do ²¹⁷At, na energia de 7,07 MeV, contado dois meses após a separação Th/Ra/Ac.
Fonte: Bergamini, G.

Os rendimentos de recuperação do ²²⁶Ra podem ser considerados de médios a alto, variando de 64,43 % a 81,66 %. O rendimento não foi melhor provavelmente devido à separação menos eficiente do ²²⁵Ra/²²⁵Ac, aumentando a contagem do ²¹⁷At, e influenciando desta maneira o cálculo do rendimento químico.

Observou-se também que, pelo método de Crespo,²¹ ao se passar a amostra pela coluna aniônica para reter o tório, se inicia o processo de decaimento do ²²⁵Ra e, conseqüentemente, do ²²⁵Ac. Este procedimento poderia ser alterado, iniciando-se pela retenção do ²²⁵Ac presente na solução padrão de ²²⁹Th, e em uma etapa posterior realizar a retenção do tório, retardando-se o processo de decaimento do ²²⁵Ra, pois este só iniciará seu decaimento após a separação do pai ²²⁹Th, aperfeiçoando-se a etapa de separação ²²⁵Ra/²²⁵Ac.

Na segunda etapa dos ensaios, foi feita a retenção do ²²⁵Ac presente na solução padrão de ²²⁹Th antes de realizar a separação ²²⁹Th/²²⁵Ra. Para isso, o método da Eichrom²⁷ de retenção do ²²⁵Ac, com a utilização da coluna com resina Ln[®], foi acrescentado ao início do método de Crespo²¹ adaptado, para que o actínio fosse retido na coluna, mas não o rádio.

O espectro desta eletrodeposição apresentou baixa resolução, com a presença de interferentes em várias faixas de energia do espectro, inclusive na região de energia do ²²⁶Ra, conforme observado na Figura 43, e o rendimento de recuperação apresentou um baixo

resultado de 7,1 %. Provavelmente a coluna de troca catiônica não foi capaz de reter os interferentes, pois foi pré-tratada com meio nítrico fracamente ácido, apesar de ser percolada com ácido clorídrico em molaridades crescentes, com posterior retorno ao meio nítrico na etapa de eletrodeposição, prejudicando a resolução espectral. Também a provável presença de resíduos orgânicos foi responsável pelo baixo rendimento de recuperação.

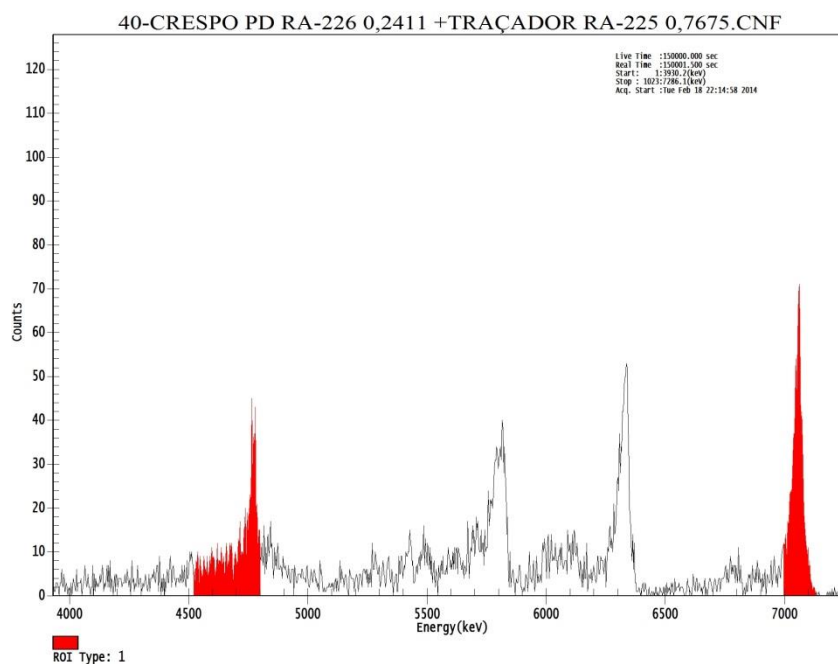


Figura 43 – Espectros do ^{226}Ra e do ^{217}At obtidos a partir do método Crespo²¹ adaptado, com inclusão do processo de retenção do ^{225}Ac do método da Eichrom²⁷.

