

II ENCONTRO NACIONAL SOBRE CONTAMINANTES INORGÂNICOS

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE TÓRIO-232 E RÁDIO-228 EM ALIMENTOS

AUTOR: CLAUDIA DE VILHENA SCHAYER SABINO, NEDER MANSUR E SONIA MARIA SEPÚLVEDA KASTNER

INSTITUIÇÃO: COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR - CDTN

ENDEREÇO: CIDADE UNIVERSITÁRIA - PAMPULHA - CAIXA POSTAL 1941
BELO HORIZONTE - MG - CEP. 30.161

TEXTO:

1. INTRODUÇÃO

O tório-232 é precursor de uma cadeia radioativa natural (4n) que decai até o chumbo-208. Um dos produtos de decaimento de maior toxidez é o rádio-228. Este está sempre presente nos solos onde há tório, devido ao equilíbrio secular, que é a tendência da atividade a se igualar, entre o precursor e produtos de decaimento.

O tório é relativamente inerte, sendo de baixa toxidez, entretanto, uma vez depositado no organismo vivo, aí permanece por longo período de tempo.

O risco conseqüente de ingestão, inalação ou absorção através da pele se deve à radioatividade. Assim, os efeitos biológicos, tanto do tório quanto dos produtos de decaimento, são os correspondentes a materiais radioativos, como alterações na formação do sangue, nervos e tecidos. Dependendo do grau de contaminação, podem ocorrer danos morfológicos ou funcionais nos pulmões e tecidos ósseos. O rádio também, se ingerido, tende a se localizar nos ossos e pulmões.

É universalmente aceito que a maior fonte de contaminação interna do homem é a dieta alimentar. Assim, os elementos presentes nos solos e nas águas são incorporados à cadeia alimentar podendo atingir os animais e o homem.

O tório é prontamente absorvido pelas raízes das plantas, mas apresenta pouca mobilidade no organismo vegetal, raramente atingindo as folhas. Por outro lado, o rádio por ser alcalino terroso apresenta comportamento semelhante ao cálcio, embora existam diferenças quanto

a solubilidade de sais e estabilidade de complexos. O rádio também penetra na planta através da raiz, mas migra por todo o organismo, podendo ser encontrado em folhas e frutos.

O Brasil possui a terceira reserva mundial de tório. Embora seja encontrado em diversos minerais, as areias monazíticas constituem um de seus principais minérios. Estas areias contêm o mineral monazita, que é essencialmente um fosfato de terras-raras, no qual o tório está presente como elemento acessório. A monazita do litoral brasileiro representa um teor de ThO_2 de aproximadamente 6%.

Depósitos de tório ocorrem em quase todos os estados do Brasil, mas principalmente no Maranhão, Rio Grande do Norte, Alagoas, Bahia, Espírito Santo, Rio de Janeiro e Minas Gerais.

É pois, conveniente a medida da radioatividade e a determinação de tório e rádio-228 em alimentos, produzidos nas proximidades de locais com ocorrência natural de tório.

Neste trabalho, ambos foram analisados em diversos alimentos. O tório foi determinado por ativação neutrônica e o rádio por contagem beta, após separações radioquímicas.

2. PREPARO DAS AMOSTRAS

A primeira etapa é o preparo dos alimentos como são usados na dieta usual. São utilizadas para a análise as partes comestíveis. Muitas vezes é necessário lavar, descascar, picar, triturar ou cozer.

As amostras são então pesadas, visando obter o peso líquido inicial.

O rádio e o tório não são voláteis, o que permite trabalhar com cinzas secas. Estas são obtidas em dois estágios: inicialmente os alimentos são secos em estufa a 125°C e a seguir o material resultante é calcinado em forno mufla até 485°C , visando obter cinzas com baixo teor de carbono.

O processo requer 48 a 72 horas, incluindo ambas as etapas, exceto o leite para o qual são necessárias 125 horas.

Deve ser evitada a ignição das amostras através do aumento gradativo e lento da temperatura. Após a calcinação, as cinzas são pesadas, moídas e homogeneizadas em gral de ágata.

3. DETERMINAÇÃO DE TÓRIO-232

3.1 Análise por Ativação Neutrônica

A técnica de análise por ativação neutrônica é baseada na irradiação das amostras com nêutrons. Neste processo, um isótopo do elemento a ser determinado sofre reação de absorção com nêutrons, transformando-se em um radionuclídeo, que, em geral, emite radiação gama. A amostra é subsequentemente submetida a um detector de radiação, obtendo-se, com uma eletrônica apropriada, o espectro gama característico do radionuclídeo em questão.

