



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS DE URÂNIO E TÓRIO EM AMOSTRAS DE  
LIQUENS *Canoparmelia texana***

**MARCOS MEDRADO DE ALENCAR**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
Grau de Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:  
Dra. Barbara Paci Mazzilli**

**SÃO PAULO**

**2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Dra. Barbara Paci Mazzilli, minha orientadora neste trabalho, por toda a orientação, sugestões e correções pertinentes, na parte experimental e escrita e por acreditar no meu potencial.

À Dra. Linda Caldas, por todo apoio, incentivo e seriedade.

À Dra. Brigitte por todo incentivo, ajuda e empenho para a melhoria da qualidade dos meus resultados.

À Dra. Mitiko Saiki pelo apoio, auxílio nas primeiras coletas de líquens e por estar sempre esclarecendo as minhas dúvidas.

A Dra. Marlene Sotto Mayor por todo apoio e incentivo no início deste trabalho.

Ao Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva pelo apoio, incentivo, ajuda nas coletas de líquens em Cubatão e sugestões pertinentes na parte experimental.

Aos meus amigos: Sandra Regina, Adir Janete, Marcelo Bessa, Marcelo Francis, Ana Cláudia, Helio, Lucio Leonardo, Jurandy, Donilda, Filomena, Ilze, Márcia, Cátia, Simone e Paulo Renê pelo apoio técnico, científico e pela amizade verdadeira.

Ao meu pai Oswaldo Medrado de Alencar pelo apoio e incentivo, mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus cunhados e amigos Dora e Alfredo pelo incentivo e apoio.

Aos meus irmãos por estarem sempre presentes.

Ao Tony e à Kika por fazerem parte da minha história e da minha vida.

Dedico aos dois os meus momentos de estudo e ausência.

A minha mãe Geny Medrado de Alencar,  
pelas belas lembranças e também pela saudade que é infinita.  
(in memoriam)

# DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS DE URÂNIO E TÓRIO EM AMOSTRAS DE LIQUENS *Canoparmelia texana*

Marcos Medrado de Alencar

## RESUMO

Os líquens desempenham um importante papel no estudo da poluição atmosférica. Podem ser usados na avaliação de vários contaminantes do ar, incluindo metais pesados e radionuclídeos. O principal objetivo deste estudo é verificar a possibilidade do uso da espécie de líquen *Canoparmelia texana* para a avaliação das concentrações dos isótopos de U e Th no ar nas adjacências de instalações que manipulam estes radionuclídeos. Duas regiões foram escolhidas: a indústria de fertilizantes fosfatados e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), ambos localizados no estado de São Paulo, Brasil. O IPEN tem como principal atividade, a realização de pesquisa no campo do ciclo do combustível nuclear e manuseia quantidades consideráveis de radionuclídeos naturais. A indústria de fertilizantes fosfatados, localizada em Cubatão, utiliza como matéria prima a rocha fosfática e gera como subproduto o fosfogesso, o qual é armazenado em pilhas a céu aberto. Na produção de fertilizantes fosfatados, ocorre um enriquecimento dos radionuclídeos das séries naturais do U e Th no fosfogesso. Os teores dos isótopos de U e Th em amostras de líquens foram determinados por espectrometria alfa após separação radioquímica com resina de troca iônica e medidas dos elementos de interesse em detector de silício do tipo barreira de superfície. Os resultados obtidos no IPEN para o urânio variaram de  $2,4 \pm 0,4 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $8,7 \pm 0,5 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{238}\text{U}$  e de  $2,7 \pm 0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $9,0 \pm 0,2 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{234}\text{U}$ . Para o tório, as concentrações variaram de  $4,4 \pm 0,3 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $12,1 \pm 2,6 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{232}\text{Th}$  e de  $4,6 \pm 0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $8,9 \pm 0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{230}\text{Th}$ . Na região de Cubatão, os resultados obtidos variaram de  $13,2 \pm 3,8 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $68,4 \pm 7,4 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{238}\text{U}$  e de  $16,5 \pm 4,3 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $56,8 \pm 6,4 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{234}\text{U}$ . Para o tório, as concentrações variaram de  $7,2 \pm 2,1 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $28,8 \pm 6,0 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{232}\text{Th}$  e de  $7,4 \pm 2,1 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $30,7 \pm 6,1 \text{ Bq kg}^{-1}$  para

o  $^{230}\text{Th}$ . Os resultados obtidos para os isótopos de U e Th mostram que a região da indústria de fosfato é mais impactada que a área de influência do IPEN. Os resultados obtidos em ambos locais de coleta sugerem que a espécie de líquen estudada pode ser usada como bioindicador de contaminação atmosférica por radionuclídeos.

## DETERMINATION OF URANIUM AND THORIUM ISOTOPES IN LICHENS SAMPLES *Canoparmelia texana*

Marcos Medrado de Alencar

### ABSTRACT

Lichen plays an important role in studies of environmental pollution. It can be used for the evaluation of various air contaminants, including heavy metals and radionuclides. The main objective of this study is to verify the possibility of using the lichen species *Canoparmelia texana* for the assessment of U and Th concentrations in air in the vicinity of installations which deal with these radionuclides. Two regions were chosen: a phosphate fertilizer industry and the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), both located in the state of São Paulo, Brazil. IPEN has as main activity to perform research in the field of the nuclear fuel cycle and therefore deals with considerable quantities of natural radionuclides. The phosphate fertilizer industry, located in Cubatão uses as raw material the phosphate rock, which reacts with sulfuric acid, giving as final product phosphoric acid and phosphogypsum as waste. This waste is stored in piles in the open air. In the phosphate fertilizer production occurs an enrichment of radionuclides from U and Th series in phosphogypsum. The content of U and Th in lichen samples were determined by alpha spectrometry after a radiochemical separation by ionic exchange resins and measurement of the U and Th isotopes in a silicon surface-barrier detector. The results obtained at IPEN for uranium varied from  $2.4 \pm 0.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  to  $8.7 \pm 0.5 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{238}\text{U}$  and  $2.7 \pm 0.6 \text{ Bq kg}^{-1}$  to  $9.0 \pm 0.2 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{234}\text{U}$ . For the thorium, concentrations varied from  $4.4 \pm 0.3 \text{ Bq kg}^{-1}$  to  $12.1 \pm 2.6 \text{ Bq kg}^{-1}$  for the  $^{232}\text{Th}$  and from  $4.6 \pm 0.6 \text{ Bq kg}^{-1}$  to  $8.9 \pm 0.6 \text{ Bq kg}^{-1}$  for the  $^{230}\text{Th}$ . Cubatão area the results obtained for uranium varied from  $13.2 \pm 3.8 \text{ Bq kg}^{-1}$  to  $68.4 \pm 7.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{238}\text{U}$  and from  $16.5 \pm 4.3$  to  $56.8 \pm 6.4 \text{ Bq kg}^{-1}$  for the  $^{234}\text{U}$ . The concentrations for the thorium varied from



$7.2 \pm 2.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  to  $28.8 \pm 6.0 \text{ Bq kg}^{-1}$  for the  $^{232}\text{Th}$  and from  $7.4 \pm 2.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $30.7 \pm 6.1 \text{ Bq kg}^{-1}$  for the  $^{230}\text{Th}$ . The results obtained for the U and Th isotopes show that the region in the surroundings of the phosphate industry is more impacted than the region around IPEN. The results obtained in both places suggest that the lichen species studied can be used as bio indicator of air pollution by radionuclide.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
1.1 Utilização de líquens como bioindicadores de contaminação atmosférica.....	11
1.2 Instalações nucleares e radioativas do Ipen.....	16
1.3 A indústria de fertilizantes fosfatados.....	17
1.4 As séries de decaimento radioativo do U e Th.....	18
1.5 Objetivos do trabalho.....	22
<b>2. METODOLOGIA PARA COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE LIQUENS.....</b>	<b>23</b>
2.1 Espécie de líquen coletada.....	23
2.2 Localização dos pontos de coleta.....	24
2.2.1 Na área de influência do Ipen.....	24
2.2.2 Na área de influência da indústria de fertilizantes fosfatados em Cubatão.....	26
2.3 Pré-tratamento das amostras de líquens.....	28
2.3.1 Preparo das amostras de líquens.....	28
2.3.2 Dissolução da amostra.....	28
<b>3. METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE U E Th POR ESPECTROMETRIA ALFA.....</b>	<b>30</b>
3.1 Espectrometria alfa.....	30
3.2 Co-precipitação do U e Th em solução.....	32
3.3 Separação do U e Th por cromatografia de troca iônica.....	33
3.4 Preparação das amostras para espectrometria alfa.....	35
3.5 Contagem da amostra no espectrômetro alfa.....	36
3.6 Determinação da atividade de isótopos de urânio e tório.....	40

3.7 Equipamentos, materiais, reagentes e soluções.....	40
3.7.1 Equipamentos e materiais.....	40
3.7.2 Reagentes e soluções.....	41
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
4.1 Determinação da curva de calibração “canal x energia”.....	42
4.2 Determinação da eficiência do espectrômetro alfa.....	42
4.3 Determinação da radiação de fundo do detector alfa.....	43
4.4 Rendimento químico da metodologia.....	44
4.5 Determinação do limite inferior de detecção.....	44
4.6 Validação da metodologia.....	45
4.6.1 Precisão e exatidão.....	45
4.6.2 Participação em testes de proficiência.....	46
4.7 Resultados das concentrações dos isótopos de U e Th em amostras de líquens.....	49
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição é o resultado das transformações que ocorrem no meio ambiente. Com o passar do tempo, produtos químicos são liberados para a atmosfera de forma contínua alterando a sua composição inicial. Entre os principais fatores da poluição ambiental, estão os poluentes naturais, como por exemplo, a formação de nuvens de pó em regiões desérticas, espalhamento de pólen, liberação de substâncias tóxicas por certas plantas e também os poluentes antropogênicos que são emitidos para a atmosfera, tais como a fumaça, poeira contendo metais pesados (mercúrio, cádmio, cobre, chumbo, zinco, cromo) e substâncias gasosas (dióxido de enxofre e fluoretos) (Xavier Filho *et al.*, 2006).

Os métodos físico-químicos convencionais de se avaliar a poluição atmosférica como amostragem de ar e análise de particulado, amostragem de água de chuva e análise do elemento poluidor, entre outros, requerem custos elevados de implantação, operação e manutenção. Uma alternativa bastante utilizada na literatura internacional é a aplicação de organismos vivos como bioindicadores de poluição atmosférica. Entre esses organismos, uma das espécies mais utilizadas como indicadores de poluição atmosférica são os líquens.

Os líquens quando utilizados como indicadores de poluição atmosférica apresentam as seguintes vantagens em relação aos métodos convencionais: amostragem mais rápida e econômica e informações de acumulação contínua, integrada ao longo do tempo, enquanto que a amostragem de ar e água de chuva fornecem informações instantâneas ou referentes a um intervalo de tempo pequeno, correspondente ao tempo de amostragem.

### 1.1 Utilização de líquens como bioindicadores de contaminação atmosférica

Os primeiros estudos sobre bioindicadores datam da década de 1960. Em geral, bioindicadores são organismos que podem ser usados para a

identificação e determinação qualitativa de fatores ambientais gerados pelo homem, enquanto biomonitores são organismos usados para a determinação quantitativa de contaminantes e podem ser classificados como seres sensíveis ou acumulativos (Conti *et al.*, 2001).

Os bioindicadores são organismos que expressam sintomas particulares ou respostas que indicam mudanças em alguma influência ambiental, de forma qualitativa. Quando se emprega bioindicadores, o organismo utilizado como indicador pode fornecer informações importantes. A diferença entre bioindicadores e biomonitores está relacionada ao tipo de respostas que eles podem fornecer. Enquanto os bioindicadores fornecem informações sobre a qualidade do meio ambiente, ou de suas modificações, os biomonitores possibilitam quantificar estas modificações e tais aplicações dependem das condições do ambiente. Os bioindicadores quando utilizados, apresentam certas vantagens em relação ao controle por aparelhos, pois não reagem somente à presença de um agente tóxico, mas também a uma situação global, medindo a qualidade do ar e não apenas os parâmetros isolados. Faz-se necessário à realização de um estudo específico das matrizes ambientais, a fim de identificar a qualidade atmosférica e possíveis impactos causados ao meio ambiente. Na seleção de espécies para bioindicação, devem ser atendidos os seguintes critérios: as espécies de líquens devem ser facilmente identificadas, apresentar ampla distribuição e bom grau de densidade na área em estudo e devem ter uma utilização já testada e/ou citada em literatura especializada como sendo bioindicadores (Xavier Filho *et al.*, 2006).

Segundo Stöcker (1980) e Phillips (1977, 1980), um bioacumulador deve:

- a) acumular o poluente sem, entretanto ser morto pelos níveis de poluição aos quais ele está em contato;
- b) ter uma ampla distribuição geográfica;
- c) ser abundante, sedentário ou de pouca mobilidade, assim como ser representativo na área de coleta;
- d) estar disponível o ano todo e permitir que a coleta de tecidos seja suficiente para as análises;
- e) ser fácil de coletar e resistente às condições do laboratório, assim como ser utilizável em estudos de absorção de contaminantes, se necessário;

- f) ter uma correlação simples entre a quantidade de contaminantes contidos no organismo e a concentração média destes no meio ambiente vizinho;
- g) ter o mesmo contaminante contendo nível de correlação com o meio ambiente vizinho em todo local estudado e sob alguma condição. Esta precisa ser verdadeira para todos os organismos examinados.

Os líquens são formados da simbiose entre um fungo (micobionte) e uma ou mais algas (fotobionte), que resultam em um talo de estrutura estável (Villarouco *et al.*, 2007). O fungo absorve água e minerais do meio ambiente e proporciona um ambiente físico adequado com luz e umidade para que a alga realize a fotossíntese e esta por sua vez, fornece carboidratos ao fungo como alimento. Podem ser encontrados nos mais variados substratos, tais como: troncos de árvores, rochas, terra, metais e concretos (Xavier Filho *et al.*, 2006). A pureza do ar atmosférico é de grande importância à sobrevivência dos líquens, já que estes se alimentam higroscopicamente, fixando elementos como o nitrogênio. Também absorvem e retêm elementos radioativos, íons metálicos, entre outros poluentes. Estas características fazem com que eles sejam utilizados como bioindicadores de poluição atmosférica (Villarouco *et al.*, 2007).

A capacidade do líquen de acumular substâncias traço presentes na baixa atmosfera é bem conhecida e seu potencial como bioindicador de poluição ambiental por metais pesados tem sido documentado em vários estudos (Kirchner & Daillant, 2002). Como são acumuladores eficientes de vários elementos, por serem organismos perenes de crescimento lento e que mantêm uma morfologia bastante uniforme com o tempo, são muito dependentes dos nutrientes da atmosfera. Geralmente assume-se que elementos absorvidos pelos líquens representam uma fração dos elementos presentes no meio ambiente em que eles se encontram. Assim, os líquens refletem o equilíbrio entre suas necessidades e a disponibilidade de elementos no meio ambiente. São conhecidos também por acumular urânio e reter este elemento por vários anos após a fonte ser exaurida (Di Lella *et al.*, 2003).