Fonte: Bergamini, G.

Para os ensaios seguintes foi feita a adaptação do método de Maxwell et al.²⁸ ao método da Eichrom²⁷; no método de Maxwell et al.,²⁸ a retenção do ^{225}Ac foi feita utilizando-se meio clorídrico fracamente ácido ao invés de meio nítrico fracamente ácido; a coluna com resina Ln[®] e a coluna de troca catiônica foram pré-tratadas em meio clorídrico, sendo a coluna de troca catiônica pré-tratada como nos processos anteriores, de modo a torná-la novamente efetiva na retenção dos interferentes.

A adequação do pH do efluente da coluna com resina Ln[®], para próximo de 1, antes da passagem pela coluna de troca catiônica, também pode ter sido relevante para o processo de separação radioquímica.

Também se procurou uma redução do tempo dispendido para a execução do método, que estava levando mais de 9 h para ser finalizado. Para isso, experimentou-se a redução das quantidades das soluções ácidas utilizadas na purificação radioquímica do rádio, sem prejuízo para o processo, reduzindo-se assim o tempo de secagem e, conseqüentemente, o tempo total

para a execução do método, que passou a ser próximo de 8h.

A etapa de lavagem da coluna de troca catiônica com 12,5 mL de 6 M HCl foi alterada. Pelo método desenvolvido por Crespo,²¹ quando a solução contendo rádio é purificada pela coluna de troca catiônica, o actínio e o bário devem ser eluídos com a solução de 2,5 M HCl, e qualquer actínio remanescente deve ser eliminado com os primeiros mililitros de 6 M HCl. Como neste trabalho a eliminação do actínio é realizada pela coluna com resina Ln[®], optou-se por aumentar para 80 mL de 6 M HCl, a quantidade para a eluição do rádio.

A etapa de remoção de resíduos orgânicos também foi alterada. Após a análise dos resultados de alguns ensaios, foi observado que o processo utilizado para a remoção de resíduos orgânicos não estava sendo eficaz. A matéria orgânica interfere no processo de eletrodeposição do rádio, sendo necessário que sua remoção seja efetiva. Para melhorar a remoção de resíduos orgânicos, aumentaram-se as quantidades de HNO₃ concentrado, de 2 mL para 4mL, de H₂O₂ de 4 gotas para 2 mL, e foi acrescido ao processo 2 gotas de HClO₄ para o primeiro ataque. Os ataques foram repetidos por mais 3 vezes, porém sem o acréscimo das gotas de HClO₄. Foi necessária a utilização de vidro relógio, pois quando o H₂O₂ é adicionado, a solução sofre efervescência, podendo ocorrer perda do analito. Após a efervescência, o vidro relógio foi lavado com água deionizada para recuperação de qualquer analito presente no evaporado.

Foram realizados ensaios com a solução padrão de ²²⁶Ra e com amostras do PNI.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos com os ensaios realizados com a solução padrão de ²²⁶Ra.

Tabela 4 – Resultados obtidos para determinação de atividade do ²²⁶Ra, com utilização de solução padrão certificada

Amostra N°	Rendimento de recuperação (%)	Atividade adicionada (Bq)	Atividade recuperada (Bq)
1	99,96	0,2344	0,2343
2	97,20	0,2394	0,2327
3	74,70	0,2383	0,1780
Média	90,62		0,2150
DP	13,86		0,0320
DPR(%)	15,29		14,88

Fonte: Bergamini, G.

A atividade média de ^{226}Ra encontrada, como apresentado na Tabela 4, indica um alto rendimento de recuperação médio, confirmando que a alta eficiência de eletrodeposição do Ra e do Ac. No entanto, a eletrodeposição deve ser realizada rapidamente (ou seja, no mesmo dia) para minimizar o efeito de qualquer diferença de eficiência de deposição entre eles.

O resultado obtido na amostra 3 foi ligeiramente abaixo dos demais, provavelmente devido à presença de resíduo orgânico, que prejudica a eletrodeposição do rádio.

