

Revisão Teórica das Técnicas e Métodos de Medidas de Rádio em Água

Theoric Review of the Techniques and Methods of Radium Detection in Water

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo realizar uma revisão de literatura a respeito das metodologias existentes para a detecção de Rádio em amostras de água. O Rádio presente na água, ao ser ingerido tende a se acumular nos ossos considerando sua similaridade química com o cálcio. Como a água é essencial para a vida, faz-se necessária a avaliação da qualidade da água potável. As técnicas utilizadas para a determinação da presença do Rádio na água é a Cintilação Líquida, Espectrometria Alfa, Espectrometria Gama e Célula Lucas. Cada uma destas técnicas possuem suas especificidades, sendo necessário considerar fatores para escolher a melhor alternativa para se otimizar o estudo. Quando se trata de análises com baixas concentrações, as melhores técnicas são as Espectrometrias; há poucos estudos relacionados com a Célula de Lucas em Rádio, mas os resultados obtidos são imediatos; atualmente, existem estudos acerca da utilização da Fluorescência de raios x, ainda não é uma técnica consolidada, porém simulações se mostram promissoras.

PALAVRAS-CHAVE: Rádio; Água; Cintilação; Espectrometria; Fluorescência;

ABSTRACT

This paper aims at reviewing existing methodologies for radium detection in water samples. By the daily intake of water, radium contained in it tends to accumulate in bones as radium is chemically similar to calcium. As water is essential for life, the assessment of the quality of drinking water is central. Current techniques used determine the presence the radium in water are Liquid Scintillation, Alpha Spectroscopy, Gamma Spectroscopy, Lucas Cell and X-ray Fluorescence. In this paper we present and describe the specifics of all these techniques. When it comes to low rate analysis, the best techniques are as Spectrometry; There are few studies related to the Lucas Cell in Radium, but the results are immediate; There are currently studies on the use of x-ray fluorescence, it is not yet a consolidated technique, but simulations are promising.

KEYWORDS: Radium; Water; Scintillation; Spectrometry; Fluorescence

Luiza Satiko Matsueda
luizamatsueda@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Jaqueline Kappke Zambianchi
jaquelinekappke@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Isótopos naturais de Rádio (Rádio-226 e Rádio-228) são subprodutos do decaimento natural do Urânio-238 e Tório-232, respectivamente e são de

extrema importância para a realização de análises e estudos relacionados às questões ambientais, sanitárias, hídricas, radioproteção ambiental e radioecológicas [1]. Os radionuclídeos estão presentes em todo o ecossistema, nos solos, nas rochas, nas águas e na atmosfera, podendo ser transmitido de um meio para o outro, elevando assim a sua concentração. O principal meio em que ocorre o aumento do acúmulo dos radionuclídeos se dá pela sua solubilidade entre o solo e a água, principalmente quando a água subterrânea é utilizada direta ou indiretamente para o consumo humano [2].

O Rádio-226 e o Rádio-228 está presente em corpos hídricos pelo contato com a crosta terrestre e são ingeridos pelos seres humanos de maneira direta, pela qual o indivíduo consome a água ou alimentos (plantas e animais) com a presença desses radioisótopos. Por sua semelhança química com o cálcio, se ligam à matriz óssea onde ocorre a sua desintegração, liberando partículas ionizantes sendo associada à uma das causas de osteossarcomas [3]. A leucemia também, sendo um câncer que atinge a medula óssea (elemento formador do sangue) e o sistema linfático, pode ter como uma das causas a exposição contínua à radiação [4], a ingestão de águas com elevada concentração de Rádio, pode contribuir de maneira significativa para o desenvolvimento e progressão da doença. O Rádio também pode ser ingerido devido a alimentação, nesse caso, ele está presente nos alimentos, pois foi absorvido pelo solo e conseqüentemente incorporado pela vegetação local e posteriormente para o consumo humano [3]. A sua inalação, pode deixar uma quantia residual presente nos pulmões que pode durar até meses onde permanece em estado de decaimento, mas a maior parte segue para a corrente sanguínea [3].

Segundo a portaria 2914/2011, a concentração de Rádio para águas de abastecimento alternativo para o consumo humano não deve exceder a atividade de 1 Bq/L para Rádio-226 e para o Rádio-228, o valor máximo permitido é de 0,1 Bq/L para radiação alfa total [5]. Por sua importância para a saúde pública, são necessários métodos para a detecção de Rádio nas águas que futuramente serão ingeridas diariamente e a longo prazo, podendo causar os efeitos estocásticos da radiação.