A maioria dos trabalhos referentes à utilização de líquens como bioindicadores de poluição ambiental mostram a correlação da distribuição das espécies com as fontes poluidoras e os efeitos das emissões destes poluentes. Como exemplo deste efeito podemos encontrar líquens com manchas

arredondadas, verde claro ou avermelhadas, o que comprova sua eficácia como bioindicador, pois seu organismo reage prontamente às modificações da qualidade do ar. A sensibilidade dos líquens à poluição atmosférica tem sido estudada há mais de cem anos e avaliações críticas vêm sendo realizadas há mais de duas décadas, com pesquisas em vários países e recentemente no Brasil (Xavier Filho *et al.*, 2006).

Devido à rapidez de resposta à poluição atmosférica podem ser classificados como bioindicadores imediatos de contaminação (Hawksworth *et al.*, 2005).

Assim como os poluentes convencionais, os radionuclídeos podem causar danos extremos aos organismos vivos, dependendo de sua concentração. Vários trabalhos são encontrados na literatura internacional sobre a utilização de líquens como bioindicadores de poluição atmosférica por radionuclídeos (Heinrich *et al.*, 1999; Conti *et al.*, 2001; Golubev *et al.*, 2005). Os líquens foram muito utilizados na Europa, após o acidente de Chernobyl, ocorrido em 1986, tendo revelado as vias de dispersão e deposição atmosférica dos radionuclídeos emitidos para a atmosfera (Biazrov, 1994; Adamo *et al.*, 2004).

Marcelli (1998) descreveu a ocorrência de aproximadamente 2800 espécies de líquens no território brasileiro, entretanto dados sobre o seu uso em estudos de monitoração e da composição elementar são raros.

Poucos trabalhos são reportados na literatura sobre a utilização de líquens da espécie *Canoparmelia texana* para a avaliação da qualidade do ar em regiões urbanas do Brasil (Saiki *et al.*, 1997; Coccaro *et al.*, 2000; Saiki *et al.*, 2007a; Saiki *et al.*, 2007b).

De acordo com Coccaro (2001), a *Canoparmelia texana* é um líquen epífito, folhoso, pertencente à família Parmeliaceae, encontrado de forma abundante nas cidades litorâneas do Brasil, em regiões onde a poluição é considerada elevada. Apresenta talo circular, crescimento radial e taxa de crescimento que varia de 0,5 a 5 mm por ano, que está relacionada com a umidade do local e a taxa fotossintética do líquen. A área central do líquen corresponde à fração mais velha, ou seja, a que teve maior tempo de exposição aos poluentes.

Saiki *et al.* (2001), medindo as concentrações de metais em vários pontos do estado de São Paulo e em um ponto no estado do Paraná verificaram a possibilidade de usar o líquen *Canoparmelia texana* como bioindicador de poluição atmosférica. A FIG. 1.1 mostra o líquen da espécie *Canoparmelia texana* sobre o tronco de uma árvore.



FIGURA 1.1 – Líquen da espécie *Canoparmelia texana*.

Tendo em vista a vasta literatura internacional encontrada sobre a utilização de líquens como bioindicadores de poluição atmosférica por metais e radionuclídeos e os trabalhos utilizando a espécie *Canoparmelia texana* no Brasil, surgiu a idéia de se utilizar esta espécie como bioindicador de U e Th. Estes elementos radioativos são manuseados em praticamente todas as etapas do ciclo do combustível nuclear. Sua liberação para o meio ambiente via atmosfera ocorre nas etapas de mineração e beneficiamento, conversão e purificação do minério de urânio, fabricação do elemento combustível e as etapas mais críticas em termos de descarga de material radioativo para o meio ambiente é a mineração e o beneficiamento.



Além das instalações inerentes ao ciclo do combustível nuclear, os radionuclídeos das séries naturais do U e Th estão presentes em inúmeros recursos naturais, sendo que concentrações elevadas destes elementos são frequentemente encontradas em rochas ígneas e minérios. Atividades humanas que exploram tais recursos podem ocasionar um aumento significativo na concentração destes elementos e também alterações significativas da concentração dos radionuclídeos naturais nos vários compartimentos do ecossistema (comumente definido como “Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material” - TENORM). No Brasil, um exemplo importante desta situação são as indústrias de fertilizantes fosfatados.

A indústria nacional de fertilizantes fosfatados, localizada em Cubatão, Estado de São Paulo, gera  $5,5 \times 10^6$  toneladas de fosfogesso por ano, o qual é estocado em pilhas ao ar livre nas imediações das instalações. Este resíduo concentra os radionuclídeos das séries naturais do U e Th. Dependendo do nível de radioatividade presente, as instalações minero-industriais com urânio e tório associados, são passíveis de controle da CNEN no que tange o cumprimento de suas normas, inclusive as relacionadas com a radioproteção (CNEN-NN-3.01).

## **1.2 Instalações nucleares e radioativas do IPEN**

No IPEN, durante muitos anos foram desenvolvidas em escala semi industrial praticamente todas as etapas do ciclo do combustível nuclear. Dentre estas etapas destacam-se aquelas realizadas na usina de purificação do elemento combustível (urânio) e conversão de diuranato de sódio (DUS) em diuranato de amônio (DUA) denominado projeto conversão - PROCON. Entre os radionuclídeos liberados por estas instalações encontram-se o tório e o urânio natural (Abrão, 1994). Outra instalação que operou durante muitos anos no IPEN foi à usina de purificação de tório (Brandão Filho *et al.*, 1992). Todas essas atividades passam por um controle para liberação de rejeitos e efluentes líquidos e gasosos. É importante ressaltar que o urânio e o tório, pelas suas características nucleares (meias vidas de  $4,5 \times 10^9$  anos e  $1,39 \times 10^{10}$  anos, respectivamente), ao serem liberados no meio ambiente persistem por muitos anos podendo se concentrar em algum compartimento e eventualmente ocasionar exposições nocivas à população (Whicker & Schultz, 1982). A

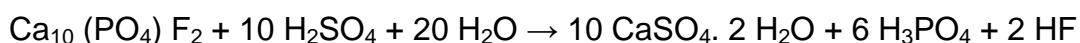
contribuição deste trabalho é o estudo da utilização de líquens como bioindicadores no sentido de utilizá-los como uma possível forma de verificar a eficiência do controle de efluentes realizado pelo IPEN.

### 1.3 A indústria de fertilizantes fosfatados

O município de Cubatão, uma das áreas de estudo no presente trabalho, localiza-se entre as coordenadas 23°56'26" S e 46°19'47" W, com uma área de 160 km<sup>2</sup>, limitando-se ao norte com o município de Santo André e ao Sul com o município de Santos (Cetesb, 1978). Localiza-se a aproximadamente 80 km de distância da cidade de São Paulo, ao leste do Estado.

O complexo industrial de Cubatão foi estabelecido em 1965. Instalaram-se na região, a Refinaria Presidente Bernardes e conseqüentemente, também empresas privadas, chamadas de indústrias petroquímicas, para aproveitamento de derivados do petróleo. Entrou em funcionamento também a Companhia Siderúrgica Paulista (Cosipa). Na região, estão localizadas as duas principais indústrias de ácido fosfórico, a Copebrás Ltda e a Ultrafertil S.A. Cubatão firmava-se como um autêntico centro industrial variado, concentrando três setores fundamentais das indústrias de base: o siderúrgico, o energético e o petrolífero. As principais atividades industriais da Baixada Santista incluem refinarias, fertilizantes, indústrias químicas e siderúrgicas. O complexo industrial de Cubatão situa-se fora da área mais urbanizada da Baixada (Santos, 2002).

A indústria nacional de fertilizantes fosfatados utiliza como matéria-prima a rocha fosfática. O processo "por via úmida" é utilizado para a produção de ácido fosfórico, nele a rocha fosfática utilizada como matéria-prima apresenta traços de radionuclídeos naturais das séries do U e Th, praticamente em equilíbrio. No processo "por via úmida" a rocha fosfática reage com ácido sulfúrico e obtém-se como subproduto o fosfogesso, de acordo com a seguinte reação:



Concentrações de até 1000 Bq kg<sup>-1</sup> (série do U) e de até 300 Bq kg<sup>-1</sup> (série do Th) são encontradas na rocha utilizada pela Copebras, no caso da Ultrafertil as concentrações alcançam valores de 400 Bq kg<sup>-1</sup> para as duas séries de decaimento. Durante o processamento químico ocorre uma quebra

do equilíbrio, os radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Ra}$  migram preferencialmente para o fosfogesso enquanto que o U migra para o ácido fosfórico (Mazzilli *et al.*, 2000).

A FIG. 1.2 mostra a localização de Cubatão no mapa da região metropolitana da Baixada Santista.



FIGURA 1.2 - Mapa com a localização de Cubatão onde foram realizadas as coletas de líquens

#### 1.4 As séries de decaimento radioativo do U e Th

De todos os radionuclídeos que foram formados com a terra, somente alguns têm meia vida suficientemente longa para explicar sua existência atual. O urânio e tório estão entre os radionuclídeos que surgiram na época de formação da terra, também chamados “primordiais”. Se a terra foi formada há cerca de  $6 \cdot 10^9$  anos atrás, um radionuclídeo primordial necessitaria uma meia vida de no mínimo  $10^8$  anos para ainda estar presente em quantidades mensuráveis. O  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  estão entre os radionuclídeos primordiais que ainda são detectáveis, com meias-vidas de  $4,5 \cdot 10^9$  anos e

1,39. 10<sup>10</sup> anos, respectivamente. Os nuclídeos pais <sup>238</sup>U e <sup>232</sup>Th dão origem à série de decaimento radioativo do urânio e tório. Devido à sua abundância natural elevada em certas áreas, tório e urânio estão presentes em toda a biosfera. O tório ocorre em toda litosfera e é encontrado numa concentração média de aproximadamente 10ppm (41 Bq kg<sup>-1</sup>) na crosta terrestre. Sua distribuição geográfica, entretanto, exibe concentrações mais altas, das quais as mais significativas ocorrem no Brasil e Índia. O tório tem um papel importante no ciclo do combustível nuclear devido à reação de captura de nêutron do <sup>232</sup>Th natural produzindo <sup>233</sup>Th, o qual decai para <sup>233</sup>Pa e este último decai para a forma físsil do <sup>233</sup>U. Dos 13 isótopos de Th, três apresentam meia-vida muito maior que 1000 anos. Os isótopos de maior importância são <sup>232</sup>Th e <sup>228</sup>Th das séries naturais do tório e <sup>234</sup>Th e <sup>230</sup>Th os quais são produtos de decaimento das séries naturais do urânio. Sem dúvida, o urânio é o elemento mais importante da era nuclear. É a matéria prima utilizada para gerar outros radionuclídeos através de fissão ou ativação neutrônica. O urânio natural está presente na crosta terrestre numa concentração média de aproximadamente 4ppm (50 Bq kg<sup>-1</sup>). O urânio natural tem 99,27% de <sup>238</sup>U, que é fértil e 0,72% de <sup>235</sup>U que é físsil e, portanto um combustível primário para reatores nucleares. Devido à meia-vida longa do <sup>238</sup>U (4,5. 10<sup>9</sup> anos), tem uma baixa atividade específica. Nas séries de decaimento natural do <sup>238</sup>U e <sup>232</sup>Th ocorrem sucessivos decaimentos radioativos dos isótopos para chumbo estável com emissão de partículas alfa e beta acompanhadas de raios gama (Whicker & Schultz, 1982). As séries naturais do urânio e tório são apresentadas nas FIG. 1.3 e 1.4.

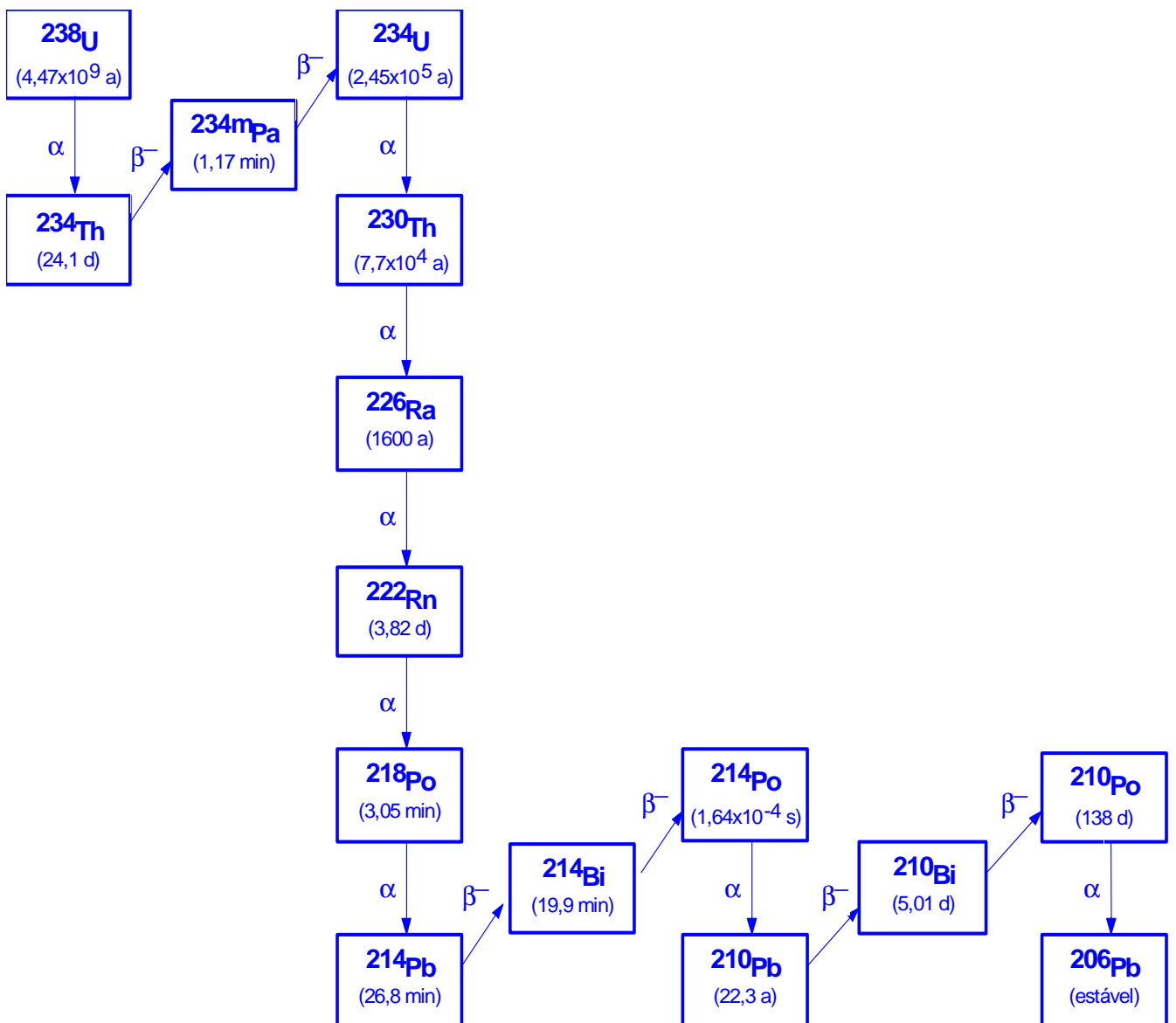


FIGURA 1.3 – Série de decaimento natural do  $^{238}\text{U}$ .