A Figura 44 mostra um dos espectros das amostras ensaiadas com padrão certificado; o disco de aço inoxidável foi contado imediatamente após a eletrodeposição.

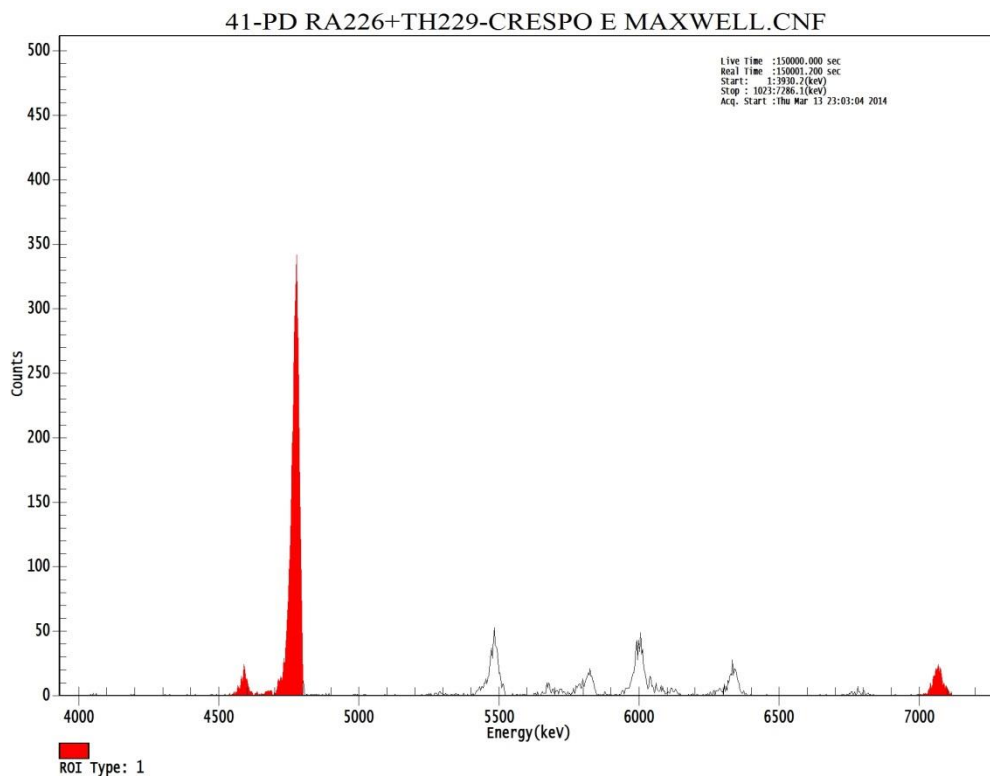


Figura 44 – Espectro de uma das amostras ensaiadas com padrão certificado, contada imediatamente após eletrodeposição.

Fonte: Bergamini, G.

Todos os espectros de ^{226}Ra nos ensaios com padrão certificado apresentaram altas resoluções, variando de 24 keV FWHM a 28 keV FWHM. A contagem de ^{226}Ra foi medida diretamente a partir dos picos em 4,60 e 4,78 MeV. A recuperação química de ^{225}Ra foi determinada a partir do pico de ^{217}At (7,07 MeV).

As amostras de água do PNI apresentaram pouco volume, sendo insuficientes para a realização de no mínimo três ensaios por amostra, porém os resultados dos ensaios realizados se apresentaram dentro dos limites determinados pelos certificados destas amostras. Os

resultados obtidos pelo método desenvolvido foram então comparados com os métodos utilizados atualmente, que são a co-precipitação do Ra com sulfato de bário (BaSO_4) seguido da filtração dos precipitados e contagem alfa do ^{222}Rn em contadores proporcionais de fluxo gasoso de ultra baixo ruído de fundo, e a micro precipitação com Ba, Na_2SO_4 e ácido acético em filtro de polipropileno, com determinação do rendimento químico pela quantificação do ^{133}Ba por espectrometria gama e determinação do ^{226}Ra por espectrometria alfa.

A Tabela 5 compara os resultados obtidos para a determinação da concentração de atividade de ^{226}Ra em amostras de água do PNI, a partir dos métodos utilizados atualmente e do método desenvolvido neste trabalho.