A irradiação das amostras é usualmente feita em um reator nuclear de pesquisas. O reator utilizado neste trabalho foi um TRIGA (TRAINING

RESEARCH AND ISOTOPE GENERAL ATOMIC) modelo MARK-I, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-BH). O fluxo médio de nêutrons térmicos no local utilizado para as irradiações das amostras e padrões é $6,6 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A equação que fornece a atividade (A) das amostras após as irradiações é:

$$A = A_{\infty} m (1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{onde} \quad (1)$$

m - massa do elemento na amostra

t - tempo de irradiação

λ - constante de desintegração

A_{∞} - constante de proporcionalidade, que inclui o fluxo de neutrons, a massa atômica, a abundância isotópica do nuclídeo alvo e o número de Avogadro.

Sendo a atividade obtida, proporcional à massa inicial do elemento presente na amostra, o teor pode ser obtido através de comparação desta com a de um padrão irradiado e medido nas mesmas condições.

3.2 Técnica Analítica

Através de reação (n, γ), o tório-232 (abundância isotópica 100% e seção de choque 7,3 barns) produz o tório-233, meia-vida 22,4 minutos. Este, por decaimento β , origina o protoactínio-233, meia-vida 27 dias, cujas principais energias de raio gama são 299,5 (15%); 311,8 (100%); 340,3 (4%); 375,2; 398,2; 415,6keV.

A energia 311,8 keV, por ter maior abundância relativa, é preferencial para a determinação de tório.

Assim, amostras e padrões são pesados em triplicata (0,1g) e irradiados por 4 horas. Este tempo de irradiação é utilizado para obtenção de limite de detecção de 0,1 Bq/grama de cinza, Bq - Becquerel é a unidade de atividade que corresponde a 1 desintegração por segundo. São esperados 15 dias correspondentes ao decaimento de nuclídeos de meia-vida curta (<36 horas). É então levantado o espectro gama de amostras e padrões em detector Ge(Li) acoplado a analisador multicanal e microcomputador para análise de dados.

A área sob o pico de energia 311,8 keV do protoactínio-233 é proporcional à massa de tório inicial nas amostras.

Para determinação do teor é construída uma curva de padrões pelo método dos mínimos quadrados. As contagens das amostras são interpoladas para obtenção das atividades de tório correspondentes.

4. DETERMINAÇÃO DE RÁDIO-228

4.1 Separações Radioquímicas

As separações radioquímicas são bastante semelhantes às químicas sendo a principal diferença a massa a ser separada que é usualmente na faixa de nanograma ou picograma.

Envolve separações químicas, seguidas da medida da atividade da massa separada. Qualquer técnica de separação utilizada em química convencional, pode ser utilizada. As mais frequentes são: precipitação, eletrodeposição, extração por solvente, volatilização e troca iônica. A técnica a ser utilizada em cada caso é função das propriedades

químicas e nucleares do nuclídeo de interesse, da complexidade da matriz e limites de detecção desejados.

Em qualquer caso, um padrão "branco" acompanha todas as etapas de preparação das amostras, visando confirmar a pureza dos reagentes utilizados e a medida do "background" dos equipamentos de medição.

Uma vantagem das separações radioquímicas é a possibilidade de utilização de carreador, ou seja a adição de alguns miligramas de um isótopo não radioativo do elemento em estudo, ou um outro elemento com propriedades químicas semelhantes ao em estudo.

A separação radioquímica é necessária sempre que: se deseja medir a atividade de um emissor beta puro, há interferentes não resolvíveis na energia gama ou o limite de detecção desejado é baixo, não sendo suficiente o obtido por espectrometria gama. Neste trabalho, foi empregada para a determinação de rádio-228 através da medida da atividade beta do actínio-228. Foi utilizado um detector proporcional CAMBERRA - LOW LEVEL com eficiência beta em torno de 30%. É sempre processada uma curva de padrões em paralelo às amostras, visando equalizar o rendimento químico, a auto-absorção e obtenção de curva de padrões.

4.2 Técnica Analítica

O rádio-228, cuja meia-vida é 6,7 anos, emite partículas beta de energia 0,055 MeV, decaindo no actínio-228 que apresenta meia-vida 6,13h e energias beta de 1,1 (53%); 0,45 (13%), 2,18 (10%) MeV, entre outras.