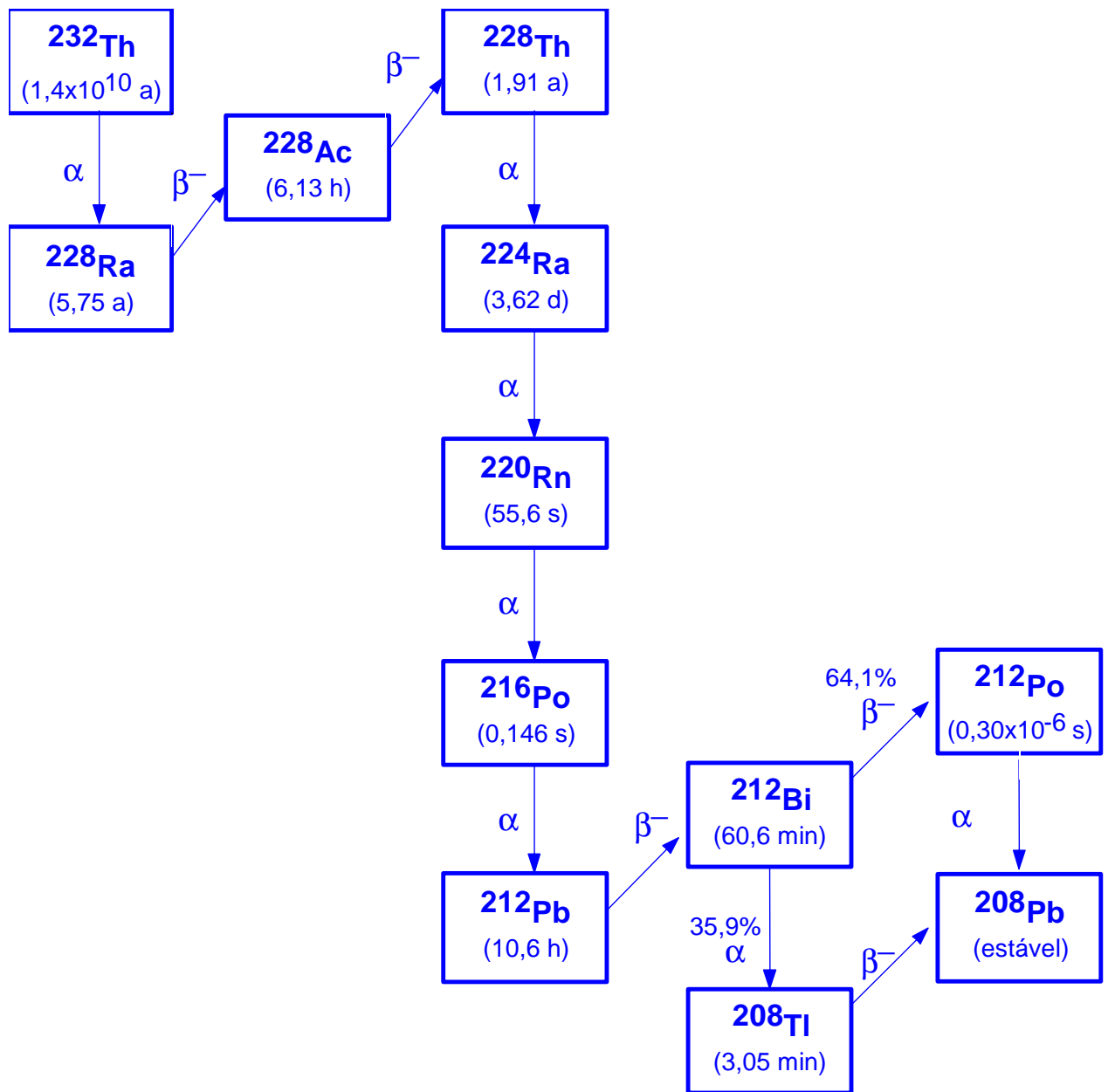


FIGURA 1.4 – Série de decaimento natural do  $^{232}\text{Th}$ .

### 1.5 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivo determinar as concentrações dos isótopos de urânio ( $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ ) e tório ( $^{232}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$ ) em amostras de líquens utilizando a espécie *Canoparmelia texana* e estudar a viabilidade de se utilizar esta espécie como bioindicador de contaminação atmosférica por radionuclídeos. A técnica empregada para a determinação dos isótopos de U e Th foi a espectrometria alfa.

## 2 METODOLOGIA PARA COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE LIQUENS

### 2.1 Espécie de líquen coletada

Segundo Coccaro *et al.* (2000), entre as espécies de líquens encontradas no território brasileiro, a *Canoparmelia texana* é uma das mais difundidas na vegetação primária e secundária e nas cidades de todo o território nacional com exceção das cidades costeiras. Trata-se de um líquen folhoso com talo grande (5 a 20 cm de diâmetro) e crescimento radial encontrado em cascas de árvores e ou mais raramente, em rochas. Mostra-se adequado para programas de biomonitoramento devido a sua abundância.

A espécie de líquen coletada e utilizada no presente trabalho foi a *Canoparmelia texana*.

Baseado no procedimento de Saiki *et al.* (2007), os líquens foram coletados levando-se em consideração os que apresentassem talos maiores e de dimensões similares, pois o tamanho do talo está relacionado com a idade. Os líquens foram irrigados com água ultrapura para facilitar sua extração do tronco das árvores. Com auxílio de uma faca de material plástico, as amostras de líquens foram coletadas a uma altura de 1,5 m a 2,0 m em relação ao solo e armazenadas em saquinho de papel para evitar a formação de bolores na amostra.

Para definição dos pontos de coleta levou-se em consideração:

1. As características do meio ambiente receptor nas duas regiões escolhidas no presente estudo;
2. As direções predominantes dos ventos e as direções de calma para verificar possíveis correlações entre a concentração dos elementos estudados e as condições climáticas da região;
3. A altura em relação ao solo do local onde foi coletado.



## 2.2 Localização dos pontos de coleta

### 2.2.1 Na área de influência do IPEN

As amostras de líquens foram coletadas em seis pontos distintos na área de influência do IPEN, localizado no Campus da Cidade Universitária em três períodos diferentes, diferenciados pelas letras A, B e C. Na primeira coleta realizada, foram coletados líquens com talos maiores, porém nas demais coletas nem sempre foi possível encontrar líquens com essas mesmas dimensões. A TAB. 2.1 mostra a identificação dos pontos de coleta e suas respectivas coordenadas geográficas. A localização dos pontos de coleta no mapa do IPEN é apresentada na FIG. 2.1. A FIG. 2.2 mostra a extração de líquens do tronco de uma árvore.

TABELA 2.1 – Identificação dos pontos de coleta de líquens no IPEN e respectivas coordenadas geográficas.

<b>Pontos de Coleta</b>	<b>Coordenadas geográficas</b>	
IPLI01	S 23 <sup>0</sup> 33' 57,63"	W 46 <sup>0</sup> 44'.13,24"
IPLI02	S 23 <sup>0</sup> 33' 45,57"	W 46 <sup>0</sup> 44'.14,15"
IPLI03	S 23 <sup>0</sup> 33' 50,74"	W 46 <sup>0</sup> 44'.08,24"
IPLI04	S 23 <sup>0</sup> 33' 51,16"	W 46 <sup>0</sup> 44' 03,08"
IPLI05	S 23 <sup>0</sup> 33' 43,08"	W 46 <sup>0</sup> 44' 24,42"
IPLI06	S 23 <sup>0</sup> 33' 51,16"	W 46 <sup>0</sup> 44' 03, 08"

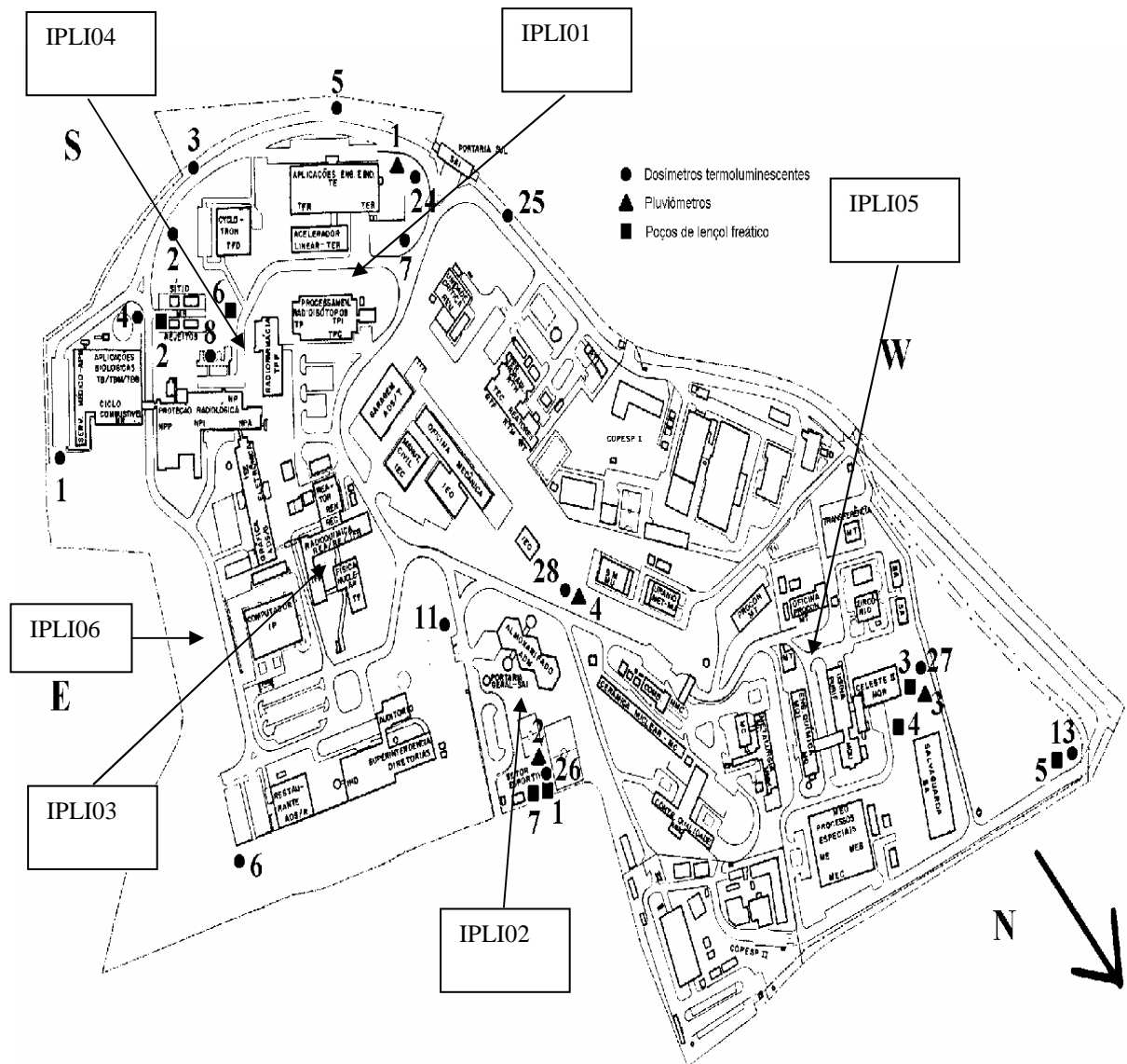


FIGURA 2.1 – Unidades do Ipen com os pontos de coleta de líquens (a seta indica a direção predominante dos ventos)



FIGURA 2.2 – Extração do líquen do tronco da árvore em um dos pontos de coleta do IPEN

### **2.2.2 Na área de influência da indústria de fertilizantes fosfatados em Cubatão**

Foram coletadas amostras de líquens em sete pontos localizados na região de Cubatão, próximos às indústrias de fertilizantes fosfatados sendo que delas (CULI01, CULI02, CULI04, CULI05 e CULI06) foram extraídas de cinco postes de concreto e duas amostras foram coletadas em árvores. Destas, a amostra CULI03 foi extraída de uma única árvore e a amostra CULI07 foi composta por pequenos líquens encontrados em várias árvores ao longo do trajeto da coleta porque não foram encontrados líquens em quantidade adequada para formar amostra proveniente de apenas uma árvore. A TAB. 2.2 mostra a identificação dos pontos de coleta e suas respectivas coordenadas geográficas e a FIG. 2.3 mostra a região de Cubatão com a localização dos pontos de coleta de líquens.

TABELA 2.2 – Identificação dos pontos de coleta de líquens na região de Cubatão e respectivas coordenadas geográficas.

Pontos de Coleta	Coordenadas geográficas	
CULI01	S 23 <sup>0</sup> 49' 45,44''	O 46 <sup>0</sup> 21'.48,43''
CULI02	S 23 <sup>0</sup> 50' 17,73''	O 46 <sup>0</sup> 22'.02,07''
CULI03	S 23 <sup>0</sup> 50' 16,24''	O 46 <sup>0</sup> 22'.12,34''
CULI04	S 23 <sup>0</sup> 49' 58,70''	O 46 <sup>0</sup> 21' 56,47''
CULI05	S 23 <sup>0</sup> 49' 52,86''	O 46 <sup>0</sup> 21' 50,82''
CULI06	S 23 <sup>0</sup> 50' 04,96''	O 46 <sup>0</sup> 21' 59, 00''
CULI07	S 23 <sup>0</sup> 50' 10,24'	O 46 <sup>0</sup> 21' 59,29''



FIGURA 2.3 – Região de Cubatão com identificação das pilhas de fosfogesso e dos respectivos pontos de coleta de líquens.

## 2.3 Pré-tratamento das amostras de líquens

### 2.3.1 Preparo das amostras de líquens

O procedimento adotado para o preparo das amostras de líquens foi baseado no trabalho de Saiki *et al.* (2007). No laboratório as amostras foram limpas, separando-as de cascas de árvores e larvas de insetos aderidas. A limpeza foi realizada com auxílio de uma pinça cujas pontas foram revestidas com filme de PVC e utilizou-se uma lupa para visualizar estas impurezas. Em seguida, as amostras ficaram imersas durante 5 minutos em água ultrapura para eliminar os particulados do solo e colocadas sobre papel de filtro para retirar o excesso de água. Posteriormente, foram secas em estufa a temperatura de 60°C por 24 horas, maceradas e homogeneizadas manualmente em almofariz de vidro.

### 2.3.2 Dissolução da amostra

Foram pesados 0,5 g de amostra de líquen em béquer de 150 mL e foram adicionados 0,1 g de traçador de  $^{232}\text{U}$  e 0,07 g de traçador de  $^{229}\text{Th}$ . Os traçadores foram utilizados para determinar o rendimento químico do procedimento analítico.

O procedimento de dissolução da amostra foi baseado no trabalho de Loppi *et al.* (2003). Foram adicionados 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e a mistura foi homogeneizada, permanecendo em repouso por 24 horas para solubilização parcial. Posteriormente a amostra foi levada próxima à secura em chapa aquecedora e foram adicionados novamente 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Esta etapa foi realizada três vezes para a eliminação total da matéria orgânica, sempre se levando próxima à secura. Por último, adicionou-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado para eliminar a  $\text{H}_2\text{O}_2$  e também para que o resíduo fosse solubilizado quase por completo evaporando próxima à secura. A FIG. 2.4 mostra a dissolução da amostra em chapa aquecedora.



FIGURA 2.4 - Béqueres com as amostras de líquens na etapa de dissolução

### 3 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE U E Th POR ESPECTROMETRIA ALFA

#### 3.1 Espectrometria alfa

A espectrometria alfa permite identificar e quantificar os núclídeos emissores de partículas alfa presentes nas séries naturais de decaimento do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  e tem sido muito utilizada na análise de radionuclídeos em amostras ambientais (García-Orellana & García-Léon., 2002; Elyahyaoui *et al.*, 2003; Loppi *et al.*, 2003; Bonotto *et al.*, 2006).