Tabela 5 – Resultados obtidos para a determinação da concentração de atividade de ^{226}Ra em amostras do PNI

Amostra N°	Métodos utilizados atualmente ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)	Método desenvolvido neste trabalho ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	0,475 ± 0,010	0,495 ± 0,014
2	1,462 ± 0,030	1,353 ± 0,013
3	1,020 ± 0,060	1,090 ± 0,013
4	1,267 ± 0,071	1,190 ± 0,018
5	0,714 ± 0,024	0,825 ± 0,014

Fonte: Bergamini, G.

A determinação dos componentes de incerteza de atividade de um método na espectrometria alfa é um procedimento complexo e demorado, porém foi observado experimentalmente que, a partir de outros métodos já utilizados para a determinação de radionuclídeos por espectrometria alfa, o maior contribuinte para os cálculos dos componentes de incerteza é erro percentual da área de pico deste radionuclídeo. Baseado nisso, os dados para os cálculos estimados de incertezas deste trabalho foram obtidos dos certificados de análises emitidos pelo sistema de espectroscopia Genie-2000/Alpha Analyst, da Canberra.

Os resultados obtidos indicam que o método desenvolvido pode ser aplicado visando o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu limite de radioatividade, em termos de ^{226}Ra , de acordo com a portaria do Ministério da Saúde.

Os métodos empregados para a determinação de ^{226}Ra em amostras de água do PNI podem ser comparados pela aplicação de um teste t pareado. Este teste mostra com uma

probabilidade estatística de aproximadamente 96 % de que ambos os métodos usados conduzem aos mesmos resultados, uma vez que o critério t de Student 0,946 é consideravelmente menor do que o valor crítico 2,13. O gráfico de dispersão do conjunto de dados referentes à concentração de atividade de ^{226}Ra nas amostras de água do PNI, mostrado na Figura 45, exibe uma regressão linear com boa correlação entre os resultados obtidos pelos métodos utilizados atualmente e o método desenvolvido neste trabalho.