Por apresentar um valor mais elevado de radiação beta, o actínio é preferível para medidas radiométricas.

A técnica analítica utilizada neste trabalho consiste em separações radioquímicas do rádio-228 e do actínio-228, seguidas de contagem beta.

As amostras (cinzas) são pesadas em triplicata (1g) e fluorizadas na presença de ácido nítrico, com adição de carreador de bário. Após diluição, é feita a precipitação do sulfato duplo de rádio e bário, e a complexação do chumbo presente com EDTA. O pH é ajustado a 4,6. Após decantação, centrifugação e lavagem, o precipitado é dissolvido com carbonato de sódio em banho-maria seguido de ácido nítrico. A solução é deixada em repouso por cinco dias, para crescimento do actínio-228.

Este é então extraído com DEPHA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico), 1,5 M em n-heptano.

É feita a reextração com ácido bromídrico 1,5 M, seguida de repurificação com ALIQUAT-336 (solução 30% v/v em benzeno). Após redução do volume, a fase aquosa é transferida para placa apropriada para contagem beta.

Devido à curta meia-vida do actínio, é necessária a correção de decaimento. Para isto cada placa é contada diversas vezes para obtenção da contagem correspondente ao tempo inicial (t_0):

$$C_0 = \frac{\sum_{i=1}^n C_i e^{-\lambda(t_i - t_0)}}{\sum_{i=1}^n e^{-\lambda(t_i - t_0)}} \quad \text{onde} \quad (1)$$

C_0 - contagem inicial
 C_i - contagem no tempo t_i
 λ - constante de desintegração radioativa do actínio-228
 n - número de contagens efetuadas desta mesma placa

Para obtenção da atividade do rádio-228 nas amostras, é construída uma curva de padrões pelo método dos mínimos quadrados (atividade dos padrões versus contagem inicial C_0).

As contagens das amostras são então interpoladas.

5. RESULTADOS E CONCLUSÕES

O CDTN através da Divisão de Engenharia Ambiental executa Programas de Monitoração Ambiental em diversas regiões do Brasil.

Os alimentos coletados são preparados e é feita uma triagem através da medida da atividade alfa e beta total.

Os que apresentam alguma atividade são encaminhados à Divisão de Radioquímica, para a determinação de radionuclídeos específicos, entre os quais figuram o tório-232 e o rádio-228.

A Norma CNEN-NE-301 de julho de 1988 apresenta os Limites de Incorporação Anual por Ingestão, os quais incluem os valores derivados da alimentação e da água. São 3×10^4 Bq para o tório-232 e 9×10^4 Bq para o rádio-228. Não são especificados os Limites Máximos Permitidos em alimentos individuais.

Para o cálculo da probabilidade de contaminação deve ser pesquisada a dieta média anual de cada região.

A Tabela 1 apresenta alguns resultados encontrados na determinação de tório-232 e rádio-228 em amostras de água e alimento.

Estes evidenciam a necessidade da determinação da atividade destes radionuclídeos na água e nos alimentos produzidos em regiões onde há ocorrência natural de tório.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] AUN. P.E.; CASTRO, J.O.N.M. Controle ambiental de instalações nucleares. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1986 (NUCLEBRÁS/CDTN-540).
- [2] KELLER, C. Natural and artificial radioactivity in the environment. In: IAEA International Training Course on Determination of Radionuclides in Food and Environmental Samples, Karlsruhe, 17 oct. 11 nov. 1988. Lectures ... Karlsruhe: Karlsruhe Research Center, 1988. p. 155-179.
- [3] CROUTAMEL, C.E. Applied gamma-ray spectrometry. Oxford Pergamon Press, 1979.

Tabela 1

ATIVIDADES ENCONTRADAS EM ALGUMAS AMOSTRAS ANALISADAS

Matriz	Tório-232 mBq/kg	Rádio-228 Bq/kg
Abacaxi	$0,96 \pm 0,06$	$< 0,08$
Amendoim	$7,8 \pm 0,9$	-
Banana	$0,99 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,09$
Cana de açúcar	$0,63 \pm 0,06$	-
Coco	$0,43 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,08$
Couve	$2,5 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,7$
Feijão	$< 0,8$	$< 0,16$
Leite	18 ± 9	< 1
Mandioca	$2,6 \pm 0,3$	-
Peixe	$0,80 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,05$
	Bq/ℓ	Bq/ℓ
Água	$0,15 \pm 0,08$	$1,4 \pm 0,3$