No presente trabalho, a espectrometria alfa foi empregada para determinar os isótopos de urânio ( $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ ) e tório ( $^{232}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$ ), de acordo com a metodologia descrita por Silva (1998).

A técnica baseia-se na detecção da energia das partículas alfa por um detector de silício do tipo barreira de superfície, que permite identificar os espectros dos radioisótopos e a partir da análise destes, determinar as concentrações presentes na amostra.

A partícula alfa possui massa relativamente grande, constituída de dois prótons e dois nêutrons, com carga 2+, que num curto alcance, interage rapidamente com a matéria (Knoll, 1989). Assim, as medidas no espectrômetro alfa devem ser feitas a vácuo para evitar que a partícula seja absorvida pelo ar. A amostra eletro depositada deve apresentar uma camada bem fina, compacta e uniforme para evitar problemas de auto-absorção e melhorar a resolução dos espectros (Ivanovich & Harmon, 1992).

Para eliminar os radioisótopos emissores alfa com energias próximas àquelas que se deseja determinar, bem como de outros elementos que possam provocar auto-absorção, no caso, o Fe, deve-se submeter à amostra a um pré-tratamento químico e separação por cromatografia de troca iônica.

O pré-tratamento e a cromatografia de troca iônica tiveram como finalidade concentrar e purificar o elemento de interesse para determiná-lo por meio da espectrometria alfa, pois sua concentração em amostras ambientais é

muito baixa. A TAB. 3.1 apresenta a energia, a meia-vida e intensidade dos radionuclídeos emissores alfa de interesse deste trabalho.

Para determinar o rendimento químico da metodologia, utilizou-se um traçador radioativo contendo um isótopo do elemento de interesse. Este traçador não deve conter radionuclídeos que estejam presentes naturalmente na amostra e as energias das partículas alfa emitidas pelos radionuclídeos da amostra devem ser diferentes das emitidas pelo traçador, para que não ocorra sobreposição dos picos desses radionuclídeos no espectro (Ivanovich & Murray, 1992).

Para determinar o rendimento químico foram utilizados como traçadores os radioisótopos  $^{232}\text{U}$  e  $^{229}\text{Th}$ . O  $^{232}\text{U}$  tem uma meia vida de 72 anos e emite partículas alfa com energia de 5,32 MeV (Asaro & Perlman, 1955), enquanto que o  $^{229}\text{Th}$  tem uma meia vida de 7340 anos e emite partículas alfa com energia de 4,81; 4,85 e 4,90 MeV.

Os traçadores empregados foram soluções de  $^{232}\text{U}$  e  $^{229}\text{Th}$  fornecidas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN). As soluções de  $^{232}\text{U}$  e  $^{229}\text{Th}$  que inicialmente tinham uma atividade de  $75 \pm 2 \text{ Bq g}^{-1}$  e  $63 \pm 2 \text{ Bq g}^{-1}$  foram diluídas no Laboratório de Metrologia Nuclear, Centro do Reator de Pesquisas do IPEN (CRPQ) para uma atividade final de  $0,50 \pm 0,02 \text{ Bq g}^{-1}$  e  $1,57 \pm 0,05 \text{ Bq g}^{-1}$ , respectivamente, para que apresentassem uma atividade semelhante àquela presente nas amostras.



TABELA 3.1 – Energia, meia-vida e intensidade dos radionuclídeos emissores alfa (Seelmann-Eggebert *et al.*, 1981).

Nuclídeo	Meia-Vida (anos)	Energia (MeV)
$^{238}\text{U}$	$4,5 \times 10^9$	4,19 (77%)
		4,14 (23%)
$^{234}\text{U}$	$2,48 \times 10^5$	4,77 (72,5%)
		4,72 (27,5%)
$^{232}\text{U}$	72	5,32 (68%)
		5,26 (23%)
$^{232}\text{Th}$	$1,39 \times 10^{10}$	4,00 (77%)
		3,95 (23%)
$^{230}\text{Th}$	$8,0 \times 10^4$	4,68 (76,3%)
		4,62 (23,4%)
$^{229}\text{Th}$	7340	4,85 (56,2%)
		4,90 (10,8%)
		4,81 (8,4%)

### 3.2 Co-precipitação do U e Th em solução

Como o líquen da espécie *Canoparmelia texana* apresenta altas concentrações de Fe e Al (Coccaro *et al.*, 2000; Saiki *et al.*, 2007), não houve necessidade de adição de carregador.

A amostra de líquen dissolvida de acordo com o item 2.3.2 foi transferida para um béquer de 250 mL e o volume foi elevado até 200 mL com água ultrapura. No béquer foi adicionado, sob agitação,  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado até que o meio passasse de ácido para básico, com formação de hidróxidos e adicionou-se mais 1 mL para garantir que a precipitação fosse quantitativa. O precipitado foi deixado em repouso para decantação durante 24 horas e, em seguida, foi filtrado utilizando papel de filtro quantitativo de filtragem rápida (faixa preta). O efluente proveniente da filtração foi desprezado e o precipitado que ficou retido no papel de filtro foi dissolvido com  $\text{HCl}$   $9 \text{ mol L}^{-1}$  e recolhido em outro béquer de 250 mL. Em seguida, o papel de filtro foi lavado com água ultrapura até ficar totalmente branco e o efluente foi recolhido no mesmo béquer.

A solução obtida da dissolução do precipitado foi evaporada em chapa aquecedora até próxima à secura e o volume foi elevado para 50 mL com HCl 9 mol L<sup>-1</sup>, meio este necessário para a separação do U e Th por troca iônica (Silva, 1998).

### 3.3 Separação de U e Th por cromatografia de troca iônica

A cromatografia de troca iônica é uma técnica muito utilizada na separação e concentração de U e Th (Anderson & Fleer, 1982). Esta técnica tem como principais vantagens, não ter limite inferior de concentração e eliminar a maioria dos elementos que interferem na determinação dos isótopos de U e Th que causam auto-absorção, como é o caso dos metais alcalinos terrosos e do elemento Fe. Na resina de troca aniônica o comportamento do U e Th são diferentes, pois o U em meio HCl forma cloro complexos aniônicos e fica retido quando a resina é condicionada com HCl 9 mol L<sup>-1</sup> e o Th não fica retido; enquanto que o Th em meio HNO<sub>3</sub>, forma nitro complexos aniônicos e fica retido quando a resina é condicionada com HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup>. O comportamento diferente para estes dois núclídeos em resinas de troca aniônica torna a técnica de cromatografia adequada para a separação dos núclídeos de interesse (Kluge & Lieser, 1980).

Para obtenção de soluções purificadas de U e Th, na preparação de amostras a serem medidas por espectrometria alfa, foi utilizada resina aniônica Dowex 1-X8, em granulometria 100 a 200 mesh, na forma clorídrica. Para o acondicionamento das resinas foram utilizadas colunas de vidro com comprimento de 19 cm e diâmetro interno de 1 cm, com reservatório com capacidade de 100 mL, preenchidas com 10 mL de resina. Na coluna, a resina foi lavada com água ultrapura e pré-tratada de acordo com procedimento descrito por Camargo (1994), no qual percola-se 50 mL de NaOH, 100 mL de água, 50 mL de HNO<sub>3</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>, 100 mL de água, 50 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e 100 mL de água até atingir valores de pH entre 5 e 6.

A resina foi condicionada com 50 mL de HCl 9 mol L<sup>-1</sup> lentamente, a uma vazão de 1 gota/7segundos. A solução a ser percolada deve estar na mesma concentração. Nestas condições U e Fe ficam retidos na coluna, enquanto que Al, Ra, Pb, Ac, Ca e Mg são eluídos juntamente com o Th e coletados em béquer de 250 mL. A resina foi lavada com 50 mL de HCl 9 mol

$L^{-1}$  para remover vestígios de Th, recolhendo o efluente no mesmo béquer. O efluente foi evaporado até próximo à secura em chapa aquecedora e avolumado com 50 mL de  $HNO_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  e reservado para separação do Th (Camargo, 1994).

Em seguida, na coluna percolou-se 20 mL de  $HNO_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  para eluição e conseqüente eliminação do ferro. Nesta etapa, quando o eluido muda a coloração de amarelo para incolor, tem-se certeza que o ferro foi totalmente eliminado, caso contrário, adiciona-se mais 10 mL de  $HNO_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  na coluna. Uma vez que parte do urânio também é eluída nesta etapa, deve-se tomar o cuidado de não se utilizar quantidades de  $HNO_3$  maiores que a necessária, pois do contrário o rendimento químico do processo pode ser baixo. Finalmente, o U retido na coluna foi eluído, percolando-se 100 mL de  $HCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a uma vazão de 1 gota/7segundos. Para separar o Th, condicionou-se outra coluna com 50 mL de  $HNO_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  lentamente, a uma vazão de 1 gota/7segundos e percolou-se o efluente lentamente, utilizando a mesma vazão. Nesta etapa, o Th fica retido e o Al e demais elementos são eluídos da coluna. A coluna foi lavada com 50 mL de  $HNO_3$   $8 \text{ mol L}^{-1}$  para remover vestígios de alumínio e de outros elementos, em seguida o efluente foi desprezado e o Th retido na coluna foi eluído, percolando-se 100 mL de  $HCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a uma vazão de 1 gota/7segundos.

As soluções purificadas contendo U e Th foram evaporadas à secura e tratadas com adição de 2 mL de  $HNO_3$  concentrado, 2 mL de  $HNO_3$  concentrado + 1 mL de  $H_2O_2$  30%, 1 mL de  $HNO_3$  concentrado (para eliminar a  $H_2O_2$ ) e adicionou-se 2 mL de  $HCl$  concentrado (para eliminar o  $HNO_3$ ). No tratamento das soluções, estas serão sempre evaporadas próximas à secura e por último, avolumadas com 5 mL de  $HCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A FIG. 3.1 mostra as colunas de cromatografia utilizadas no procedimento de separação dos isótopos de U e Th.

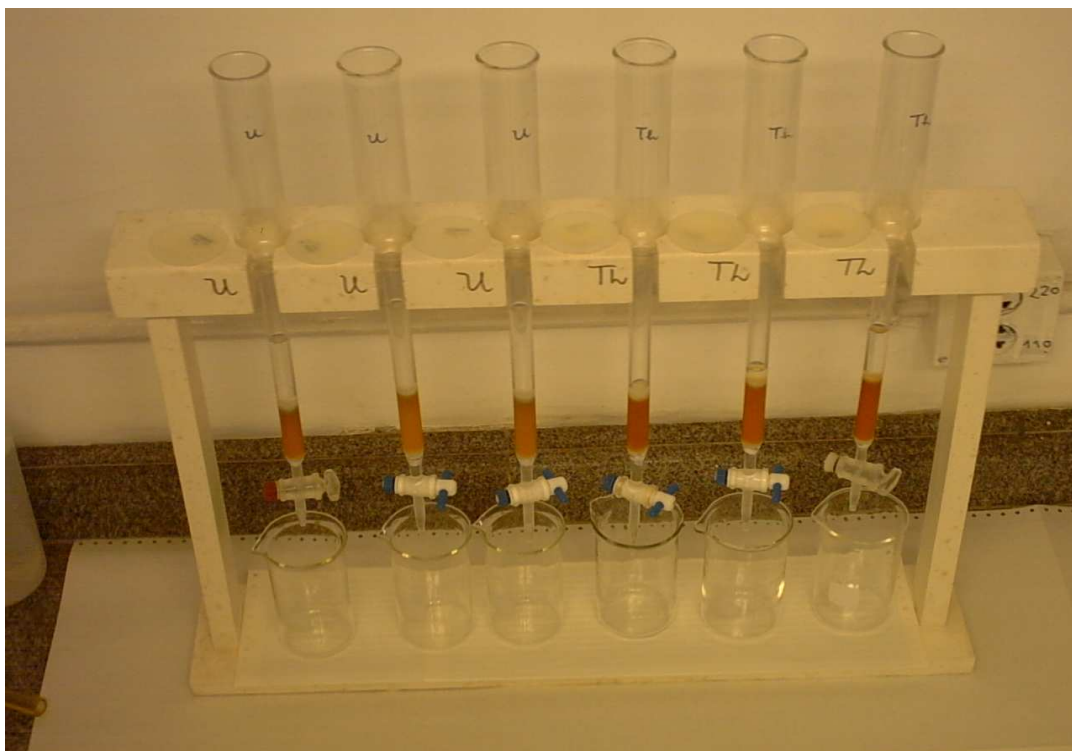


FIGURA 3.1 - Colunas de cromatografia de troca iônica onde foram realizadas as separações dos isótopos de U e Th

### 3.4 Preparação das amostras para espectrometria alfa

Após a separação e purificação do urânio e tório, utilizou-se um disco de aço inoxidável com polimento de espelho e diâmetro de 2,5 cm para eletrodepositar a amostra. A eletrodeposição resulta de uma reação de oxirredução que ocorre através da passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos, mantidos em contato por um eletrólito (solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturada).

As soluções de U e Th obtidas no item 3.3 foram evaporadas próximas à secura, avolumadas com 5 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturada com  $\text{pH} = 1,0$  e transferidas para uma célula de eletrodeposição, que consiste de um cilindro de lucite, cônico em seu interior, que é acoplado a uma base metálica, onde é fixado o disco de aço inoxidável, que atua como cátodo (Silva, 1998). Utiliza-se como ânodo, um fio de platina com diâmetro de 1 mm, que é mergulhado na solução, ficando a aproximadamente 1 cm de distância do disco. Para realizar a eletrodeposição foi seguida a metodologia de Camargo (1994): utilizou-se uma fonte de tensão onde foi aplicada uma corrente constante de 1,2 A, sob um potencial de 7 V, durante 1 hora. Após este período, com a fonte ligada,

adicionou-se 1 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado na célula para fixação do depósito e foi cronometrado 1 minuto e só então a fonte foi desligada. Terminada a eletrodeposição, o disco foi lavado com água ultrapura e álcool etílico P.A. e colocado para secar sob uma lâmpada de 250 W durante 10 minutos. A FIG. 3.2 mostra as amostras já eletrodepositadas em disco de aço inoxidável.