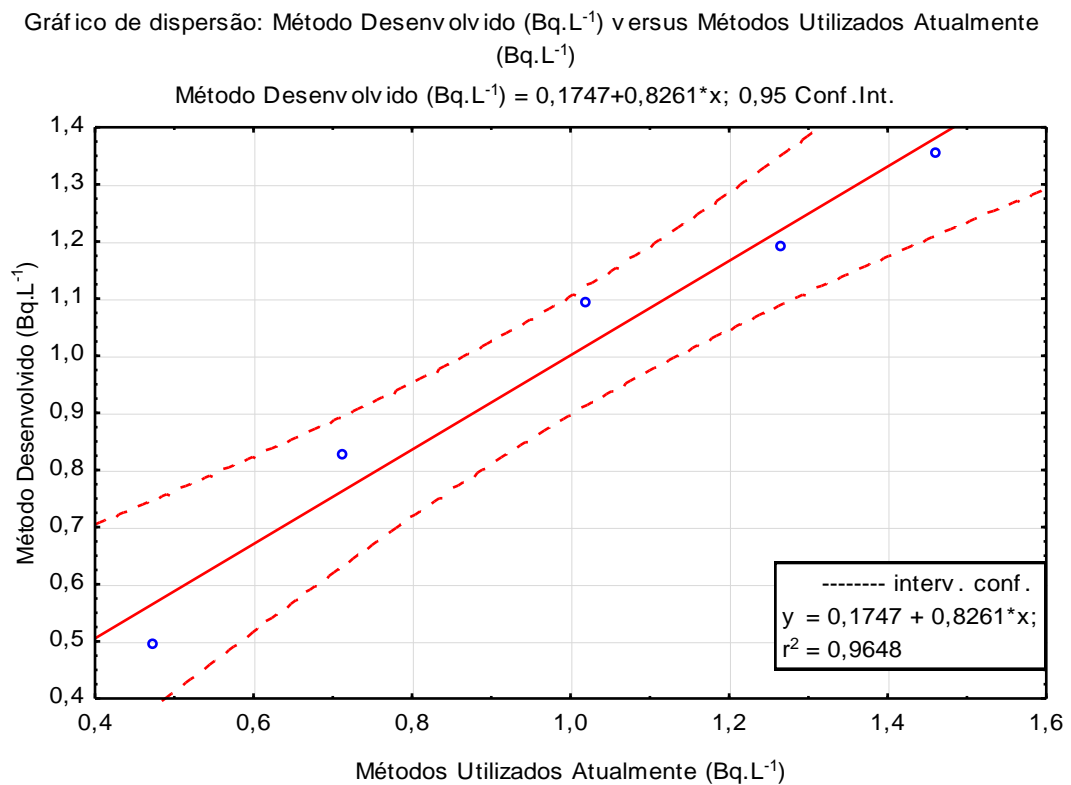


Figura 45 – Gráfico de dispersão do conjunto de dados da concentração de atividade para as amostras de água do PNI, comparando os resultados obtidos pelos métodos utilizados atualmente e pelo método desenvolvido.

Fonte: Bergamini, G.

A Figura 46 mostra um dos espectros das amostras de água do PNI; o disco de aço inoxidável foi contado imediatamente após a eletrodeposição.

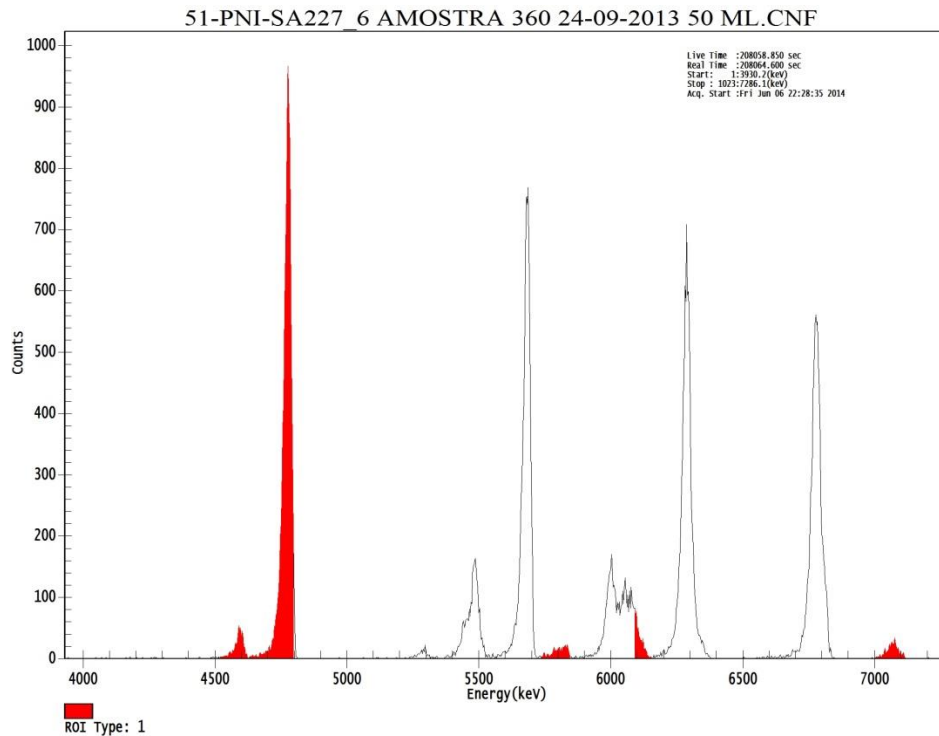


Figura 46 – Espectro da amostra de água do PNI n° 360, apresentando resolução de 28 keV FWHM, e rendimento de recuperação de 92,06 %.

Fonte: Bergamini, G.

Todos os espectros de ^{226}Ra nos ensaios com amostras de água do PNI apresentaram altas resoluções, variando de 24 keV FWHM a 29 keV FWHM.

Os resultados indicaram que a purificação do Ra foi eficaz, com o uso de resina Ln[®] para a retenção do actínio presente no traçador $^{229}\text{Th}(^{225}\text{Ra})$, e o uso de resina de troca catiônica para a retenção e posterior lavagem de interferentes como magnésio, cálcio, bário, urânio e tório, como pode ser observado pelas altas resoluções dos espectros obtidos na Figura 46.

Resinas Ln[®] virgens foram usadas para cada análise, para minimizar qualquer chance de contaminação cruzada nas amostras.

