

II ENCONTRO NACIONAL SOBRE CONTAMINANTES INORGÂNICOS

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS EM BATATA PRODUZIDA
NA REGIÃO URANÍFERA DE POÇOS DE CALDAS

AUTOR: MARIA ÂNGELA MENEZES DE OLIVEIRA MELO, SONIA MARIA SE
PÚLVEDA KASTNER E ANGELA MARIA AMARAL

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

Ao longo da história da ciência da nutrição, cada vez mais é reconhecida a importância em se obter dados qualitativos e quantitativos dos elementos microconstituintes e tóxicos nos alimentos. Assim, métodos de coleta e análise têm sido aperfeiçoados, visando alcançar resultados mais completos. A composição dessas substâncias é influenciada por fatores diversos, sendo os mais significativos a incorporação através do local de desenvolvimento da planta, o seu metabolismo, a alteração da concentração através da absorção de elementos do meio ambiente, a presença de agrotóxicos, adição de nutrientes seja por força de regulamentação ou ação voluntária, acréscimo de aditivos tipo conservantes e corantes, influência da embalagem de acondicionamento, entre outros.

A incorporação proveniente do solo na raiz se dá através das substâncias solúveis em água. A taxa com que a raiz absorve os materiais é determinada pelo comportamento fisiológico da planta e processos no solo. Os íons absorvidos podem ser transferidos, embora com taxas variadas, para os tecidos vasculares e então para as folhas, havendo tendência dos íons se fixarem em diversas partes do vegetal.

Os mecanismos, através dos quais as plantas assimilam os íons necessários para o seu desenvolvimento, são similares àqueles de absorção de materiais tóxicos e radioativos, sejam estes radionuclídeos de ocorrência natural ou artificial.

A principal ocorrência natural de material radioativo é o K-40. As Tabelas 1 e 2 apresentam as séries naturais de decaimento de urânio e do tório. No Brasil há regiões de ocorrências de minérios de

ambos elementos e, conseqüentemente, seus produtos de decaimento. Encontram-se nas areias monazíticas ao longo da costa dos Estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia e na região de centros vulcânicos alcalinos no Estado de Minas Gerais. Neste Estado, o Morro do Ferro, próximo à cidade de Poços de Caldas, é citado como exemplo mundial de elevada radiação natural e destaca-se como um verdadeiro laboratório para estudos de radioecologia.

2. OBJETIVO

Na região de Poços de Caldas há diversas fazendas e sítios, onde há cultivo de frutas, legumes, verduras, tubérculos. Esta produção é consumida pela população local ou comercializada para a vizinhança, não se diluindo no mercado.

Devido à influência do solo na presença de elementos microconstituintes e tóxicos nos alimentos, surgiu o interesse em se verificar qual a participação dos elementos radioativos e estáveis na composição dos produtos de cultivo nesta região de elevada radiação natural. Como ponto de partida deste trabalho, escolheu-se a batata, cuja produção e consumo na região são significativos.

3. PREPARO DE AMOSTRAS

Foram coletados 4kg de batatas produzidas em uma fazenda próxima ao Morro do Ferro e à jazida uranífera de Poços de Caldas.

Os tubérculos foram lavados com água corrente, descascados, picados, pesados e levados a uma estufa a 100°C por 24 horas, para serem desidratados. Após esta secagem, foi efetuada a calcinação em forno a 450°C por 24 horas. A temperatura foi elevada a uma taxa de 50°C por hora. Foram obtidos 20g de cinzas e então mantidos em dessecador.

A determinação de elementos nas cinzas da amostra constitui uma prática eficiente, por tornar possível o tratamento analítico da amostra concentrada em menor massa. Sabendo-se que os elementos de interesse não se volatilizam à temperatura de 450°C, a calcinação não oferece riscos de perdas.

4. TRATAMENTO ANALÍTICO

4.1 Determinação de Urânio

O método utilizado foi o fluorimétrico, adequado para o limite de detecção de 3×10^{-4} Bq/kg, onde Bq (Becquerel) é unidade de atividade que corresponde a uma desintegração por segundo.

O procedimento consiste em fluorizar as cinzas em presença de ácido nítrico e dissolvê-las. O urânio é extraído por solvente orgânico, o acetato de etila. A seguir é feita a pastilha e a fusão com fluoros e carbonatos. A leitura da luz fluorescente emitida pelo urânio é medida através de um fluorímetro. A intensidade dessa luz é comparada com a de padrões para a determinação do teor de urânio original.