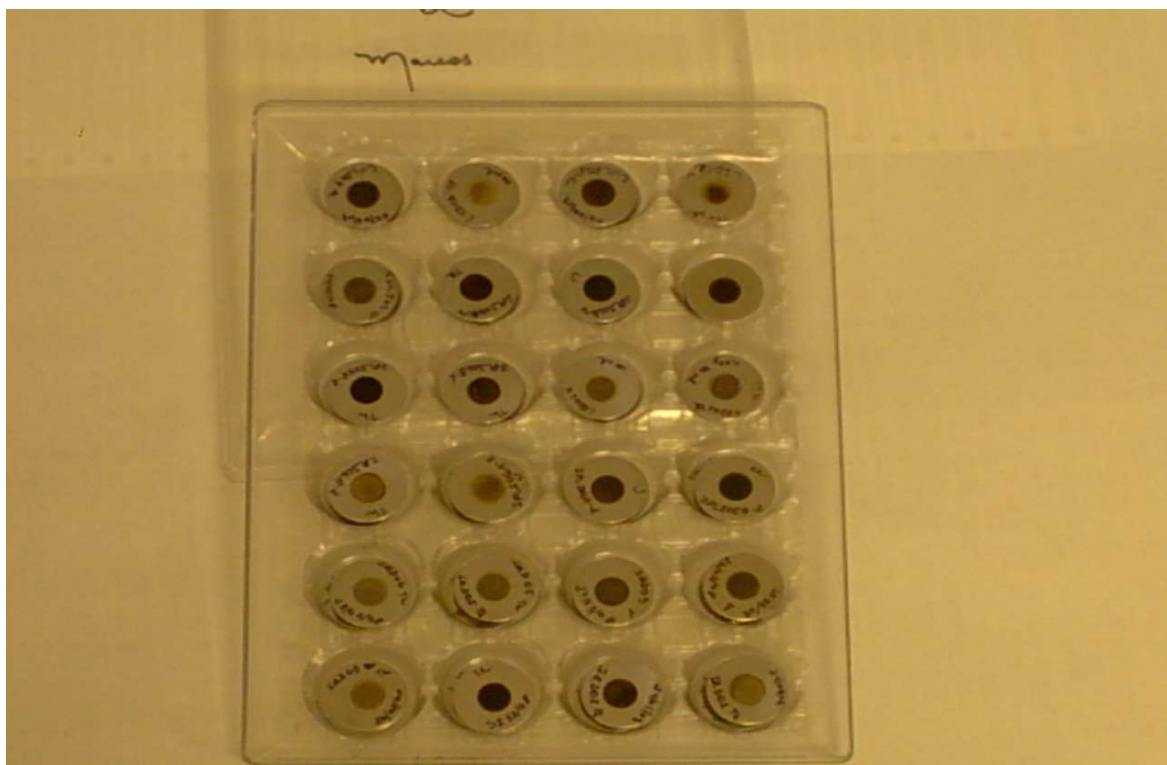


FIGURA 3.2 - Amostras de líquens eletrodepositadas em disco de aço inoxidável com polimento de espelho

### 3.5 Contagem da amostra no espectrômetro alfa

Após eletrodeposição e secagem, cada amostra foi contada por um tempo que variou de 150.000 a 400.000 segundos em um detector de silício do tipo barreira de superfície, mantendo-se constante a distância entre a fonte e o detector. O sistema de espectrometria alfa possui dois detectores independentes da marca EG & ORTEC modelo 576A, cada um com uma área de  $300 \text{ mm}^2$ , ambos conectados a um microcomputador, dotado de placas de expansão com função de analisador multicanal, com capacidade para 4096 canais em uma faixa de energia de 3,0 a 7,6 MeV. A FIG. 3.3 mostra o espectrômetro alfa utilizado.

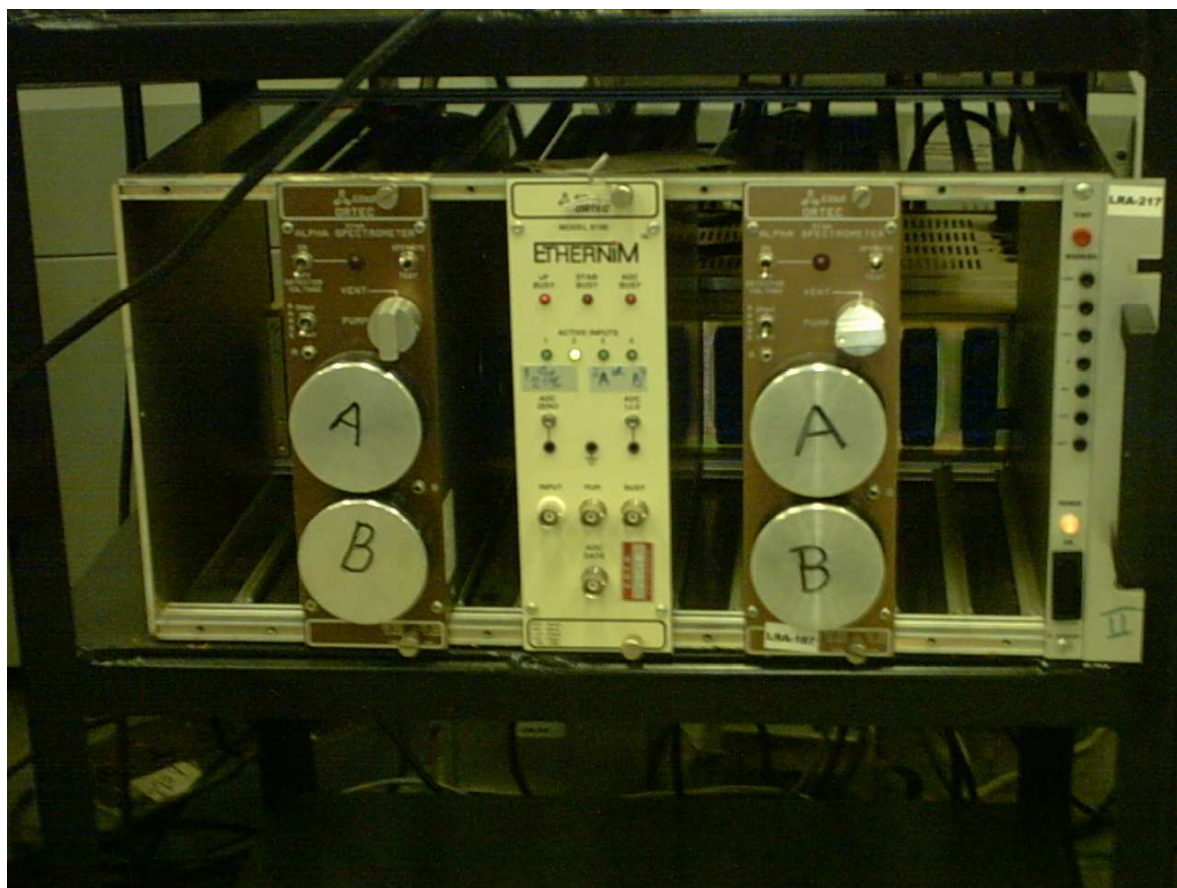


FIGURA 3.3 – Espectrômetro alfa utilizado para as medidas das amostras de líquens

As FIG. 3.4 a 3.7 apresentam espectros típicos de amostras de líquens analisados provenientes da região de estudo, para os isótopos de U e o Th.

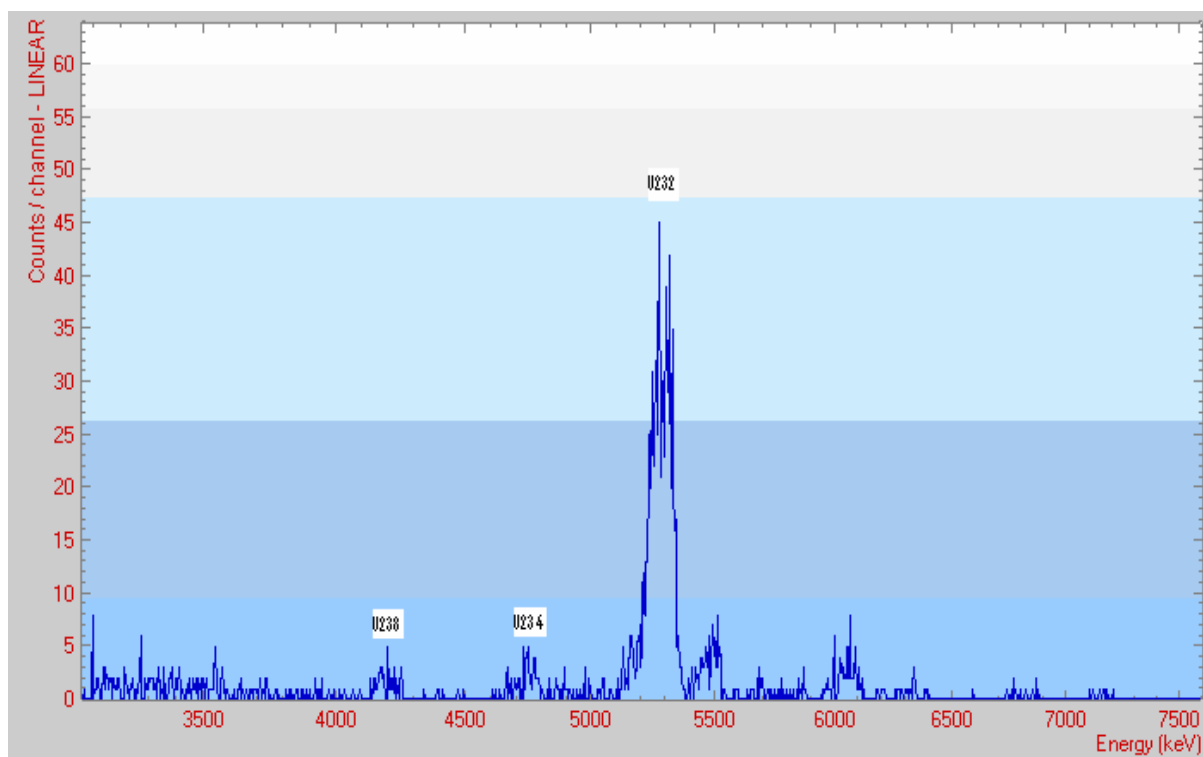


FIGURA 3.4 – Espectro alfa obtido a partir de uma amostra de líquen do IPEN com adição de traçador de  $^{232}\text{U}$ .

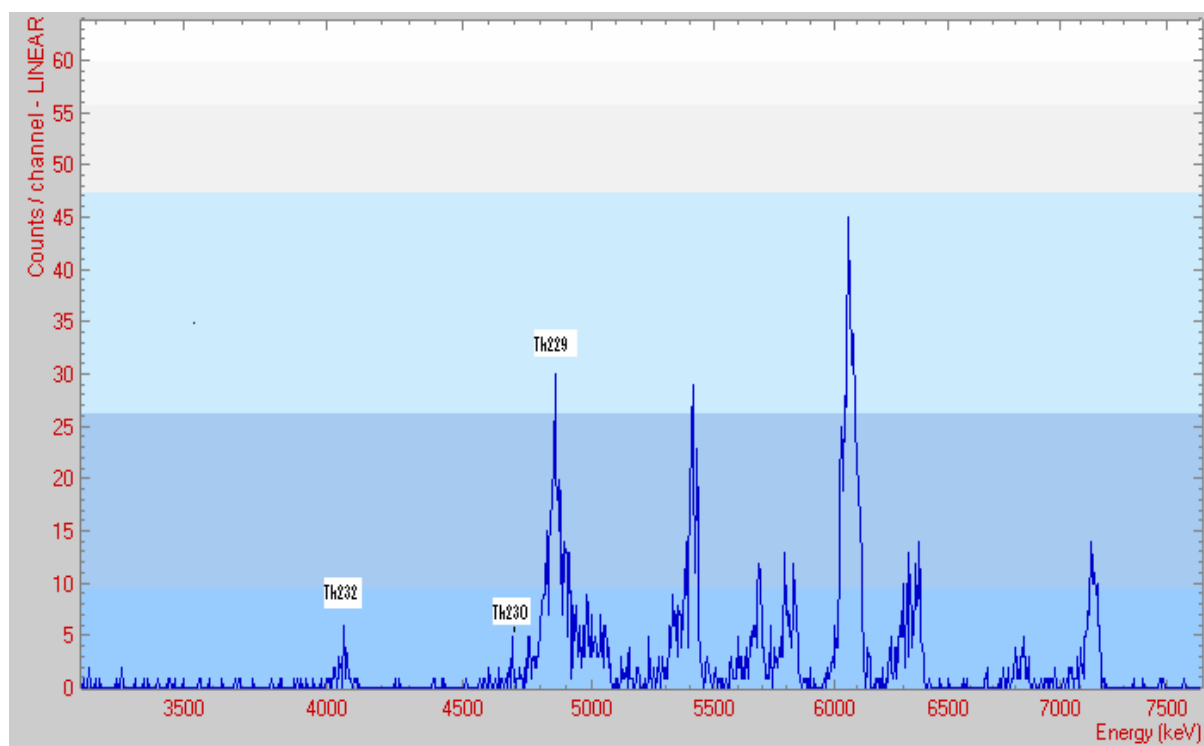


FIGURA 3.5 – Espectro alfa obtido a partir de uma amostra de líquen do IPEN com adição de traçador de  $^{229}\text{Th}$ .

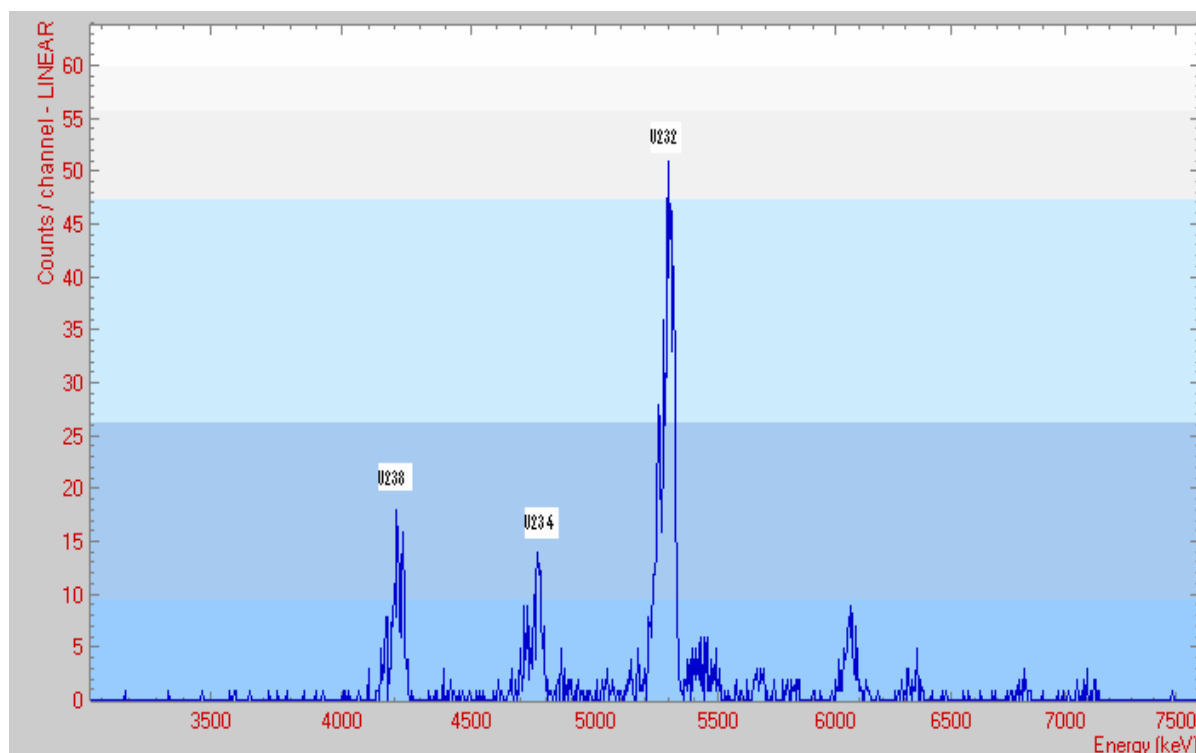


FIGURA 3.6 – Espectro alfa obtido a partir de uma amostra de líquen da região de Cubatão com adição de traçador de  $^{232}\text{U}$ .

