

# V Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos

20 a 22 de Novembro de 1996

Local: Secretaria de Estado da Saúde - SP  
Auditório Alexandre Vranjac

Organização e Secretaria  
Grupo de Analistas de Contaminantes Inorgânicos  
Fone: (011) 3061-0111 r. 187

Colaboração: MERCK

## Técnicas analíticas nucleares no controle da qualidade da água

CLAUDIA DE VILHENA SCHAYER SABINO\*, NILCE BAZZOLI\*\*, ANGELA MARIA AMARAL\*

\*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) - BH - Brasil

\*\*Unidade Regional da Fundação Nacional de Saúde (FNS)

Caixa Postal 941 - CEP 30161-970

Belo Horizonte - Minas gerais

A monitoração qualitativa e quantitativa do meio ambiente é de grande importância porque estima o impacto das diversas atividades desenvolvidas em uma região. Tem como objetivo : avaliar as tendências a longo prazo das concentrações dos elementos tóxicos e radioisótopos no ambiente; detectar falhas ou falta de controle adequado nas liberações de rejeitos, adotar medidas corretivas; avaliar a exposição real e potencial do homem a poluentes; determinar a trajetória dos contaminantes; pesquisar mecanismos de dispersão ou contaminação não considerados até então e demonstrar as conformidades dos procedimentos com as regulamentações legais.

O governo brasileiro tem especial interesse na qualidade da água consumida pela população. A esta qualidade estão associados parâmetros relacionados às condições bacteriológicas e a concentração de substâncias químicas orgânicas, inorgânicas e radioativas eventualmente presentes na água distribuída para as comunidades.

Visando regulamentar esta qualidade, em 1992 foi promulgada a Portaria 36/GM do Ministério da Saúde que estabelece padrões para água potável. Em nenhuma região do Brasil, esta Portaria está ainda sendo totalmente cumprida devido a dificuldades locais.

O Estado de Minas Gerais é uma das regiões mais importantes do Brasil devido às diversas atividades econômicas desenvolvidas, tais como: mineração, metalurgia, siderurgia, agricultura e outras. Justamente devido a estas atividades existe a possibilidade das águas estarem poluídas por agrotóxicos, rejeitos industriais e de minerações, mercúrio usado em garimpo e outros poluentes lixiviados pelas chuvas. Estes fatos associados às condições geográficas da região (montanhosa), agravam os problemas de poluição ambiental.

É importante enfatizar que Minas Gerais apresenta diversas ocorrências de areia monazítica e de urânio, principalmente nas regiões da Serra da Moeda, Quadrilátero Ferrífero, Araxá, Cambuquira, Lambarí, Poços de Caldas e São Lourenço.

A Unidade Regional da Fundação Nacional de Saúde é responsável pelo fornecimento e controle da água de 56 cidades, distribuídas por todo o Estado. Estas águas são consumidas por mais que 1 milhão de pessoas.

As cidades, localizadas no norte do Estado estão sujeitas a secas intensas, sendo ainda mais importante o controle da qualidade da água, porque as diversas atividades podem tornar inviável, a utilização dos escassos recursos hídricos.

O Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e a Unidade Regional da Fundação Nacional de Saúde estão há um ano e meio executando um Programa de Monitoração de Radioatividade em Águas destas 56 cidades, distribuídas por todo o Estado de Minas Gerais.

O presente trabalho descreve as metodologias utilizadas para análise de  $\alpha$  e  $\beta$  totais,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$ , U e Th, bem como as utilizadas para controle da precisão e exatidão, neste Programa de Monitoração Ambiental que tem como objetivo o cumprimento da Portaria 36/GM do Ministério da Saúde, nestas cidades.

# Técnicas analíticas nucleares no controle da qualidade da água

CLAUDIA DE VILHENA SCHAYER SABINO\*, NILCE BAZZOLI\*\*, ANGELA MARIA AMARAL\*

\*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) - BH - Brasil

\*\*Unidade Regional da Fundação Nacional de Saúde

Caixa Postal 941 - CEP 30161-970

Belo Horizonte - Minas gerais

## 1 INTRODUÇÃO

O governo brasileiro tem especial interesse na qualidade da água consumida pela população. A esta qualidade estão associados parâmetros relacionados a condições bacteriológicas e a concentração de substâncias químicas orgânicas, inorgânicas e radioativas eventualmente presentes na água distribuída para as comunidades.

Visando regulamentar esta qualidade, em 1992 foi promulgada a Portaria 36/GM do Ministério da Saúde que estabelece padrões para água potável. Em nenhuma região do Brasil, esta Portaria está ainda sendo cumprida devido a dificuldades locais.