Atualmente, existem diversos métodos para a detecção da presença de Rádio em amostras, dentre elas: Cintilação Líquida, Espectrometria Alfa, Espectrometria Gama, Célula Lucas [6]; [7]; [8].

Esse estudo consiste em realizar uma revisão das metodologias de medidas de concentração de Rádio em amostras de água mostrando as vantagens e desvantagens já descritas para a detecção única e exclusivamente do Rádio em amostras de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da revisão de literatura quanto às técnicas utilizadas para a detecção de Rádio em águas, utilizou-se de uma plataforma online de publicação de artigos acadêmicos. A plataforma selecionada foi o Google Scholar, com as palavras-chave utilizadas: Radium in water determination, Radium and Liquid Scintillation, Radium and Lucas Cell, Radium and Alpha Spectrometry e Radium and Gama Spectrometry. Foram aplicados alguns filtros para a busca, dando preferências para artigos em inglês e português e com ano de publicação a partir de 2009, com as palavras-chave apenas no título.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Existem diversas técnicas para a identificação qualitativa e quantitativa de radioisótopos, mas para o Rádio, as mais consolidadas são descritas a seguir: a Cintilação Líquida, Espectroscopia Alfa, Espectroscopia Gama e Células de Lucas. A Espectrometria Cintilação Líquida (LSC) é um método bastante sensível e se utiliza da detecção de partículas oriundas do núcleo atômico com a adição de uma solução cintiladora junto a amostra. A LSC se baseia na conversão da energia cinética da partícula emitida (seja ela alfa, beta ou gama) para fótons. A amostra e a solução cintiladora são misturadas e então a radiação emitida pelo radionuclídeo excita os átomos da solução cintiladora que acaba por emitir um fóton com energia proporcional à energia absorvida pelo átomo. Os fótons são direcionados para uma fotocélula e para um tubo fotomultiplicador onde os fótons colidem com os dinodos, gerando um sinal elétrico proporcional com a energia emitida, esse sinal migra para um amplificador e os pulsos elétricos gerados são contabilizados [9].

As três séries radioativas naturais emitem partículas alfa. As partículas alfa são de massa relativamente grande, com dois nêutrons e dois prótons em seu núcleo, com carga 2+. A Espectrometria Alfa vem sendo utilizada na detecção de elementos traço em amostras ambientais, para a detecção dos radionuclídeos [10]. Antes da realização da análise, a amostra deve passar por um tratamento químico para evitar a interferência de outros isótopos que irão emitir partículas alfa. Por seu elevado peso molecular e fácil interação com a matéria, a coleta das medidas devem ser feitas no vácuo. A amostra deve ser depositada de maneira que seja apenas uma camada bem fina, onde permanecerá decaindo e sendo coletadas as partículas no detector de silício tipo barreira de superfície, juntamente com um amplificador de sinal e analisador de pulsos, obtendo assim o espectro da amostra e realização da análise da concentração de cada elemento traço constituinte [11].

O processo de caracterização de amostras pela Espectrometria Gama é bastante semelhante aos da Espectrometria Alfa, onde a amostra permanece em um recipiente fechado com água, onde libera a radiação, a onda eletromagnética é detectada pelo cristal e convertida de maneira proporcional à pulsos elétricos onde são amplificados e selecionados de acordo com o janelamento de energia desejado e com o auxílio de um software obtém-se espectro [11].

Para análises utilizando Célula de Lucas, o ar passa pela amostra de água em um processo onde ocorre a remoção dos gases presentes na água pela presença de um gás de arraste que irá borbulhar a amostra e transferir o gás para uma armadilha de metal onde é resfriada e conectada a uma bomba de vácuo. A armadilha é aquecida e a amostra transferida para a Célula de Lucas, onde um tubo fotomultiplicador irá converter o sinal recebido em pulsos elétricos, que será amplificado e irá gerar um gráfico.

Foram encontrados 37 artigos a respeito da concentração de rádio nas águas, contabilizados da seguinte maneira: 23, com as palavras-chave Radium in water determination; 6, com Radium and Liquid Scintillation; nenhum artigo com as palavras-chave no título Radium and Lucas Cell; 4 com Radium and Alpha Spectrometry e 4 com Radium and Gama Spectrometry.

Como essa revisão de literatura é um comparativo entre as técnicas utilizadas, foram selecionados apenas alguns artigos que mais se enquadram no propósito desse estudo. Não foi encontrado nenhum artigo com as palavras chaves no título a respeito da Célula de Lucas, apenas artigos que citam a metodologia ou um comparativo entre técnicas, então não foi contabilizado na

tabela. Artigos que contenham as palavras “Radium and Lucas Cell” no corpo do trabalho totalizaram 1660 artigos.