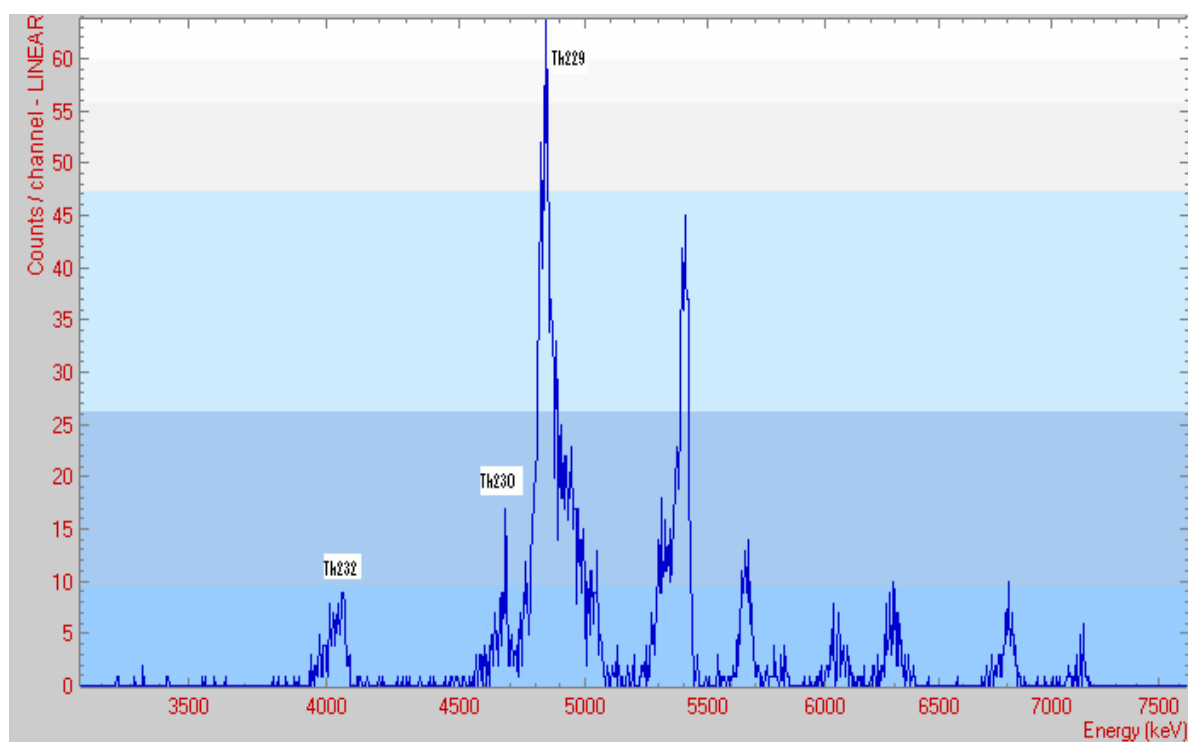


FIGURA 3.7 – Espectro alfa obtido a partir de uma amostra de líquen da região de Cubatão com adição de traçador de  $^{229}\text{Th}$ .



### 3.6 Determinação da atividade dos isótopos de urânio e tório

A atividade dos isótopos de urânio e tório em amostras de líquens foi determinada através da integração da área de cada pico, utilizando a seguinte expressão (Camargo, 1994):

$$(3.1) \quad A = \frac{Rn - Rb}{Q \cdot Ef \cdot RQ}$$

Onde:

$A$  = concentração da atividade do radioisótopo na amostra ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )

$Rn$  = taxa de contagem do isótopo (cps)

$Rb$  = taxa de contagem do branco na região considerada (cps)

$Q$  = quantidade de amostra (kg)

$Ef$  = eficiência de contagem ( $\text{cps dps}^{-1}$ )

$RQ$  = rendimento químico

### 3.7 Equipamentos, materiais, reagentes e soluções

#### 3.7.1 Equipamentos e materiais

- Balança analítica, marca Mettler, modelo AE 50.
- Balança analítica, marca Mettler Toledo, modelo AG285.
- Balança digital, marca Gehaka, modelo BK6000.
- Chapa aquecedora retangular, marca Quimis, modelo Q313-F21.
- Fonte de tensão estabilizada, marca Tectrol, modelo TC 20-03.
- medidor de pH, marca Oakton, modelo 35615-08.
- Agitador, marca Quimis, modelo Q 221.1.
- Micropipetador digital, Finnpipette de 1-5 mL.
- Micropipetador digital, Finnpipette de 1 mL.
- Micropipetador digital, Finnpipette de 100-200  $\mu\text{L}$ .
- Indicador universal de pH 0-14, marca Merck.
- Vidrarias em geral para laboratório.
- Célula cônica de eletrodeposição de lucite com capacidade para 20 mL de volume e área de deposição de  $0,8 \text{ cm}^2$  com base de latão, ambas confeccionadas pelo IPEN.

- Disco de aço inoxidável com polimento de espelho, diâmetro de 25 mm e 0,4 mm de espessura, polido manualmente com uma solução concentrada de óxido de cromo.
- Fio de platina de 1 mm de diâmetro.
- Espectrômetro alfa, marca EG & ORTEC, modelo 576A, acoplado a um detector de silício do tipo barreira de superfície com área de 300 mm<sup>2</sup> com espessura de silício de 100 microns.
- Lâmpada de raios infravermelhos.
- Coluna de vidro com 3 cm de diâmetro, 20 cm de comprimento e com reservatório de 100 mL, marca JP.
- Seringa de plástico de 10 mL e diâmetro de 1,5 cm.
- Papel de filtro quantitativo, faixa preta, n°.1541 com 15,0 cm de diâmetro, marca CAAL.
- Sistema de posicionamento global (GPS), marca Garmin, modelo 12 CX.

### 3.7.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

- Solução padrão de <sup>232</sup>U (atividade = 75 ± 2 Bq g<sup>-1</sup>), fornecida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria-IRD (CNEN).
- Solução padrão <sup>229</sup>Th (atividade = 63 ± 2 Bq g<sup>-1</sup>), fornecida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria-IRD (CNEN).
- Solução de <sup>232</sup>U diluída (atividade= 0,50 ± 0,02 Bq g<sup>-1</sup>).
- Solução de <sup>229</sup>Th diluída (atividade = 1,57 ± 0,02 Bq g<sup>-1</sup>).
- Solução de HCl 9 mol L<sup>-1</sup>, 6 mol L<sup>-1</sup> e 0,1 mol L<sup>-1</sup>.
- Solução de HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup> e 6 mol L<sup>-1</sup>.
- Solução de NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>.
- Solução saturada de NH<sub>4</sub>Cl com pH 1.
- NH<sub>4</sub>OH concentrado p.a, Merck.
- HCl concentrado p.a, Merck.
- HNO<sub>3</sub> concentrado p.a, Merck.
- Resina aniônica Dowex 1X8 (100-200 mesh), na forma clorídrica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Determinação da curva de calibração “canal x energia”

A curva de calibração, energia em função do canal foi realizada para as duas câmaras do espectrômetro alfa e teve como objetivo principal, identificar as partículas alfa emitidas pelos radionuclídeos de interesse presentes na amostra:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{229}\text{Th}$ .

Para determinar a curva de calibração, utilizou-se uma fonte tríplice, que contém os nuclídeos  $^{239}\text{Pu}$  (5,156 MeV),  $^{241}\text{Am}$  (5,485 MeV) e  $^{244}\text{Cm}$  (5,804 MeV), fornecida pela Amersham International, contada por um tempo de 100s, três vezes em cada câmara. A TAB. 4.1 mostra o valor médio obtido na calibração do espectrômetro alfa para as câmaras A e B.

TABELA 4.1 – Calibração do espectrômetro alfa “canal x energia”

Radionuclídeo	Câmara A		Câmara B	
	Canal	Energia - MeV	Canal	Energia - MeV
$^{239}\text{Pu}$	502	5,157	502	5,157
$^{241}\text{Am}$	576	5,487	576	5,487
$^{244}\text{Cm}$	647	5,805	647	5,805

A partir dos canais e energias conhecidas presentes na TAB. 4.1 determinou-se a equação da reta.

$$E = 2,9134 + 0,0045 x \quad (4.1)$$

Onde:

$E$  = energia (MeV)

$x$  = canal

### 4.2 Determinação da eficiência do espectrômetro alfa

A eficiência é um fator que representa a fração de partículas alfa que são emitidas pela fonte, interagem com o detector e são registradas. Para determinar a eficiência de cada câmara do detector, foi utilizada uma fonte

eletrodepositada e calibrada de  $^{241}\text{Am}$  com atividade de  $(5,1 \pm 0,1)$  k Bq com data de referência de 06/02/1988, fabricada pela Amersham International. A eficiência foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Ef = \frac{Cf}{Af} \quad (4.2)$$

Onde:

$Ef$  = eficiência de contagem (cps dps<sup>-1</sup>)

$Cf$  = contagem da fonte (cps)

$Af$  = atividade da fonte (dps)

Procurou-se manter a mesma geometria de contagem para fonte de  $^{241}\text{Am}$  e para as amostras, mantendo-se a mesma distância da fonte até o detector. A determinação da eficiência foi feita em triplicata, com tempo de contagem de 100 segundos. Os valores de eficiência para as câmaras A e B estão indicados na TAB. 4.2.

TABELA 4.2 - Valores das eficiências médias (%) para as câmaras A e B

câmara	n	média ± s
A	3	33,6 ± 0,1
B	3	32,4 ± 0,1

s - desvio padrão da média

n - número de determinações

### 4.3 Determinação da radiação de fundo do detector alfa

A determinação da radiação de fundo do detector alfa na região dos picos de interesse ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{229}\text{Th}$ ) foi realizada fazendo-se a medida de um disco limpo de aço inoxidável, com tempo de contagem aproximadamente igual ao utilizado para contar a amostra, que é de 150.000 segundos. A radiação de fundo nos canais referentes aos picos de interesse foi da ordem de  $1 \times 10^{-5}$  cps para as câmaras A e B.

#### 4.4 Rendimento químico da metodologia

O rendimento químico foi determinado por meio da adição de traçadores de  $^{232}\text{U}$  e  $^{229}\text{Th}$  às amostras de líquens, ao material de referência 8704 (Buffalo River Sediment), às amostras de Intercomparação de espinafre (AIEA) e de água (IRD), no início da metodologia, antes do processamento químico. O rendimento químico foi calculado por meio da seguinte expressão:

$$RQ = \frac{C - Rb}{A.Ef} \quad (4.3)$$

Onde:

$RQ$  = rendimento químico

$C$  = número de contagens do traçador (cps)

$Rb$  = taxa de contagem do branco (cps).

$A$  = atividade do traçador (dps)

$Ef$  = eficiência do detector (cps dps<sup>-1</sup>)

#### 4.5 Determinação do limite inferior de detecção

O limite inferior de detecção (LID) exprime a sensibilidade do método analítico utilizado na determinação dos isótopos de U e Th.

Para determinar o LID utilizou-se água ultrapura na preparação do branco do processo. Foram pesadas alíquotas de 100 mL em triplicata e transferidas para béqueres de 150 mL e adicionaram-se 0,1g de traçador de  $^{232}\text{U}$  e 0,07g de traçador de  $^{229}\text{Th}$ . As amostras foram levadas próximas à secura em chapa elétrica e avolumadas com 80 mL de HCl 9 mol L<sup>-1</sup>. Como as amostras de água não apresentam ferro, por serem ultrapuras, não houve necessidade de realizar a co-precipitação. Seguiu-se o mesmo procedimento de separação e eletrodeposição, que foram utilizados para as amostras de líquens, descritos no cap. 3. Foi adotado o mesmo tempo de contagem utilizado para as amostras de líquens, ou seja, 150.000 segundos. O branco do processo determinado nas regiões dos picos de interesse foi da ordem de  $3 \times 10^{-5}$  cps.

O limite inferior de detecção (LID) foi calculado de acordo com a seguinte equação (USDOE, 1997):

$$LID = \frac{4,66 \cdot \sqrt{R_b}}{Tc.Ef.RQ.Q} \quad (4.4)$$

Onde:

$LID$  = Limite inferior de detecção ( $Bq\ kg^{-1}$ )

$R_b$  = contagem do branco do processo (cps)

$T_c$  = tempo de medida (s)

$E_f$  = eficiência de contagem (cps dps<sup>-1</sup>).

$RQ$  = rendimento químico (cps dps<sup>-1</sup>)

$Q$  = quantidade de água ultrapura (kg).

4,66 = valor tabelado que corresponde a um risco pré-estabelecido de que existe certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que existe atividade na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de 95% de confiança.

Os valores obtidos de limite inferior de detecção para o  $^{238}U$ ,  $^{234}U$ ,  $^{230}Th$  e  $^{232}Th$ , são apresentados na TAB. 4.3.

TABELA 4.3 - Valores de limite inferior de detecção para o  $^{238}U$ ,  $^{234}U$ ,  $^{230}Th$  e  $^{232}Th$ .

Câmara	$^{238}U$ ( $Bq\ kg^{-1}$ )	$^{234}U$ ( $Bq\ kg^{-1}$ )	$^{230}Th$ ( $Bq\ kg^{-1}$ )	$^{232}Th$ ( $Bq\ kg^{-1}$ )
A	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
B	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$

## 4.6 Validação da metodologia

### 4.6.1 Precisão e exatidão

Para verificação da precisão e exatidão do método foi utilizado o material de referência 8704 (Buffalo River Sediment) do National Institute of Standards & Technology (NIST). Foram processadas seis amostras com massa de 0,5 g e adicionados 100 $\mu$ L de traçador de  $^{232}U$ , que correspondem a 0,1 g de urânio e 70  $\mu$ L de traçador de  $^{229}Th$ , que correspondem a 0,07 g de tório. Por último foram adicionados 10 mL de  $HNO_3$  concentrado. O procedimento adotado está descrito no cap. 2 e cap. 3. A TAB. 4.4 apresenta os resultados obtidos.

TABELA 4.4 – Média das concentrações obtidas de urânio e tório em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para o material de referência 8704 (Buffalo River Sediment).

Elementos	n	Média $\pm$ s	Valor Certificado	$s_r$ (%)	Er (%)
U	6	2,83 $\pm$ 0,14	3,09 $\pm$ 0,13	4,9	8,4
Th	6	8,78 $\pm$ 0,46	9,07 $\pm$ 0,16	5,2	3,2

$S_r$  - desvio padrão relativo

Er - erro relativo

n - número de determinações

Os resultados obtidos para o urânio foram de 4,9% para precisão e 8,4% para a exatidão, com rendimento químico variando de 44% a 81%.

Para o tório foram obtidos resultados de 5,2% para precisão e 3,2% para a exatidão, com rendimentos químicos variando de 32% a 70%.

Os resultados mostram que a metodologia é reproduzível para o urânio e para o tório.

#### 4.6.2 Participação em testes de proficiência

Para a validação da metodologia participou-se de um teste de proficiência internacional organizado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA). Foram determinadas as concentrações dos isótopos de  $^{234}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  na amostra de espinafre com código IAEA-CU-2007-03.

Participou-se também do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) organizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria da CNEN. Este programa, que é oferecido duas vezes por ano, tem como objetivo validar as metodologias estabelecidas pelos laboratórios nacionais para medida de radionuclídeos naturais e artificiais em amostras ambientais. Neste caso, foram determinadas as concentrações de urânio e tório natural em duas amostras de água (PNI-IRD, 2007).

Na preparação da amostra de espinafre foram pesados em duplicata 2 g em béquer de vidro de 150 mL, adicionados 0,1 g de traçador de  $^{232}\text{U}$  e 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado. O procedimento adotado para dissolução da amostra e determinação do urânio está descrito no cap. 2 e cap. 3.

Os resultados obtidos para a amostra de intercomparação de espinafre são apresentados nas TAB. 4.5.