O Estado de Minas Gerais é uma das regiões mais importantes do Brasil devido às diversas atividades econômicas desenvolvidas, tais como: mineração, metalurgia, siderurgia, agricultura e outras. É importante enfatizar que Minas Gerais apresenta diversas ocorrências de areia monazítica e de urânio, principalmente nas regiões da Serra da Moeda, Quadrilátero Ferrífero, Araxá, Cambuquira, Lambarí, Poços de Caldas e São Lourenço.

Estão também no Estado as principais estâncias de águas minerais, inclusive as que apresentam o mais alto grau de radioatividade no país.

A Unidade Regional da Fundação Nacional de Saúde é responsável pelo fornecimento e controle da água de 56 cidades, distribuídas por todo o Estado.

Estas águas são consumidas por mais que 1 milhão de pessoas. Os municípios, desenvolvem diversas atividades econômicas, como : agricultura, comércio, turismo, indústria e mineração. Estas atividades em algum grau, contribuem para a poluição do ambiente. Algumas das cidades, localizadas no norte do Estado estão sujeitas a secas intensas, sendo ainda mais importante o controle da qualidade da água. Isto porque as diversas atividades podem tornar inviável, a utilização dos escassos recursos hídricos.

O presente trabalho descreve o controle que esta sendo feito quanto a presença de materiais radioativos na água de abastecimento destas cidades com o objetivo de cumprir a Portaria 36/GM.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Contagens $\alpha$ e $\beta$ totais

As análises iniciais são as contagens  $\alpha$  e  $\beta$  totais. São utilizadas como prévias, ou primeira estimativa se uma amostra apresenta ou não radioatividade. Análises específicas apenas são executadas em amostras com atividade  $\alpha > 0,1$  Bq/l e/ou  $\beta > 1$  Bq/l. O principal problema das contagens  $\alpha$  e  $\beta$  totais é a auto-absorção, que é contornado através do controle rígido da massa residual da amostra utilizada para as contagens. O valor de massa  $< 5$  mg/cm<sup>2</sup> tem sido adotado por garantir segurança nas contagens. Estas são feitas em um detector proporcional, em duas faixas de energia, simultaneamente. Uma, correspondente a 5,5 MeV, energia  $\alpha$  do <sup>241</sup>Am e outra a 0,55 MeV, energia  $\beta$  do <sup>90</sup>Sr[1].

## **2.2 Análise por ativação neutrônica**

O reator TRIGA IPR-R1, existente no CDTN/CNEN em Belo Horizonte é utilizado para determinação de urânio e tório[2]. Uma curva de padrões e “branco” acompanha as amostras durante todas as etapas analíticas. Baseia-se em reações (n,γ) e as medidas são executadas através de espectrometria gama, utilizando detector Ge intrínscico. O cálculo da atividade do nuclídeo em estudo é feito através da construção de uma curva de atividade dos padrões versus respectiva área sob o pico γ de interesse, seguida da interpolação das áreas das amostras.

### **2.2.1 Determinação de tório por ativação neutrônica**

O  $^{232}\text{Th}$ , de abundância isotópica 100% e secção de choque 7,3 barns, produz o  $^{233}\text{Th}$ , meia vida de 22,4 min. Esse por decaimento β origina o  $^{233}\text{Pa}$ , de meia vida 27 dias e principal energia gama de 311,8 keV. Para a determinação de tório, as amostras são irradiadas por tempo suficiente para obtenção de uma atividade da ordem de  $10^5$  Bq para o  $^{233}\text{Th}$ , e após tempo de espera médio de 15 dias, para decaimento deste e de nuclídeos interferentes é executada a espectrometria gama do  $^{233}\text{Pa}$  [3].

### **2.2.2 Determinação de urânio por ativação neutrônica**

O  $^{238}\text{U}$ , de abundância isotópica 99,28% e secção de choque 2,7 barns, produz o  $^{239}\text{U}$ , de meia vida de 22,5 min. Este por decaimento β origina o  $^{239}\text{Np}$ , de meia vida 2,35 dias e principais energias gama de 315,4 e 334,1 keV. As amostras são irradiadas por tempo suficiente para obtenção de uma atividade da ordem de  $10^4$  Bq para o  $^{239}\text{U}$ , e após tempo de espera de 48 h, para decaimento desse e de nuclídeos interferentes, é feita a espectrometria gama do  $^{239}\text{Np}$ [2].