Em seu artigo, Guogang e *et al.* [6] realiza um comparativo entre as técnicas de Cintilação Líquida, Espectrometria Alfa e Gama para a detecção de Rádio em água. Para a detecção do Ra-226, a Espectrometria Gama utilizando a análise direta, apesar de não precisar de nenhum preparo para a amostra, possui uma baixa sensibilidade e grande incerteza. Enquanto a análise indireta é mais sensível, porém tem a necessidade de aguardar por 3 semanas a amostra para o Rádio e o Radônio entrem em equilíbrio secular. Apesar de se obter uma amostra com os limites de detecção mais baixos, o método indireto é suscetível aos erros na manutenção do equilíbrio secular, resolução da fotometria e autoatenuação da amostra. Para as análises utilizando a Espectrometria Alfa, a maior complicação é o tempo de espera muito elevado (artigos relatam tempo de espera de 6 meses) e com maiores incertezas. Enquanto a Cintilação Líquida (LSC), pode ser realizada de duas maneiras distintas: com o preparo da amostra e sem o preparo. Para análises, o sem preparo, se utiliza a detecção da radiação de Cherenkov (com ou sem uma mistura de elementos químicos), porém só é efetiva para elevadas concentrações de Rádio, de maneira que não seja tão eficaz para amostras de águas naturais que possuem baixa concentração do elemento. Com preparo, é realizada a pré-concentração da amostra e um tratamento químico para a precipitação de outros elementos que possam causar ruídos. Apesar da necessidade de um grande volume de água, um longo tempo de preparo para a purificação radioquímica da amostra e um percentual de ruído relativamente elevado, este método continua sendo altamente difundido pela simplicidade. Quando se tratam de técnicas para a detecção de alta sensibilidade, com baixa dose da amostra, a Espectrometria será a mais indicada para tal procedimento.

No artigo “*226Ra and 228Ra determination in mineral waters—Comparison of methods*”, os métodos comparados são: Espectrometria Alfa, Gama e Cintilação Líquida e Contagem Proporcional de Baixo Nível, sendo as 3 primeiras para Rádio-228 e as quatro para Rádio-226. Apesar de os quatro métodos estarem com seu limite de incerteza dentro do estipulado, o que obteve menor percentual de incerteza foi a técnica de Cintilação Líquida, para 228Ra. Porém é necessário um grande volume de água para os baixos limites de detecção e um tempo de espera muito longo [7]. A Contagem Proporcional de Baixo Nível foi mais efetiva para a detecção de 228Ra, utilizando os picos dos elementos filhos (214Pb e 214Bi) quando atingiram o equilíbrio secular do elemento pai, que foram utilizados para determinar a atividade na amostra.

Em “*Comparison of methods for the analysis of 226Ra in water samples*” de Kohler [8] o principal fator de erro associado a metodologia da Célula de Lucas é a perda da amostra pelo manuseio inadequado dos equipamentos do que pela contagem. Como esta metodologia também se utiliza da presença de uma bomba de vácuo e de produtos químicos para o preparo da amostra pode ser uma desvantagem caso não seja realizado da maneira correta. A vantagem é que o preparo da amostra é relativamente rápido em relação às demais metodologias e não há erros quanto a contagem caso a metodologia seja seguida de maneira correta.

F. Burille *et al.*, demonstra através de simulações de Monte Carlo, em seu artigo “*Detection of radium in water by x-ray fluorescence using Monte Carlo simulations*” [12], uma nova proposta, para a detecção de Rádio utilizando a técnica de Fluorescência de raios x (XRF).

A Fluorescência por raios x é uma técnica analítica onde é possível determinar a concentração e o elemento presente na amostra. Esse método de espectroscopia atômica se baseia na incidência de um feixe de raios x sob a amostra, causando uma excitação no átomo e posterior liberação de radiação, sendo esta detectada e quantificada. Quando o feixe de radiação incide sobre o átomo, um elétron de uma camada mais interna é removido, deixando uma vacância. Então, um elétron de uma camada mais externa preenche a lacuna deixada e libera um fóton de raios x. Os fótons emitidos possuem energia que é igual à diferença de energia entre os orbitais e são característicos, sendo possível determinar cada elemento e com base na intensidade dos fótons determinar a sua concentração [13]. A fluorescência de raios x é uma técnica que não necessita do preparo da amostra, os resultados são imediatos, a detecção é da ordem de ppb (parte por bilhão) e altamente reprodutível [14]. O artigo demonstrou que nas simulações computacionais onde houveram resultados positivos para a detecção utilizando a XRF, sendo uma nova proposta a ser estudada na prática.