Poucas etapas de procedimentos radioquímicos foram realizadas nesse estudo, se comparado a trabalhos de outros autores, que realizam uma sequência muito maior de procedimentos para a separação química do ^{226}Ra , antes da preparação da fonte radioativa para contagem por espectrometria alfa.

O tempo necessário para a realização deste método foi cerca de 4 dias, o que representa uma redução significativa, se comparado a outros métodos.

5 CONCLUSÃO

Um aspecto importante na realização deste estudo esteve relacionado à importância do processo de polimento do disco de aço inoxidável, de modo a se obter a melhor condição para a deposição da fonte radioativa, sendo para isso realizado vários ensaios com este objetivo.

Os primeiros ensaios realizados pelo método de Roman²⁹ se demonstraram ineficazes, com baixo rendimento de recuperação da atividade dos padrões utilizados. Neste método não foi feita a purificação radioquímica da amostra para a remoção dos interferentes que podem influenciar na determinação do ^{226}Ra , com emissão de partículas alfa na mesma região de energia do analito, levando a resultados não confiáveis. Também não foi utilizado traçador para a determinação do rendimento químico do processo. Um aspecto positivo deste método foi a utilização do ácido nítrico no eletrólito, que não ataca o disco de aço inoxidável, ao contrário do ácido clorídrico, utilizado em outros métodos.

O método DOE²⁰ inclui nos seus procedimentos a etapa de separação radioquímica nas amostras para a remoção de possíveis interferentes. O método ensaiado indicou a presença de interferentes e o rendimento de recuperação de rádio não apresentou um bom resultado, devido à presença desses interferentes; a resolução espectral foi mediana, além disso, seu traçador, sendo um radionuclídeo natural, obriga a realização de dois procedimentos utilizando-se duas alíquotas de amostra por determinação, uma com o traçador ^{224}Ra e outra sem o traçador, para a determinação do ^{224}Ra presente na amostra, e assim se obter o rendimento químico correto para a quantificação do ^{226}Ra . Isto torna o procedimento complexo, pois demanda dois processos realizados de maneira idêntica para a validação dos resultados.

O método de Crespo²¹ foi sendo sucessivamente modificado e complementado, inclusive com processos do método da Eichrom²⁷ e de Maxwell et al.,²⁸ até o desenvolvimento de um novo método.

O método desenvolvido permitiu a preparação de fontes radioativas de alta resolução para a determinação de ^{226}Ra em amostras de água potável por espectrometria alfa, e simultaneamente, minimizou o número de operações químicas e o tempo de operação. O método permitiu a separação do ^{226}Ra com altos rendimentos de recuperação e remoção efetiva de interferentes. O uso de ^{225}Ra como traçador permitiu uma acurácia na medição do rendimento químico, pela contagem do ^{217}At . Este método possibilitou uma significativa redução do tempo necessário para a determinação de ^{226}Ra nas amostras de água potável, em

torno de 4 dias, em comparação com outros métodos, que podem chegar a 20 ou 38 dias para se quantificar este radionuclídeo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O limite de detecção, limite de decisão, o limite de determinação ou limite de quantificação, que em espectrometria alfa é descrito como atividade mínima detectável (MDA), e a quantificação da incerteza são parâmetros necessários para a avaliação do desempenho e garantia da qualidade das análises do método desenvolvido que, mesmo com os resultados obtidos, precisam ser determinados formalmente.

A análise de determinadas fontes de água potável de Poços de Caldas, no estado de Minas Gerais, e de Águas da Prata, no estado de São Paulo, para comparação dos resultados obtidos pelo método desenvolvido com os resultados obtidos por outros trabalhos que utilizaram metodologias diferentes.

REFERÊNCIAS

- 1 CHOPPIN, G. R.; LILJENZIN, J. O.; RYDBERG, J. **Radiochemistry and nuclear chemistry**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.