## **2.3 Fluorimetria**

Para a análise são tomados 10 ml da amostra e feita a extração com acetato de etila, após a adição de agente salinizante (nitrato de alumínio) e agente complexante (ácido tartárico). Alíquotas de 0,1 ml são transferidas para cápsulas de platina. São secas em lâmpada infra-vermelha e pastilhadas, fundidas com fluoreto, resfriadas e lidas. Uma curva de padrões e “branco”, acompanha as amostras durante todas as etapas analíticas. O cálculo da atividade do urânio é feito através da construção de uma curva de atividade versus fluorescência para os padrões, seguida da interpolação das amostras[5].

## **2.4 Determinação de $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}$**

O  $^{210}\text{Pb}$  cuja meia vida é de 22 anos emite radiações β de energias 0,015 e 0,061 MeV decaindo no  $^{210}\text{Bi}$ . Este apresenta meia vida de 5 dias e energia β, 1,16 MeV. O  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{228}\text{Ra}$  são isótopos intermediários em famílias radioativas naturais, e uma vez purificados quimicamente começam imediatamente a decair, produzindo os descendentes e conseqüente variação na atividade total.

A técnica de determinação radiométrica de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  desenvolvida no CDTN, consiste de coprecipitações sucessivas, seguidas de contagens α e β. O cálculo do teor de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  é feito por um sistema de duas equações, (cada uma referente a faixa de energia), com duas incógnitas (as concentrações dos dois isótopos), utilizando as contagens dos padrões para calibração. O cálculo da atividade do  $^{210}\text{Pb}$  é feito através da construção de uma curva de atividade versus contagem β para a respectiva curva de padrões, seguida da interpolação das contagens das amostras, após separações radioquímicas específicas. [6].

## **2.5 Espectrometria $\alpha$**

O  $^{228}\text{Th}$  de meia vida 1,91 anos é descendente do  $^{232}\text{Th}$  e decai pela emissão de partículas  $\alpha$  de energias 5,34 e 5,42 MeV. O  $^{230}\text{Th}$ , de meia vida  $8 \times 10^4$  anos é descendente do  $^{238}\text{U}$ , decaindo com emissão de partículas  $\alpha$  de 4,62 e 4,68 MeV. A metodologia analítica utilizada no CDTN para a determinação desses nuclídeos, consiste em coprecipitações sucessivas seguida de extração do tório com TTA (tenoiltrifluor acetona), 10% em xileno a pH 2, reextração em meio nítrico 2N, purificações e eletrodeposição do tório em disco de aço inoxidável, especularmente polido. A eletrodeposição é feita com uma corrente de 1,2 mA e tensão de 7V. O espectro alfa é obtido em detector barreira de superfície, acoplado a um sistema mecânico de vácuo. Uma curva de padrões e “branco” acompanha as amostras durante todas as etapas analíticas. O cálculo da atividade do  $^{228}\text{Th}$  é feito através da construção de uma curva de atividade versus áreas sob os picos  $\alpha$  para a curva de padrões, seguida da interpolação da contagem das amostras. O mesmo é feito para o  $^{230}\text{Th}$  [6].

## **2.6 Fotometria de chama e espectrofotometria de absorção atômica**

Estas técnicas são utilizadas para determinação de potássio em amostras de água. A finalidade é obter a atividade do  $^{40}\text{K}$ , a qual é descontada da atividade  $\beta$  total.

A composição isotópica do potássio é considerada bem conhecida, sendo a atividade do  $^{40}\text{K}$ , calculada a partir da concentração total.

## **3 CONTROLE E GARANTIA DA QUALIDADE ANALÍTICA**

### **3.1 Métodos de controle**

O método mais largamente utilizado no CDTN, devido a simplicidade é o  $\text{N}^2$ , aplicado a contagens dos padrões (10 a 15 contagens) e ao “background” (30 contagens). Outro método utilizado são os gráficos de controle, também aplicados às contagens de padrões, ao “background” e controle de interferências. Normalmente os Laboratórios não apresentam problemas de precisão, já que a detecção de qualquer irregularidade pelos métodos acima citados implica na paralização imediata, até a resolução. Falhas eletrônicas são as causas mais freqüentes de perda de precisão. Contaminações, devido a uma amostra inesperadamente com alta atividade, podem ocorrer, sendo então necessário desmontar o equipamento para limpeza e descontaminar o Laboratório.

### **3.2 Precisão, limite de detecção e exatidão**

O cálculo na maioria das análises é feito pela interpolação da contagem da amostra em uma curva de padrões. Essa é construída a partir da concentração (atividade) do padrão “ $X_i$ ”, em função da contagem por unidade de tempo “ $Y_i$ ”.