TABELA 4.5 – Resultados da concentração de  $^{234}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  em  $\text{Bq kg}^{-1}$ , para a amostra matriz de espinafre (IAEA-CU-2007-03) da AIEA.

Elementos	n	Média $\pm$ s	Valor Certificado
$^{234}\text{U}$	2	1,4 $\pm$ 0,2	1,02 $\pm$ 0,07
$^{238}\text{U}$	2	0,9 $\pm$ 0,1	0,95 $\pm$ 0,05

n - número de determinações

O critério adotado pela AIEA para avaliação dos resultados dos laboratórios participantes baseia-se nas seguintes equações:

$$A1 = |\text{valor}_{\text{AIEA}} - \text{valor}_{\text{Lab}}| \quad (4.5)$$

Onde:

Valor<sub>AIEA</sub> – valor certificado de concentração fornecido pela AIEA

Valor<sub>Lab</sub> – valor de concentração obtido pelo laboratório participante

$$A2 = 2,58 \times \sqrt{\text{Inc}_{\text{AIEA}}^2 + \text{Inc}_{\text{Lab}}^2} \quad (4.6)$$

Onde:

Inc<sub>AIEA</sub> – valor certificado de desvio padrão fornecido pela AIEA

Inc<sub>Lab</sub> – valor de desvio padrão obtido pelo laboratório participante

Os resultados dos laboratórios participantes são aceitos quando  $A1 \leq A2$ .

Os valores de A1 encontrados foram de 0,4 para o  $^{234}\text{U}$  e 0,1 para o  $^{238}\text{U}$  e valores de A2 foram de 0,5 para o  $^{234}\text{U}$  e 0,3 para o  $^{238}\text{U}$ . Os resultados foram considerados aceitos, pois tanto para o  $^{234}\text{U}$  como para o  $^{238}\text{U}$ ,  $A1 \leq A2$ .

Para cada laboratório participante é calculada a precisão estimada (P), de acordo com a seguinte equação:

$$P = \sqrt{\left(\frac{\text{Inc}_{\text{AIEA}}}{\text{valor}_{\text{AIEA}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Inc}_{\text{Lab}}}{\text{valor}_{\text{Lab}}}\right)^2} \times 100 \% \quad (4.7)$$



Os resultados são considerados aceitos quando ( $P < LAP$ ) ou ( $P = LAP$ ), onde LAP é o limite aceitável para precisão de 20%.

Os valores de precisão estimada encontrados foram de 15,8% para o  $^{234}\text{U}$  e de 12,3% para o  $^{238}\text{U}$ , portanto estão abaixo do valor estabelecido pela AIEA, que é de 20%.

As duas amostras de água do PNI foram preparadas pesando-se 100 g de água em béquer de 150 mL, para as determinações de urânio e tório, ambas em triplicata. Em cada uma delas foi adicionado o respectivo traçador, ou seja, 0,1 g de traçador de  $^{232}\text{U}$ , para o urânio, e, para a de tório, 0,07 g de traçador de  $^{229}\text{Th}$ , evaporadas em chapa elétrica próxima a secura, ressuspendidas com 50 mL de HCl 9 mol L<sup>-1</sup> (amostra de urânio) e 50 mL de HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup> (amostra de tório). O procedimento adotado está descrito no cap.2 e cap.3. Os resultados obtidos para as amostras de intercomparação de água são apresentados nas TAB. 4.6a e 4.6b, respectivamente.

TABELA 4.6a - Resultados da concentração de urânio natural em Bq L<sup>-1</sup> para a amostra de intercomparação de água do PNI-IRD.

Análise	Xi	X	s	U	su	D	CV	NA	LC
	0,400								
U nat.	0,470	0,427	0,038	0,510	0,077	-1,87	9	Dentro	Dentro
	0,410								

Data de referência da amostra: 26/09/2007.

TABELA 4.6b - Resultados da concentração de  $^{232}\text{Th}$  em Bq L<sup>-1</sup> para a amostra de intercomparação de água do PNI-IRD.

Análise	Xi	X	s	U	su	D	CV	NA	LC
	0,060								
$^{232}\text{Th}$	0,070	0,063	0,006	0,066	0,010	-0,46	9	Dentro	Dentro
	0,060								

Data de referência da amostra: 04/09/2007.

**U** – Valor de referência, considerado como o valor “Verdadeiro” para a grandeza analisada nas amostras.

**su** – Desvio padrão do valor de referência.

**sm** – Desvio padrão da média do valor de referência onde,  $sm = su / \sqrt{n}$ .

**n** – Número de repetições realizadas pelo laboratório participante.

**x<sub>i</sub>** – Valor obtido em uma análise, pelo laboratório participante.

**X** – Valor médio obtido das “n” análises realizadas pelo laboratório participante.

**s** – Desvio padrão em relação à **X**.

**CV** – Coeficiente de variação, definido por:  $CV = (s/X).100\%$ . Quanto menor o valor de **CV**, melhor a repetibilidade da análise.

**LC** – Limites de Controle - os resultados são considerados aceitáveis quando:

$$U - 3 sm < LC < U + 3 sm.$$

**NA** – Níveis de Advertência - os resultados são considerados bons quando:

$$U - 2 sm < NA < U + 2 sm.$$

**D** – Desvio normalizado, utilizado como parâmetro de avaliação e calculado pela expressão:

$$D = \frac{(X - U)}{\frac{su}{\sqrt{n}}} \quad (4.8)$$

Os resultados são considerados bons quando  $0 < D < 2$ . São considerados aceitáveis quando  $2 < D < 3$  e fora de controle quando  $D > 3$ .

Os resultados obtidos na análise das amostras de água do PNI para o urânio e tório foram considerados bons, pois  $0 < D < 2$ . O rendimento químico calculado para as amostras de água variou de 60 a 82% para o urânio e de 22% a 50% para o tório.

#### **4.7 Resultados das concentrações dos isótopos de U e Th em amostras de líquens**

A TAB. 4.7 apresenta as concentrações dos isótopos de U e Th nas amostras de líquens coletadas na área de influência do IPEN. O rendimento químico variou de 10% a 74% para o urânio e 8% a 66% para o tório.

As concentrações de atividade obtidas para os isótopos de U variaram de  $2,4 \pm 0,4$  a  $8,7 \pm 0,5$  Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>238</sup>U e de  $2,7 \pm 0,6$  a  $9,0 \pm 0,2$  Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>234</sup>U.

Estes radionuclídeos pertencem à mesma série de decaimento radioativo natural e por serem isótopos do mesmo elemento apresentam o mesmo comportamento químico na natureza. Os dados obtidos confirmam este comportamento, pois as concentrações são próximas para cada amostra analisada. A amostra IPLI01A apresentou as menores concentrações e o ponto IPLI05A apresentou as maiores concentrações.

TABELA 4.7 – Concentrações dos isótopos de U e Th (Bq kg<sup>-1</sup>) em amostras de líquens na área de influência do IPEN.

Ponto de coleta	Coleta	<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>232</sup> Th	<sup>230</sup> Th
IPLI01A	06/07/06	$2,4 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,6$	$7,0 \pm 1,1$	$7,1 \pm 0,2$
IPLI01B	03/11/06	$3,9 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,6$
IPLI01C	20/03/07	$5,2 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,1$
IPLI02A	06/07/06	$5,7 \pm 0,1$	$6,0 \pm 1,0$	$6,4 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,2$
IPLI02B	03/11/06	$6,0 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,6$	$12,1 \pm 2,6$	$7,6 \pm 0,4$
IPLI03A	28/03/06	$6,0 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,6$
IPLI04A	12/02/08	$6,6 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,1$	$8,6 \pm 1,0$	$8,9 \pm 0,6$
IPLI05A	12/02/08	$8,7 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,5$
IPLI06A	12/02/08	$4,3 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,5$

\* o resultado de cada ponto foi determinado em duplicata.

Leonardo *et al.* (2008) analisando amostras de líquen da espécie *Canoparmelia texana* em seis pontos localizados na área de influência do IPEN obtiveram valores de concentrações de 1,21 a 34,2 Bq kg<sup>-1</sup>, para o <sup>238</sup>U.

Os resultados obtidos no presente trabalho estão dentro da faixa de concentração encontrada por Leonardo *et al.* (2008).

Saiki *et al.* (2007) analisando amostras de líquen *Canoparmelia texana* na área metropolitana da cidade de São Paulo encontraram valores de concentrações para o <sup>238</sup>U que variaram de  $0,93 \pm 0,02$  a  $5,87 \pm 0,05$  Bq kg<sup>-1</sup>. O menor valor encontrado foi em uma área não poluída.

Saiki *et al.* (1997) analisaram também uma amostra de líquen da espécie *Canoparmelia texana* em um ponto localizado no IPEN e obtiveram valor de concentração de  $^{238}\text{U}$  de  $4,03 \pm 0,02 \text{ Bq kg}^{-1}$ , resultado coerente com os resultados obtidos no presente trabalho. Entretanto, em outro trabalho (Saiki *et al.*, 2001), analisando a mesma espécie de líquen também no IPEN encontraram um valor de  $0,79 \pm 0,02 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{238}\text{U}$ , valor muito abaixo dos valores encontrados nas amostras analisadas no presente trabalho.

Os resultados encontrados no presente trabalho estão dentro do intervalo de concentração encontrado na literatura, o maior valor encontrado localiza-se no ponto IPLI5A (Figura 4.1). Este ponto se localiza próximo da antiga usina de purificação do elemento combustível (urânio), e que pode explicar o resultado obtido um pouco acima deste intervalo.

Para o tório, as concentrações variaram de  $4,4 \pm 0,3$  a  $12,1 \pm 2,6 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{232}\text{Th}$  e de  $4,6 \pm 0,6$  a  $8,9 \pm 0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{230}\text{Th}$ . Esses dois radionuclídeos não podem ser analisados conjuntamente, pois embora sejam isótopos do mesmo elemento não pertencem às mesmas séries de decaimento.

Saiki *et al.* (2001), analisando amostra da espécie de líquen *Canoparmelia texana* no IPEN, encontraram a concentração de  $1,13 \pm 0,01 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{232}\text{Th}$  no mesmo ponto em que foi encontrada uma concentração muito baixa para o  $^{238}\text{U}$ . Os dois radionuclídeos apresentaram concentrações muito baixas neste ponto, quando comparados aos pontos analisados no presente trabalho. Em outro trabalho, Saiki *et al.* (1997) obtiveram uma concentração de  $3,69 \pm 0,02 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{232}\text{Th}$ .

A maior concentração de  $^{232}\text{Th}$  foi encontrada no ponto IPLI02B. Este ponto não se encontra próximo da usina de purificação de tório, portanto, fica difícil explicar esta concentração mais alta.

Alguns resultados são de difícil interpretação. Não foi encontrada uma explicação plausível para concentrações de U e Th determinadas em um mesmo ponto de amostragem, mas em amostras coletadas em datas diferentes. O ponto IPLI02A e IPLI02B é um exemplo, pois no mesmo ponto de coleta foram encontradas concentrações muito distintas para o  $^{232}\text{Th}$ .

Uma provável explicação pode ser o fato de terem sido coletadas amostras de líquens de tamanhos muito diferentes, conseqüentemente de

idades também diferentes e, portanto com graus de acumulação da poluição atmosférica, também diferentes.

Outra consideração que também deve ser levada em conta é que alguns resultados se referem às medidas integradas de várias amostras de líquens, pois no local de coleta não foram encontrados líquens com dimensões de talos maiores.

A TAB. 4.8 apresenta as concentrações dos isótopos de U e Th nas amostras de líquens da região de Cubatão. O rendimento químico variou de 17% a 56% para o urânio e 15% a 41% para o tório. As concentrações de atividade obtidas para os isótopos de urânio variaram de  $13,2 \pm 3,8 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $68,4 \pm 7,4 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{238}\text{U}$  e de  $16,5 \pm 4,3 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $56,8 \pm 6,4 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{234}\text{U}$ .

TABELA 4.8 – Média das concentrações dos isótopos de U e Th ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) em amostras de líquens da região de Cubatão.

Ponto de coleta	Coleta	$^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}$
CULI01	30/01/08	$39,0 \pm 7,0$	$41,2 \pm 7,2$	$28,4 \pm 4,7$	$28,7 \pm 5,4$
CULI02	30/01/08	$27,0 \pm 3,5$	$23,8 \pm 3,2$	$14,3 \pm 3,4$	$20,7 \pm 4,0$
CULI03	30/01/08	$26,8 \pm 5,4$	$29,4 \pm 5,7$	$7,2 \pm 2,1$	$7,4 \pm 2,1$
CULI04	30/01/08	$35,2 \pm 4,2$	$36,4 \pm 4,2$	$17,6 \pm 4,4$	$18,9 \pm 4,5$
CULI05	30/01/08	$22,2 \pm 2,7$	$23,5 \pm 2,8$	$20,1 \pm 5,2$	$22,2 \pm 5,4$
CULI06	30/01/08	$68,4 \pm 7,4$	$56,8 \pm 6,4$	$28,8 \pm 6,0$	$30,7 \pm 6,1$
CULI07	30/01/08	$13,2 \pm 3,8$	$16,5 \pm 4,3$	$21,3 \pm 6,8$	$24,6 \pm 7,3$

\* resultado de cada ponto foi determinado em duplicata.

As concentrações de  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  nas amostras analisadas estão muito próximas, o que confirma o mesmo comportamento químico na natureza. O ponto CULI07 apresentou as menores concentrações e o ponto CULI06 apresentou as maiores concentrações (Figura 4.2). As amostras coletadas nos pontos CULI03 e CULI07 são provenientes de árvores, que se encontravam mais protegidas pela vegetação circundante, enquanto que as demais foram coletadas em postes, ao longo de uma estrada de terra que margeia uma estrada de ferro. É importante salientar que, na região ocorre grande

movimento de carga de produtos e matéria prima da indústria de fertilizantes fosfatados, entre outros.