- 2 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **IAEA/AQ/19: Analytical methodology for the determination of radium isotopes in environmental samples**. Vienna, 2010. Disponível em:
<http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/IAEA-AQ-19_web.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

- 3 OLIVEIRA, J. **Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata**. 1993. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) - IPEN/CNEN/SP. São Paulo, 1993. Disponível em:
<http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Joselene%20de%20Oliveira_M.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

- 4 MINAS GERAIS. Secretaria de Estado da Saúde. **Projeto planalto Poços de Caldas. Pesquisa de câncer e radiação natural: Minas Gerais-Brasil: 2004 a 2009**. Belo Horizonte, 2009. Disponível em:
<http://www.cnen.gov.br/lapoc/Projeto_pocos_de_caldas.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

- 5 BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Brasília, 2011. Disponível em:
<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em: 20 abr. 2014.

- 6 KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. 2. Ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1989.

- 7 TADDEI, M. H. T. Um método sequencial e rápido para baixos níveis de Ra-226, Ra-228, Pb-210 e Po-210 em efluentes de mina e usina de beneficiamento de urânio. In: IV CONGRESSO INTERNACIONAL DE RADIOPROTEÇÃO INDUSTRIAL/ I CONGRESSO BRASILEIRO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA (RADIO 2005), Rio de Janeiro, 2005.

- 8 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **IAEA-TECDOC-301: The behavior of radium in waterways and aquifers**. Vienna, 1984. Disponível em:
<http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_301_web.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

- 9 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D-3648-95: Standard practice for the measurement of radioactivity**. USA: ASTM, 2004. Disponível em:
<<http://www.astm.org/Standards/D3648.htm>> Acesso em: 20 abr. 2014.

- 10 JANKOVIC, M. M. et al. Natural radionuclides in drinking waters in Serbia. **Applied Radiation and Isotopes**, v.70, p. 2703-2710, 2012.

11 SZABO, Z. et al. Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. **Applied Geochemistry**, v.27, p.729-752, 2012.

12 CANBERRA, INC. **Spectrum analysis**. USA, 2010. Disponível em:
<<http://www.canberra.com/literature/fundamental-principles/pdf/Spectrum-Analysis.pdf>>
Acesso em: 20 abr. 2014.

13 CANBERRA, INC. **Select the best charged particle detector for your application**. USA, 2013. Disponível em:
<http://www.canberra.com/literature/fundamental-principles/pdf/Charged-Particle-Detector-Introduction_C40424.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

14 CANBERRA, INC. **Basic counting systems**. USA, 2010. Disponível em:
<<http://www.canberra.com/literature/fundamental-principles/pdf/Basic-Counting-System.pdf>>
Acesso em: 20 abr. 2014.

15 CANBERRA, INC. **Genie 2000 operations manual ver.3.3**. USA: Canberra, Inc., 2012.

16 CANBERRA, INC. **Genie 2000 spectroscopy software ver.3.3/Alpha analyst ver. 2.0**. USA: Canberra Inc., 2013.

17 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Tutorial 2.2 – Carriers, tracers, and yield calculations**. Disponível em:
<http://www.epa.gov/safewater/radionuclides/training/transcripts/tutorial_2.2.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

18 FRIEDLANDER, G. et al. **Nuclear and radiochemistry**. 3. ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 1981.

19 NUCLEONICA GmbH. **Karlsruhe nuclide chart**. 1997. Disponível em:
<[http://www.nucleonica.net/wiki/index.php?title=Help:Karlsruhe_Nuclide_Chart_Online_\(KNCO\)](http://www.nucleonica.net/wiki/index.php?title=Help:Karlsruhe_Nuclide_Chart_Online_(KNCO))> Acesso em: 20 abr. 2014.

20 UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **DOE RP450: Determination of Radium-226 in aqueous samples**. USA, 1997. Disponível em:
<<http://www.caslab.com/Test-Methods-Search/PDF/DOE-Method-RP450.pdf>> Acesso em: 20 abr. 2014.

21 CRESPO, M. T. On the determination of ^{226}Ra in environmental and geological samples by α -spectrometry using ^{225}Ra as yield tracer. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 53, p. 109-114, 2000.

22 JIA, G. et al. Determination of radium isotopes in mineral and environmental water samples by alpha-spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 267 n. 3, p. 505-514, 2006.

23 HANCOCK, G. J.; MARTIN, P. Determination of Ra in environmental samples by α -particle spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 42 n. 1, p. 63-69, 1991.