CONCLUSÃO

Com esta revisão de literatura, notou-se que dentre as metodologias analisadas para a detecção de Rádio nas amostras, vários fatores devem ser considerados. Por exemplo, a disponibilidade de equipamentos, softwares, origem da amostra a ser analisada, preparo, tempo de análise e o porquê da realização do experimento, utilizando aquela que mais se enquadre no perfil da pesquisa que será realizada, aproveitando todos os benefícios que cada uma das técnicas dispõe.

Para análises de amostras com baixas concentrações de Rádio, como rios e águas subterrâneas a melhor técnica a ser utilizada são as Espectrometrias (Alfa e Gama) por seus resultados com alta sensibilidade em baixas concentrações.

As metodologias em que é determinado a concentração de Rádio aguardando o equilíbrio secular com o Radônio devem ser descartadas em casos de análises com a necessidade de resultados quase que imediatos.

Como a metodologia da Célula de Lucas é complexa, quase não há estudos acerca do seu uso exclusivamente para o Rádio, apenas alguns comparativos sendo uma técnica que não é utilizada com frequência, tendo como principal vantagem os resultados de maneira rápida.

A Fluorescência de raios x, apesar de não ser uma técnica consolidada para Rádio, possui resultados computacionais promissores para testes práticos.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e meu irmão pelo incentivo; à minha orientadora Jaqueline Kappke pelo auxílio e ensino; ao meu amigo Edson pela parceria. Ao CNPQ pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] SOUSA, K. **Estudos dos fluxos fluviais de isótopos naturais de rádio e bário dissolvido para as enseadas de Ubatuba, litoral norte do estado de São**

Paulo. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) 2008 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008

[2] CAMARGO, I. M. C. **Determinação da concentração dos isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água.** (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) 1994 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.

[3] USPHS e USEPA - United State Public Health Service and United State Environmental Protection Agency. **Toxicological Profile for Radium.** Agency for toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 1990.

[4] NOSHCENCO, A., MOYSICH, K., BONDAS, A., ZAMOSTYAN, P., DROSDOVA, V., e MICHALEK A. **Patterns of acute leukaemia occurrence among children in the Chernobyl region.** International Journal of Epidemiology, Volume 30, Issue 1, February 2001, Pages 125–129.

[5] MINISTÉRIO DA SAÚDE, **PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011.** Disponível em : http://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 05 ago. 2019

[6] GUOGANG, J. **Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology.** Journal of Environmental Radioactivity, Volume 106, April 2012, Pages 98-119. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11002980> Data de acesso: 03 ago. 2019.

[7] VASILE, M., BENEDIK, L., ALTZITZOGLOU, T., SPASOVA, Y., WATJEN, U., GONZÁLES, R., HULT, M., BEYERMANN, M., MIHALCEA, I.. **226Ra and 228Ra determination in mineral waters—Comparison of methods.** Journal of Environmental Radioactivity, Volume 68, Agosto 2012, Pages 1236-1239. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804309007076> Data de acesso: 03 ago. 2019

[8] KOHLER, M., Preuße, W., Gleisberg, B., Schäfer, I., Heinrich, T., Knobus, B. **Comparison of methods for the analysis of 226Ra in water samples.** Journal of Environmental Radioactivity, Volume 56, Agosto 2002, Pages 387-392. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804301002196> Data de acesso: 03 ago. 2019

[9] L'ANNUNZIATA, M. F. (Ed.). **Handbook of radioactivity analysis.** San Diego: Academic Press, p.209–330. 1998.

[10] GÁRCIA, I., GRACÍA, M. **An easy method to determine Po-210 and Pb-210 by alpha spectrometry in marine environmental samples.** Applied Radiation and isotopes, Vol. 56, pág. 633-636.

[11] KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement.** 3ª Ed., 1999.

[12] BURILLE, F., CORREA, J., ZAMBIANCHI, P., ZAMBIANCHI, J., ANTONIASSI, M. **Detection of radium in water by x-ray fluorescence using Monte Carlo simulations.** Radiation Physics and Chemistry. Available online 22 June 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X18314427> Data de acesso: 03 ago. 2019

[13] SETTLE, Frank. **Hand Book of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.** Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, p. 995

[14] COSTA, A., **Desenvolvimento e caracterização de um sistema portátil de Fluorescência de raios x por Reflexão Total .** (Doutorado em Engenharia Nuclear) 2014 - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.