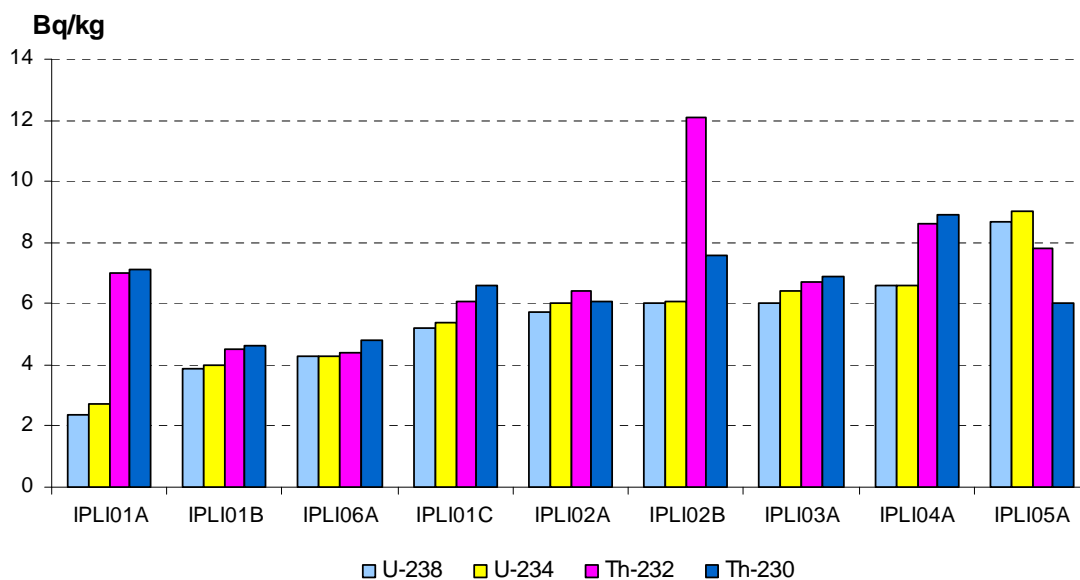


FIGURA 4.1 - Concentração dos isótopos de U e Th em amostras de líquens da área de influência do IPEN

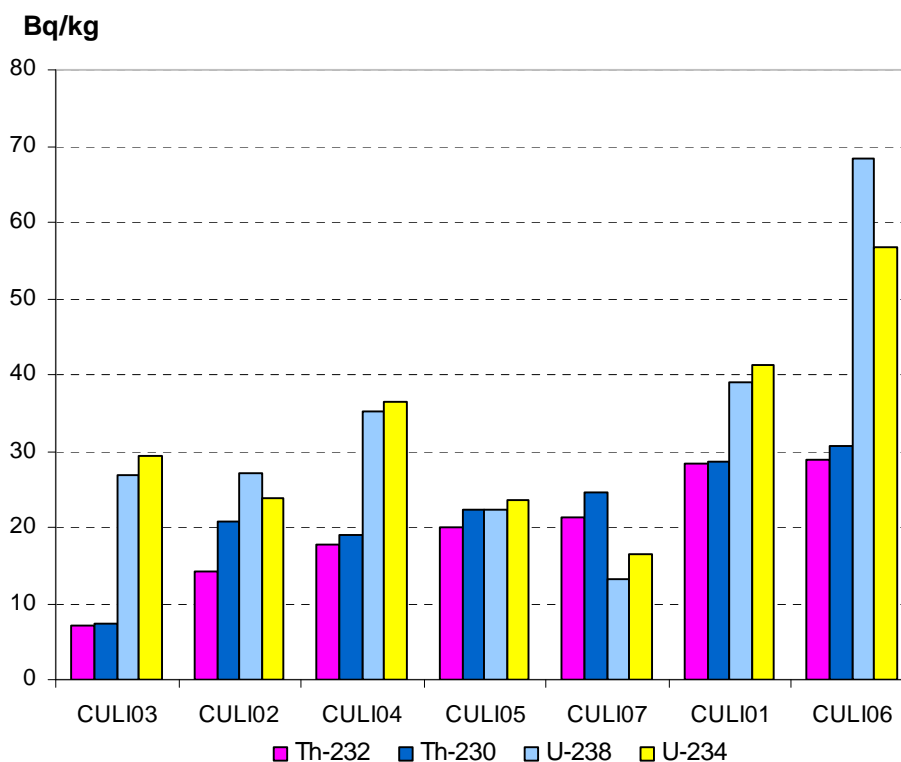


FIGURA 4.2 - Concentração dos isótopos de U e Th em amostras líquens da área de influência da indústria de fertilizantes fosfatados em Cubatão

As concentrações de tório variaram de  $7,2 \pm 2,1$  Bq kg<sup>-1</sup> a  $28,8 \pm 6,0$  Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>232</sup>Th e de  $7,4 \pm 2,1$  Bq kg<sup>-1</sup> a  $30,7 \pm 6,1$  Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>230</sup>Th. Estes dois radionuclídeos embora sejam isótopos de mesmo elemento químico, por pertencerem a séries de decaimentos diferentes apresentam comportamento químico diferente no meio ambiente.

O ponto CULI06 apresentou as maiores concentrações para todos os isótopos estudados. Os resultados obtidos na região de Cubatão são maiores do que aqueles obtidos na região do IPEN. A razão <sup>238</sup>U/<sup>232</sup>Th apresentou valores maiores para a região de Cubatão, enquanto que na região do IPEN a razão foi inversa. As concentrações de <sup>232</sup>Th presentes na região de Cubatão podem ser explicadas pela proximidade das pilhas de fosfogesso, que apresentam um enriquecimento deste elemento. As concentrações de <sup>238</sup>U, por outro lado, não apresentam correlação com as pilhas de fosfogesso, pois este elemento não se encontra presente nas mesmas, porém, a presença deste isótopo nas amostras de líquens analisadas pode estar relacionada com a matéria-prima (rocha fosfática) que possui elementos das séries naturais do U e Th, que é transportada através de trens passando próximo aos locais de coleta.

Os resultados obtidos para o <sup>230</sup>Th são de difícil interpretação, pois em algumas amostras sua concentração foi mais elevada do que a concentração do seu precursor na série de decaimento radioativo do <sup>238</sup>U. Exemplo típico deste comportamento foi verificado nas amostras CULI07 e IPLI01A.

A metodologia utilizada no presente trabalho embora complexa, pois envolve várias etapas demonstrou ser viável e satisfatória para a determinação de isótopos de U e Th em amostras de líquens. Duas etapas mais críticas são a eliminação da matéria orgânica e do ferro. A matéria orgânica quando não eliminada de forma satisfatória, causa baixo rendimento químico da análise, já o ferro quando não eliminado totalmente causa auto-absorção. Embora em algumas amostras esta interferência não tenha sido eliminada de forma desejável, o que se verificou pelos baixos rendimentos químicos obtidos, o fato

de se utilizar traçadores internos durante todo o processamento químico, minimizou este problema.

Quanto à utilização de líquens para estudos de poluição atmosférica, os resultados obtidos no presente trabalho indicam a viabilidade desta aplicação. Os líquens concentram estes radionuclídeos ao longo do tempo e permitem, portanto, a identificação de regiões impactadas por quantidades muito pequenas de poluentes, mas liberados em períodos de tempo longos.

Sugerem-se como estudos complementares avaliar a correlação entre o tamanho do líquen e a quantidade de material absorvido. Este dado pode ajudar a explicar como amostras coletadas em períodos diferentes, mas em um mesmo ponto apresentam concentrações tão diferentes. Outro ponto que merece atenção é o estudo da correlação das concentrações no líquen com as concentrações dos mesmos elementos no solo das duas regiões.

As amostras de líquens coletadas na área de influência do IPEN foram medidas em um tempo de contagem que variou de 150.000 a 400.000 segundos devido às baixas concentrações encontradas no local. Quanto às amostras coletadas na região de Cubatão, estas foram contadas em um tempo de contagem que variou de 150.000 a 200.000 segundos devido às concentrações serem bem superiores às encontradas no IPEN. Neste caso verificou-se também que a sensibilidade da metodologia proposta é adequada para a medida das concentrações encontradas nas amostras de líquens.



## 5 CONCLUSÕES

Analisando os resultados como um todo se pode concluir que, de uma maneira geral não foram encontradas concentrações muitas elevadas destes elementos nas amostras de líquen analisadas na área de influência do IPEN, o que talvez possa ser explicado pelo fato do controle das descargas radioativas do IPEN terem sido realizadas de forma satisfatória ao longo dos anos.

Na análise dos resultados das amostras de líquens provenientes da região de Cubatão, pode-se notar que as concentrações estão muito acima daquelas encontradas na área de influência do IPEN.

Os resultados obtidos para os isótopos de U e Th mostram que a região da indústria de fosfato é mais impactada que a área de influência do IPEN e sugerem que a espécie de líquen estudada pode ser usada como bioindicador de contaminação atmosférica por radionuclídeos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrão, A. (1994). **O ciclo do urânio no IPEN**. São Paulo (IPEN-Pub-398).
- Adamo, P., Arienzo, M., Pugliese, M., Roca, V., Violante, P. (2004). **Accumulation history of radionuclides in the lichen *Stereocaulon vesuvianum* from Mt. Vesuvius (south Italy)**. Environmental Pollution, 127: 455-461.
- Anderson, R.F. & Fleer, A.P. (1982). **Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material**. Analytical Chemistry, 54: 1142-1147.
- Asaro, F. & Perlman, I. (1955). **Decay properties of  $^{232}\text{U}$** . Physical Review, 99 (1):37-41.
- Biazrov, L.G. (1994). **The radionuclides in lichen thalli in Chernobyl and East Urals areas after nuclear accidents**. Phytion, 34: 85-94.
- Bonotto, D.M.; Silveira, E.G. (2006). **Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais**. Editora UNESP.
- Brandão Filho, D.; Hespanhol, E.C.B.; Shigueaki, B.; Miranda, L.E.T.; Araújo, J.A. (1992). **Reaproveitamento do tório contido em resíduos provenientes da usina de purificação do tório**. São Paulo (IPEN-PuBb-375), p. 3.
- Camargo, I.M.C. (1994). **Determinação da Concentração dos Isótopos Naturais de Urânio e Tório em Amostras de Água**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria de Obras e do Meio Ambiente – SOMA. **Poluição das águas no estuário e baía de Santos**. CETESB, v.1, v.2, São Paulo, 1978.
- CNEN. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Diretrizes básicas de radioproteção**. Norma experimental CNEN - NE - 3.01. Brasília, 1988.
- Coccaro, D. M. B., Saiki, M., Vasconcellos, M. B. A., Marcelli M. P. (2000). **Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis**. Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry, 244: 141-145.
- Coccaro, D. M. B. (2001). **Estudo da Determinação de Elementos - Traço em Líquens para Monitoração Ambiental**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil
- Conti, M. E.; Cecchetti, G. (2001). **Biological Monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review**. Environmental Pollution, 114: 471-492.
- Di Lella, L.A.; Frati, L.; Loppi, S.; Protano, G.; Riccobono, F. (2003). **Lichens as biomonitoring of uranium and other trace elements in the area of Kosovo heavily shelled with depleted uranium rounds**. Atmospheric Environment, 37:5445-5449.
- Elyahyaoui, A.; Zarki, R. & Chiadli, A. (2003). **A method for the rapid radiochemical analysis of uranium and thorium isotopes in impure carbonates**. Applied Radiation and isotopes, 58:119-124.

- Garcia-Orelana, I. & Gracia-Leon, M. (2002). **An easy method to determine  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  by alpha spectrometry in marine environmental samples.** Applied Radiation and isotopes, 56:633-636.
- Golubev, A. V., Golubeva, V. N., Krilov, N.G., Kusnetsova, V. F., Mavrin, S. V., Aleinikov, A. Yu., Hoppes, W. G., Surano, K. A. (2005). **On monitoring anthropogenic airborne uranium concentrations and  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratio by Lichen – bio-indicator technic.** Journal of Environmental Radioactivity, 84: 333-342.
- Hawksworth, D.L.; Iturriaga, T.; Crespo, A. (2005). **Líquenes como bioindicadores inmediatos de contaminación y cambios medio-ambientales en los trópicos.** Rev. Iberoam. Micol. 22: 71-82.
- Heinrich, G., Oswald, K., Müller, H.J. (1999). **Lichens as monitor of radiocesium and radiostrontium in Austria.** Journal of Environmental Radioactivity, 45, p.13-27.
- IAEA-CU-2007-03 (2008). **World-wide open proficiency test.**
- Ivanovich, M & Muray, A. (1992). **Spectroscopic methods.** In Ivanovich, M & Harmon, R.S. **Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems**, Oxford: Clarendon Press. Snd edition, 127-173p.
- Kirchner, G.; Daillant, O. (2002). **The potential of lichens as long-term biomonitors of natural and artificial radionuclides.** Environmental Pollution, 120: 145-150.
- Knoll, G.F. (1989). **Radiation detection and measurement**, John Wiley and Sons, New York.
- Kluge, E. & Lieser, K.H. (1980). **Separation of thorium, protactinium and uranium by ion exchange and extraction.** Radiochim, 27: 161-171.
- Leonardo, L.; Damatto, S.R.; Mazzilli, B.; Saiki, M. (2008). **The Use of Lichen *Canoparmelia texana* as Biomonitor of Atmospheric Deposition of Natural Radionuclides from  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  Series.** In: Salles Paschoa, Anselmo; American Institute of Physics. (Org.). AIP Conference Proceedings N.1034: The Natural Radiation Environment: 8th International Symposium (Nre VIII). 2008, p. 494-497.
- Loppi, S.; Riccobono, F.; Zhang, Z.H., Savic, S., Ivanov, D., Piritos, S.A., (2003). **Lichens as biomonitors of uranium in the Balkan area.** Environmental Pollution, 125: 277-280.
- Marcelli, M.P. **History and current knowledge of Brazilian lichenology**, in: M. P. Marcelli & M. R. D. Seaward, Lichenology in Latin America: History, Current Knowledge and Applications: CETESB, São Paulo, 1998, p. 25.
- Mazzilli, B.; Palmiro, V.; Saueia, C.; Nisti, M.B. (2000). **Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum.** Journal of Environmental Radioactivity, 49: 113-122.
- Phillips, D.J.H. (1977). **The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments.** A review. Environmental Pollution, 13: 281-317.

- Phillips, D.J.H. (1980). **Quantitative aquatic biological indicators. Their use to monitor trace metal and organochlorine pollution.** Applied Science Publ. Ltd, London.
- PNI-IRD (2007). **Programa Nacional de Intercomparação de Resultados de Análise de Amostras Ambientais para Determinação de Radionuclídeos**, Rodada dez/2007.
- Santos, A.J.G. (2002). **Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ .** Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, Brasil.
- Saiki, M.; Chaparro, C.G.; Vasconcellos, M.B.A.; Marcelli, M.P. (1997). **Determination of trace elements in lichens by instrumental neutron activation analysis.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 217 (1): 111-115.
- Saiki, M.; Horimoto, L.K.; Vasconcellos, M.B.A.; Marcelli, M.P.; Coccaro, D.M.B. (2001). **Survey of elemental concentrations in lichen samples collected from São Paulo State.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 249 (2): 317-320.
- Saiki, M.; Alves, E.R.; Marcelli, M.P (2007a). **Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo André Municipaty.** Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry, 273 (3): 543 -547.
- Saiki, M.; Fuga, A.; Alves, E.R.; Vasconcellos, M.B.A.; Marcelli, M.P.(2007b). **Biomonitoring of the atmospheric pollution using lichens in the metropolitan area of São Paulo city, Brasil.** Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry, 271 (1): 213-219.
- Seelmann-Eggebert, W.; Pfenning, G.; Münzel, H.; Klewe-Nebenius, H. (1981). **Chart of the nuclides.** Institut für Radiochemie.
- Silva, P.S.C.; (1998). **Determinação de radionuclídeos pertencentes às séries naturais do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  nos fosfatos do Arquipélago de Abrolhos (BA).** Dissertação de Mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, p83.
- Stöcker G.; (1980). **Zu einigen theoretischen und metodischen. Aspekten der Bioindikation.** In: Schubert, R., Schuh, J. (Eds.), Methodische und theoretische Grundlagen der Bioindikation (Bioindikation 1), Martin-Luther-Universität, Halle (Saale), GDR, pp. 10-21.
- United States of América - Depatment of Energy (USDOE). HASL-300. Section 4.5.3. **Quality Control and Detection Limits.** V.1, 28 edition, 1997.
- Villarouco, F.M.O., Freire, E.V.C., Pereira, E.C.G., Pérez, R.E.U. (2007). **Análise do líquen *Cladonia verticillares (Raddi) Fr.*, em condições de laboratório sob efeito do estireno e ciclohexano.** Interciencia , 32 (4): 242-246.
- Whicker, F.W. & Schultz, V. (1982). **Radioecology: nuclear energy and the environment.** Boca Raton, Florida, CRC, v.1.
- Xavier Filho, L.; Legaz, M.E.; Cordoba, C.V.; Pereira, E.C. (2006). **Biologia de líquens.** Editora Âmbito Cultural Edições Ltda.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)