As análises de amostras de água são relacionadas a baixas atividade. O estabelecimento da metodologia e dos erros analíticos deve ser feita com uma curva de padrões próxima às amostras. Esta curva deve também estar em uma faixa estreita de atividades, para que o ajuste de uma reta seja plenamente aceitável. Os valores a serem utilizados são escolhidos na fase de implantação da metodologia, e devem ser reavaliados e otimizados periodicamente.

Todos os cálculos são feitos em computador através de programas elaborados em TURBO PASCAL. Para cada caso são avaliados os desvios dos parâmetros inclinação e intercessão, o coeficiente de correlação, o limite de detecção obtido no caso em particular e o erro de cada amostra. Em algumas análises, como na determinação simultânea de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ , o cálculo do intervalo de confiança e do limite de detecção é feito com formalismo

próprio, que considera a influência de um nuclídeo na sensibilidade do outro, entretanto o conceito básico é o mesmo.

A exatidão das técnicas é aferida pela participação em programas de intercomparação de resultados de análises. Atualmente participamos de programas coordenados pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica), USEPA (United States Environmental Protection Agency) e IRD (Instituto de Dosimetria, Brasil). Normalmente os pontos críticos que interferem na exatidão das análises são o preparo das amostras e a deteriorização dos padrões utilizados.

Todas as metodologias estão registradas na forma de Procedimentos Analíticos publicados no Manual de Garantia de Qualidade do Laboratório. Tais publicações são detalhadas incluindo itens relativos a formalização da solicitação analítica e emissão de laudos; normas de preservação, estocagem, pré-concentração e preparo de amostras; cálculos; métodos de controle de equipamentos e análises; procedimentos de descontaminação do Laboratório, vidrarias, utensílios e equipamentos; utilização de amostras de referência e participação em estudos de intra- e intercomparação de resultados

#### **4 CONCLUSÕES**

Os programas de monitoração ambiental são indispensáveis para o controle da água fornecida a população. Entre as diversas etapas envolvidas nestes programas, as análises radiométricas desempenham importante papel, uma vez que os seus resultados são alguns dos dados fundamentais para o norteamento de ações corretivas. Estas análises são muitas vezes complexas, o que requer um rígido controle das diversas técnicas utilizadas. O desenvolvimento de novas metodologias e a otimização das já implantadas deve ser um dos principais objetivos dos Laboratórios.

O atual programa de controle da qualidade da água em 56 cidades do Estado de Minas Gerais ainda esta na fase preliminar(2 anos). Os diversos procedimentos já estão implantados e as análises sendo executadas em caráter de rotina.

O objetivo a ser alcançado é estender este serviço a outros municípios permitindo que a Portaria 36/GM do Ministério de Saúde seja cumprida em toda a região.

#### **5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] SABINO, CVS, PINHEIRO, R.M., Determinação da radioatividade alfa e beta em alimentos. In : ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE ALIMENTOS, 4, 1988, Belo Horizonte, Anais...: Instituto Ezequiel Dias.
- [2] SABINO, CVS, MANSUR, N., Aplicação da técnica analítica ativação neutrônica no reator de pesquisa IPR-R1. In : CONGRESSO GERAL DE ENERGIA ATÔMICA, 1, 1986, Rio de Janeiro, Anais... Associação Brasileira de Energia Nuclear
- [3] SABINO, CVS, MANSUR, N., KASTNER, S.M., Determinação de Ra-228 e Th-232 em alimentos, In : ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE ALIMENTOS, 2, 1990, São Paulo, Anais... Instituto Adolfo Lutz
- [4] MENEZES, M.A.B.C., SABINO, C.V.S., Tório : uma das aplicações analíticas da ativação neutrônica espectrometria alfa no CDTN nas últimas três décadas. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA ATÔMICA, , 3, 1990, Rio de Janeiro, Anais... Associação Brasileira de Energia Nuclear.
- [5] SABINO, C.V.S.S., KASTNER, S.M.S., AMARAL, A.M., Desenvolvimento de técnicas fluorimétricas, Belo Horizonte. CDTN, 1990. 22p (DETQ - NT - 01/90)
- [6] SABINO, C.V.S., KASTNER, S.M., AMARAL, A.M., Determinação simultânea de Ra-226, Ra-228 e Pb-210 pela técnica de coprecipitações sucessivas. In : CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 3, 1990, Rio de Janeiro, Anais... Associação Brasileira de Energia Nuclear.