CNEN/SP
ipen Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA

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

Orientador:
Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

São Paulo
1994

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS"

RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA

IPEN
LIVRO
Nº 20512
BIBLIOTECA

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

Orientadora: Dra. Ieda Irma Lamas Cunha

SÃO PAULO

1994

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Aos meus pais, amigos e principalmente a Ieda e Cláudio.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

" Tanta pressa temos em fazer coisas, escrever, juntar dinheiro, e em fazer ouvir nossa voz no silêncio brincalhão da eternidade, que esquecemos a única coisa realmente importante: viver."

Robert Louis Stevenson (1850-1894)
Romancista e poeta escocês

AGRADECIMENTOS

Inicialmente a Dra. Ieda Irma Lamas Cunha pela confiança em mim depositada e por sua dedicação, na orientação deste trabalho.

A Cláudio Ailton Nogueira, pelo apoio, incentivo e principalmente pela amizade sempre presente.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP) e a Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP-SP) pelo uso de suas instalações e pela coleta das amostras no litoral brasileiro.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) pela concessão de bolsa de mestrado para a realização deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Rolf Roland Weber e ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo pela colaboração e coleta das amostras na região de Santos.

A todos que compõem a Divisão de Radioquímica, ao seu corpo científico e estagiários, e em especial a Dra.Mitiko Saiki, Dra.Maria José A.Armelin, Msc.Vera A.Maihara e Msc.Rosemeire P.Paiva pelas discussões e sugestões para este trabalho.

A Elaine de S.Faquim, Sandra M.Vaz e a tantos outros amigos e colegas pelo estímulo durante este período.

Ao corpo técnico que compõem a Área de Tecnologia de Reatores pela manutenção do equipamento Geiger-Müller de baixa radiação de fundo, um equipamento essencial para as medidas obtidas neste trabalho.

A Edson Luiz Fabra pelo auxílio nas análises realizadas.

A todos que direta ou indiretamente apoiaram e incentivaram a execução deste trabalho.

E finalmente, agradeço a Deus por tudo.

DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo realizado para o estabelecimento de métodos radioquímicos de análise de estrôncio-90 em amostras ambientais, como água, água do mar, peixe, sedimento marinho, solo e filtro de ar.

Basicamente, a análise divide-se nas seguintes etapas: lixiviação do estrôncio-90 das amostras de peixe, sedimento marinho, solo e filtro de ar com solução de ácido nítrico e água oxigenada; pré-concentração do estrôncio-90 em água do mar com carbonato de sódio e nas demais matrizes com ácido sulfúrico; separação do magnésio na matriz água do mar com cloreto de amônio e nas demais matrizes com ácido sulfúrico; separação do interferente cálcio com ácido sulfúrico; separação dos elementos interferentes césio, terras raras e ítrio, com hidróxido férrico; espera do tempo de equilíbrio radioativo entre o estrôncio-90 e o ítrio-90; separação do estrôncio-90 do ítrio-90, pela precipitação deste com hidróxido e conversão a oxalato, e contagem beta do ítrio-90 em detetor Geiger-Müller com baixa radiação de fundo e alta eficiência de contagem.

As metodologias desenvolvidas para análise do

estrôncio-90 nas diversas amostras ambientais, apresentaram recuperação de estrôncio em cerca de 90% para água, 66% para água do mar e acima de 80% para amostras de ossos e músculos de peixe, sedimento marinho, solo e filtro de ar. Os métodos estabelecidos foram testados e aplicados em materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e em amostra de intercomparação do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). Os resultados obtidos evidenciaram a precisão e a exatidão dos métodos aqui estabelecidos.

Após a verificação da precisão e exatidão dos métodos de análise, estes foram aplicados em amostras ambientais, água do mar da região de Santos e peixes da costa brasileira. Os teores de estrôncio-90 em amostras de água do mar são de $(1,6 \pm 0,3)$ $Bq.m^{-3}$, e em peixes variaram na faixa de 3 a 12 $mBq.g^{-1}$ de Ca e de 20 a 79 $mBq.Kg^{-1}$ para ossos e músculos, respectivamente. Esses valores servem como valores de referência para o Brasil e os resultados obtidos estão dentro do esperado para o hemisfério sul, sendo estes característicos de fallout.

As metodologias aqui propostas apresentam bom rendimento de recuperação de estrôncio e ítrio para as diversas amostras analisadas, com valores precisos e exatos, podendo ser aplicadas em programas de monitoração para um futuro inventário do nível de radioatividade artificial em amostras marinhas brasileiras.

...NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IEA

DETERMINATION OF STRONTIUM-90 IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA

ABSTRACT

In this work, it is presented the study to establish radiochemical methods for strontium-90 analysis in environmental samples, such as water, seawater, fish, marine sediment, soil and air filters.

The analyses were divided in the following steps: leaching of strontium-90 from fish, marine sediment, soil and air filter samples with nitric acid and hydrogen peroxide; strontium-90 preconcentration in seawater by using sodium carbonate and from other matrixes sulfuric acid; magnesium separation in seawater matrix with ammonium cloride; separation of interferents, such as calcium with sulfuric acid; separation of interferents elements, such as cesium, rare earths and yttrium, with ferric hydroxide; time to reach radioactive equilibrium between strontium-90 and yttrium-90; separation of strontium-90 from yttrium-90, by precipitation with hydroxide and conversion to oxalate, and beta counting of yttrium-90 in Geiger-Müller detector with low background radiation and high counting efficiency.

The methodology developed for strontium-90 analysis in environmental samples, presented a strontium-90 recuperation of

about 90%. for water, 66% for seawater and higher than 80% for fish bones and muscles, marine sediment, soil and air filter samples. The methods established were checked and applied to reference materials from International Atomic Energy Agency (IAEA) and in water samples from Radioprotection and Dosimetry Institute (IRD). Results obtained have shown the good precision and accuracy of the established methods.

The methods of analysis developed were applied to Brazilian environmental samples, such as seawater of the Santos region and fish from Brazilian coast. Strontium-90 levels in seawater were of (1,6 ± 0,3) $Bq.m^{-3}$, and in fish they varied from 3 to 12 $mBq.g^{-1}$ of Ca and 20 to 79 $mBq.Kg^{-1}$ for bone and muscles, respectively. These results are fallout characteristic values for the southern hemisphere and they will be used as reference for our country.

The methodologies here proposed presented good strontium and yttrium recuperation yields for all samples analysed with precise and accurate values and they can be applied in a monitoring programme for a future artificial radioactivity level inventory in Brazilian marine samples.

OMISSÃO [illegible] DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

about 90%. for water, 66% for seawater and higher than 80% for fish bones and muscles, marine sediment, soil and air filter samples. The methods established were checked and applied to reference materials from International Atomic Energy Agency (IAEA) and in water samples from Radioprotection and Dosimetry Institute (IRD). Results obtained have shown the good precision and accuracy of the established methods.

The methods of analysis developed were applied to Brazilian environmental samples, such as seawater of the Santos region and fish from Brazilian coast. Strontium-90 levels in seawater were of (1,6 ± 0,3) $Bq.m^{-3}$, and in fish they varied from 3 to 12 $mBq.g^{-1}$ of Ca and 20 to 79 $mBq.Kg^{-1}$ for bone and muscles, respectively. These results are fallout characteristic values for the southern hemisphere and they will be used as reference for our country.

The methodologies here proposed presented good strontium and yttrium recuperation yields for all samples analysed with precise and accurate values and they can be applied in a monitoring programme for a future artificial radioactivity level inventory in Brazilian marine samples.

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO.....1

I.1 - O Papel da Energia Nuclear no Cenário Mundial e Brasileiro.....1

I.2 - Características Gerais dos Oceanos.....12

I.3 - Poluição Radioativa.....14

I.3.1 - Contaminação Radioativa dos Mares e Oceanos do Mundo por Fallout.....16

I.3.2 - Explosões Nucleares.....17

I.3.3 - Efluentes de Reatores e Usinas de Reprocessamento.....17

I.3.4 - Armazenamento de Rejeitos Radioativos.....21

I.3.5 - Acidentes Nucleares.....23

I.4 - Métodos de Análise de Estrôncio-90 em Amostras Ambientais.....25

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS.....33

II.1 - Características Químicas do Radionuclídeo Estrôncio-90.....33

II.2 - Características Físicas do Radionuclídeo Estrôncio-90.....34

II.2.1 - Detecção da Radiação Beta (β^-).....38
II.2.2 - Decaimento Radioativo.....40

II.3 - Determinação da Atividade do Estrôncio-90.....45
II.3.1 - Correção para o Decaimento do Ítrio-90.....46
II.3.1.1 - Cálculo do Fator I_Y.....47
II.3.1.2 - Cálculo do Fator D_Y.....47

II.4 - Determinação da Meia-Vida de um Radionuclídeo.....48

III - DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....49

III.1 - Reagentes.....49

III.2 - Equipamentos.....50

III.3 - Preparo de Soluções.....51
III.3.1 - Traçador Radioativo de Estrôncio-85.....51
III.3.2 - Carregador de Ítrio (10 mg de Y/mL).....52
III.3.3 - Carregador de Estrôncio (10 mg de Sr/mL).....53
III.3.4 - Padrões de Cálcio e Magnésio.....53