4.2 Determinação da Atividade Alfa e Beta Total

Este método é simples e não destrutivo, oferecendo a vantagem de fornecer a medida da atividade total da amostra.

Além do tório e do urânio, os seus produtos de decaimento são emissores beta ou alfa. Os que emitem alfa apresentam mais interesse sob o ponto de vista radiológico, por ser a partícula alfa maior responsável por danos biológicos, em casos de ingestão.

O procedimento consiste em colocar as cinzas em pequenas placas de medição. A amostra é distribuída homogeneamente com densidade superficial menor que $5\text{mg}/\text{cm}^2$ para evitar problemas de auto-absorção. Através de um detector proporcional, é efetuada a contagem simultânea das emissões alfa e beta.

O limite de detecção alcançado foi de $0,6\text{ Bq}/\text{kg}$ para partículas alfa e $1\text{ Bq}/\text{kg}$ para partículas beta.

4.3 Determinação Simultânea de Ra-226, Ra-228 e Pb-210

O Ra-226 (meia-vida de 1620 anos, emissor alfa, da série do urânio) e o Ra-228 (meia-vida de 6,7 anos, emissor beta, da série do tório) são apreciavelmente absorvidos do solo pelas plantas. Por ser o rádio um metal alcalino terroso, tem propriedades químicas e metabolização semelhantes ao cálcio. No homem e nos animais, o rádio se acumula nos ossos com um longo tempo de permanência.

O método utilizado para determinar o rádio nas cinzas de batata é baseado em coprecipitações sucessivas. O rádio presente é coprecipitado com o bário na forma de sulfato. O chumbo eventualmente presente é também arrastado, sendo necessária a purificação, efetuada através da dissolução do precipitado com EDTA, seguida da precipitação seletiva do rádio-bário como sulfato. O complexo chumbo-EDTA é solúvel em meio acético, permanecendo na solução. O sulfato bário/rádio é transferido para placa de contagem e são esperados 3 dias para crescimento dos filhos radioativos. São efetuadas as contagens alfa e beta simultaneamente, em detector proporcional. A partir das contagens de "brancos" e padrões, são calculados os fatores relativos às contagens alfa e beta do Ra-226 e Ra-228, os quais são utilizados em duas equações simultâneas, utilizadas no cálculo das atividades da amostra.

Quanto ao Pb-210, é feita a sua separação química durante o crescimento dos produtos de decaimento dos isótopos de rádio. O chumbo presente na amostra, em solução após a primeira precipitação, é coprecipitado com cálcio na forma de hidróxido. Nesta etapa, são adicionados carreadores de cálcio e bismuto. O precipitado é dissolvido com ácido nítrico e o bismuto é reprecipitado na forma de fosfato. Este é transferido para a placa de contagem, sendo medida a atividade de beta do Bi-210 em um contador proporcional. A contagem é correspondente ao teor inicial de Pb-210.

Os limites de detecção alcançados foram de $0,1\text{ Bq}/\text{kg}$ para o Ra-226 e Ra-228, e $1\text{ Bq}/\text{kg}$ para o Pb-210.

4.4 Determinação de K, K-40 e Th-232

O método aplicado foi a análise por ativação neutrônica, utilizando o reator nuclear de pesquisa TRIGA MARK-I-IPR-R1, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CNEN-BH. Consiste em análise não destrutiva em que a amostra de cinzas de batata e padrões são submetidos a um fluxo de nêutrons térmicos médio no local de irradiação.

ção de $6,6 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, por tempo adequado para a ativação de cada elemento. Após tempo de espera conveniente para o decaimento dos elementos interferentes de meia-vida curta, é efetuada a espectrometria gama sob as mesmas condições de geometria em detector Ge(Li) acoplado a multicanal e microcomputador por eletrônica apropriada. A contagem obtida no pico de energia gama, característico do radionuclídeo de interesse, é proporcional à sua massa.

Para se determinar a concentração do radionuclídeo é construída uma curva de padrões pelo método dos mínimos quadrados (contagem no pico versus concentração). A contagem da amostra é interpolada para se obter a concentração do elemento correspondente.

4.4.1 Determinação de K e K-40

Através da reação (n, γ) o isótopo natural do potássio, K-41 (abundância isotópica de 6,7%, secção de choque de 1,46 barns) produz $^0\text{K-42}$, emissor gama de energia de 1524 keV e meia-vida de 12,36 horas.