- 24 VOLPE, A. M.; OLIVARES, J. A.; MURRELL, M. T. Determination of radium isotope ratios and abundances in geologic samples by thermal ionization mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 913-916, 1991.
- 25 FOSTER, D. A.; STAUBWASSER, M.; HENDERSON, G. M. ^{226}Ra and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multicollector ICP mass spectrometry. **Marine Chemistry**, v. 87, p. 59-71, 2004.
- 26 LEHTO J.; HOU X. **Chemistry and analysis of radionuclides**: Laboratory techniques and methodology. Weinheim: Wiley-VCH, p.121, 2011.
- 27 EICHROM TECHNOLOGIES, INC. **RAW03**: radium in water, analytical procedures. 2005. Disponível em:
<<http://www.eichrom.com/eichrom/radiochem/methods/eichrom/>> Acesso em: 20 abr. 2014.
- 28 MAXWEL, S. R.; CULLIGAN, B. K. Rapid determination of ^{226}Ra in environmental samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 293, p. 149-156, 2012.
- 29 ROMAN, D. Electrodeposition of radium on stainless steel from aqueous solutions. **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v. 35, n. 10, p. 990-992, 1984.
- 30 SHORT, S. A. Measurement of all radium isotopes at environmental levels on a single electrodeposited source. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 17, p. 540-544, 1986.
- 31 WHITEHEAD, N. E. et al. Factors affecting the electrodeposition of ^{226}Ra . **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 160, n. 2, p. 477-485, 1992.
- 32 ORLANDINI, K. A.; GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. An improved technique for the rapid assay of radium isotopes in water. **Radiochimica Acta**, v. 55, p. 205-207, 1991.
- 33 ALVARADO, J. S.; ORLANDINI, K. A.; ERICKSON, M. D. Rapid determination of radium isotopes by alpha spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.194, n. 1, p. 163-172, 1995.
- 34 HAMILTON, T. F.; MCRAE, V. M.; SMITH J. D. Radium isotope determination by alpha-spectrometry after electrodeposition from solution with added platinum. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 177, n. 2, p. 365-371, 1994.
- 35 HANCOCK, G. J.; MARTIN, P. **Research Report 7**: Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry. Canberra: Australian government publishing service, p. 28, 1992. Disponível em:
< <http://www.environment.gov.au/system/files/resources/99885fb1-45ff-42be-8a65-d20ac6d686b6/files/rr7.pdf>> Acesso em: 20 abr. 2014.
- 36 CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination – application to radiochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 40, p. 586-593, 1968.
- 37 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, **ISO 11929**: Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the

confidence interval) for measurements of ionizing radiation -- Fundamentals and application. 2010. Disponível em:
<http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=43810
> Acesso em: 20 abr. 2014.

38 EURACHEM/CITAC. **Quantifying uncertainty in analytical measurement**. 3.ed. 2012. Disponível em:
<http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

39 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **IAEA-TECDOC-1401: Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements**. Vienna, 2004. Disponível em:
<http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1401_web.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

40 KANISCH, G. **IAEA-TECDOC-1401: Alpha-spectrometric analysis of environmental samples**. Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements. Vienna, p. 127-139, 2004. Disponível em:
<http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1401_web.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

41 SPASOVA, Y. et al. Uncertainty budget for ^{226}Ra activity concentration in water by alpha-spectrometry. **Acta Chimica Slovenica**, v. 54, p. 854-858, 2007.

42 CARBÓ, H. M. **Aços inoxidáveis: Aplicações e especificações**. 2008. Disponível em:
<ftp://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EngMec_NOTURNO/TM343/artigo_acoinox_aplicacao_especificacao.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

43 KURIHARA, O. et al. Emission rates of alpha particles from supports with different surface conditions in direct deposition sources. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 145, n. 1, p. 13-20, 2010.

44 CANBERRA, INC. **Passivated implanted planar silicon (PIPS[®]) detectors**. 2012. Disponível em:
<http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/passivated_pips_C39313a.pdf> Acesso em: 20 abr. 2014.

45 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **A240/A240M-13a: Standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications**. USA: ASTM, 2013. Disponível em:
< <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/A240A240M-13A.htm>> Acesso em: 20 abr. 2014.