III.4 - Desenvolvimento do Método de Análise de Estrôncio-90 na Matriz Água.....54
III.4.1 - Etapa de Pré-Concentração do Estrôncio-90.....54
III.4.2 - Etapa de Purificação do Estrôncio-90.....57
III.4.3 - Espera do Equilíbrio Radioativo entre Estrôncio-90 e Ítrio-90.....58

III.5 - Desenvolvimento do Método de Análise de Estrôncio-90 na Matriz Água do Mar.....59
III.5.1 - Estudo da Pré-Concentração do Estrôncio-90.....59
III.5.2 - Eliminação do Interferente Magnésio com o Uso do Hidróxido de Amônio.....60
III.5.3 - Inibição do Magnésio com o Uso do Cloreto de Amônio.....62
III.5.4 - Eliminação do Cálcio.....63
III.5.5 - Purificação do Estrôncio com Hidróxido Férrico.....65
III.5.6 - Separação do Estrôncio-90 do Ítrio-90.....66

III.6 - Desenvolvimento do Método de Análise de Estrôncio-90 na Matriz Peixe.....68
III.6.1 - Etapa de Obtenção de Cinzas de Peixe.....68
III.6.2 - Determinação de Cálcio e Magnésio em Ossos de Peixe por Análise por Ativação com Néutrons Instrumental.....68
III.6.2.1 - Procedimento de Análise para o Cálcio e Magnésio.....69
III.6.3 - Procedimento de Análise de Estrôncio-90 em Amostras de Peixe.....71

IV - DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....74

IV.1 - Água de Intercomparação do IRD ("EMSL-LV Cross-Check Samples").....74

IV.2 - Filtro de Ar (IAEA-083).....77

IV.3 - Sedimento Marinho (IAEA-367) e Solo (Soil-6).....80

IV.4 - Branco.....83

V - DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....85

V.1 - Coleta das Amostras Ambientais (Água do Mar e Peixes).....85

V.2 - Análise e Determinação de Estrôncio-90 em Água do Mar e Peixes.....86

V.3 - Determinação do Limite Inferior de Detecção.....89

VI - DISCUSSÕES E CONCLUSÃO.....96

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....104

APÊNDICES.....114

APÊNDICE 1 - DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM PARA O ÍTRIO-90.....115

- Deteminação da Eficiência de Contagem Do Detetor Geiger-Müller para o Ítrio-90.....116

APÊNDICE 2 - DIAGRAMAS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....119

- Esquema de Determinação de Estrôncio-90 em Amostras de Água do Mar.....120
- Esquema de Determinação de Estrôncio-90 em Amostras de Peixe.....121
- Esquema de Determinação de Estrôncio-90 em Amostras de Água.....122
- Esquema de Determinação de Estrôncio-90 em Amostras de Sedimento Marinho, Solo e Filtro de ar.....123

APÊNDICE 3 - GRÁFICOS DO DECAIMENTO RADIOATIVO.....124

- Decaimento Radioativo do Ítrio-90 em Amostras de Água de Intercomparação do IRD.....125
- Decaimento Radioativo do Ítrio-90 em Amostras de Material de Referência Filtro de Ar (IAEA-083).....126
- Decaimento Radioativo do Ítrio-90 em Amostras de

Sedimento Marinho (IAEA-367).....127
- Decaimento Radioativo do Ítrio-90 em Amostras de Solo (Soil-6).....128
- Decaimento Radioativo do Ítrio-90 em Amostras de Água do Mar da Região de Santos.....129
- Decaimento Radioativo do Ítrio-90 em Amostras de Ossos de Peixe.....130

APÊNDICE 4 - CÁLCULO DA ATIVIDADE DO ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....131

4.1 - Cálculos Necessários à Determinação da Atividade do Estrôncio-90 em Amostras Ambientais.....132
- Determinação de σ_R.....133
- Determinação de σ_A.....133
- Determinação de α_R e σ_{α_R}.....134
- Determinação de σ_{Br}.....134
- Determinação de σ_{Br_A}.....135
- Determinação de $\alpha_{R_{Br}}$ e $\sigma_{\alpha_{R_{Br}}}$.....136
- Determinação de α_F e σ_F.....137
- Ajuste pelo Fator D_Y.....137
- Média de α_{F_O}.....137
- Ajuste pelo Valor E_Y.....138
- Ajuste pelo Valor I_Y.....138

4.2 - Demonstração do Cálculo para a Determinação da Atividade do Estrôncio-90 em Amostras Ambientais.....139