Em paralelo à amostra, são irradiados padrões da USGS ("United States Geological Survey") com teores conhecidos de K.

Os espectros gama da amostra e dos padrões são estabelecidos e a intensidade do raio gama de 1524 keV é proporcional ao teor de K-41. O limite de detecção alcançado foi de 0,025 g de potássio por quilo de batata "in natura".

O K-40, isótopo radioativo natural, é calculado através de:

$$A = \frac{m \times \theta \times \lambda \times A_0}{M}, \quad \text{onde}$$

- A - atividade específica
- m - massa do potássio total
- θ - abundância isotópica do K-40
- λ - constante de decaimento do K-40
- A_0 - número de Avogadro
- M - massa molecular do K-40

4.4.2 Determinação de Th-232

Ao submeter a amostra à irradiação, o Th-232 (abundância isotópica 100% e secção de choque de 7,3 barns) através da reação (n, γ) produz o Th-233, meia-vida de 22,4 min. Este, por decaimento β^- origina o Pa-233, meia-vida de 27 dias, cujas principais energias de raios-gama são: 299,5 (15%); 311,8 (100%); 340,3 (4%); 375,2; 398,2; 415,6 keV. Após tempo de espera conveniente, as atividades do tório na amostra e padrões são comparadas no pico de 311,8 keV, ao se estabelecer o espectro gama. O limite de detecção é de 0,001 Bq/kg.

5. CONCLUSÕES

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos neste estudo preliminar a respeito de possível contaminação nos alimentos cultivados em regiões de ocorrência mineral de urânio e tório. Os valores obtidos não são definitivos, porém sugerem uma correlação com o local do plantio. Os estudos continuarão visando a comparação com amostras de batata produzida em regiões sem elevada radiação natural e a determinação de outros radionuclídeos e elementos tóxicos.

Tabela 1

SÉRIE DO URÂNIO⁺

Nuclídeo	Meia-vida	Emissão
U-238	4,5 x 10 ⁹ anos	alfa
Th-234	24 dias	beta
Pa-234	1,2 min	beta
U-234	2,5 x 10 ⁵ anos	alfa
Th-230	8,0 x 10 ⁴ anos	alfa
Ra-226	1,6 x 10 ⁴ anos	alfa
Rn-222	3,8 dias	alfa
Po-218	3 min	alfa
Pb-214	27 min	beta
Bi-214	20 min	beta
Po-214	160 s	alfa
Pb-210	20 anos	beta
Bi-210	5 dias	beta
Po-210	138 dias	alfa
Pb-206	Estável	-

+ Excluídos aqueles que ocorrem com uma frequência menor que 1%.

Tabela 2

SÉRIE DO TÓRIO

Nuclídeo	Meia-vida	Emissão
Th-232	$1,4 \times 10^{10}$ anos	alfa
Ra-228	5,7 anos	beta
Ac-228	6,1 horas	beta
Th-228	1,9 anos	alfa
Ra-224	3,6 dias	alfa
Rn-220	55 s	alfa
Po-216	0,16 s	alfa
Pb-212	10,6 horas	beta
Bi-212	60 min	2/3 beta
		1/3 alfa
Po-212	0,3	alfa
Tl-208	3,1 min	beta
Pb-208	Estável	-

Tabela 3

VALORES OBTIDOS NA BATATA "IN NATURA"

Método	Elemento	(Bq/kg)
Fluorimetria	U total	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$
Contagem α total	-	2 ± 4
Contagem β total	-	62 ± 8
Coprecipitações Radioquímicas/ contagem beta	Ra-226	$0,59 \pm 0,06$
	Ra-228	$< 0,1$
	Pb-210	< 1
Ativação neutrônica	Th-232	$< 0,001$
	K-40	76 ± 2
	K	(g/kg) $2,4 \pm 0,2$

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FRANCA, E.P. Radioatividade na dieta dos habitantes das regiões brasileiras de elevada radiação natural. Rio de Janeiro: Instituto de Biofísica da UFRJ, 1968. (Tese para obtenção de grau de Doutor em Ciências - Biofísica).
- [2] FRIEDLANDER, G. et al. Nuclear and radiochemistry. 3 ed. New York, John Wiley, 1981.
- [3] RUSSEL, R.S. ed. Radioactivity and human diet. Oxford: Pergamon Press, 1966.