- Determinação de σ_R.....139

- Determinação de σ_A.....139

- Determinação de α_R e σ_{α_R}.....140

- Determinação de σ_{Br}.....140

- Determinação de σ_{Br_A}.....141

- Determinação de $\alpha_{R_{Br}}$ e $\sigma_{\alpha_{R_{Br}}}$.....142

- Determinação de α_F e σ_F.....142

- Ajuste pelo Fator D_Y.....143

- Média de α_{F_o}.....143

- Ajuste pelo Valor E_Y.....143

- Ajuste pelo Valor I_Y.....144

- Ajuste pela Data de Referência.....145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 - Distribuição das usinas nucleares pelo mundo (1992).....6

Tabela I.2 - Concentração média dos principais componentes inorgânicos presentes na água do mar.....13

Tabela I.3 - Introdução por "fallout" de radionuclídeos nos hemisférios norte e sul.....18

Tabela I.4 - Estimativa aproximada da quantidade anual máxima de certos radionuclídeos artificiais liberados no mar por instalações nucleares.....20

Tabela I.5 - Inventário de césio-137 e estrôncio-90 para oceanos e mares do mundo.....26

Tabela III.1 - Rendimentos de recuperação do estrôncio utilizando carbonato de amônio, para diferentes volumes de solução e massa de carregador.....56

Tabela III.2 - Rendimentos de recuperação do estrôncio utilizando ácido oxálico, para diferentes volumes de solução e massa de carregador.....56

Tabela III.3 - Resultados obtidos nos ensaios realizados para pré-concentração do estrôncio em água do mar.....64

Tabela III.4 - Concentração de cálcio e magnésio em cinzas de ossos de peixe.....70

Tabela III.5 - Rendimentos de recuperação de estrôncio,

em porcentagem, nas de análises de ossos de peixe.....73
Tabela III.6 - Rendimentos de recuperação de estrôncio, em porcentagem, nas de análises de músculos de peixe.....73
Tabela IV.1 - Resultados obtidos em quatro análises de água de intercomparação do IRD.....76
Tabela IV.2 - Resultados obtidos em três análises de filtro de ar (IAEA-083).....79
Tabela IV.3 - Resultados obtidos em duas análises de sedimento marinho (IAEA-367).....82
Tabela IV.4 - Resultados obtidos em duas análises de solo (soil-6).....82
Tabela V.1 - Resultados obtidos em três análises de água do mar da região de Santos.....87
Tabela V.2 - Resultados obtidos nas análises de ossos de peixe das regiões de Belém, Recife, Itacuruçá e Paranaguá.....88
Tabela V.3 - Resultados obtidos nas análises de músculos de peixe das regiões de Belém e Itacuruçá.....88
Tabela V.4 - Níveis de estrôncio-90 em água do mar do litoral brasileiro comparado a outras regiões do mundo.....90
Tabela V.5 - Níveis de estrôncio-90 em músculos de peixes do litoral brasileiro comparadas a outras regiões do mundo.....91
Tabela V.6 - Níveis de estrôncio-90 em ossos de

peixes do litoral brasileiro comparadas a outras regiões do mundo.....92
Tabela V.7 - Limite inferior de detecção para cada amostra analisada.....95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 - Emissão *per capita* de CO_2 em 1988.....3
Figura I.2 - Contribuição da energia nuclear na produção de energia elétrica em diversos países (1991).....7
Figura I.3 - Consumo de energia no Brasil de 1976 a 1992.....10
Figura II.1 - Esquema de decaimento do radionuclídeo ^{90}Sr-^{90}Y.....35
Figura II.2 - Espectro de energia típico no caso do decaimento por emissão de partículas beta.....37
Figura II.3 - Equilíbrio Secular.....44

I - INTRODUÇÃO

I.1 - O PAPEL DA ENERGIA NUCLEAR NO CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO

O desenvolvimento da tecnologia nuclear, ocorrido a partir dos anos 50, trouxe para o cenário mundial a perspectiva de se produzir grande quantidade de energia, com uma pequena quantidade de matéria. Com isto abriam-se os caminhos para resolver os problemas energéticos no futuro, considerando a escassez dos combustíveis fósseis e minerais. Entretanto, esta grande quantidade de energia produzida poderia também ser utilizada para a destruição, como o foi nas explosões atômicas de Hiroshima e Nagasaki, causando, então, grande repercussão mundial a respeito da utilização ou não da tecnologia nuclear.

O crescimento mundial no consumo energético nas últimas décadas, proveniente do grande crescimento econômico e tecnológico, aumentou em muito a preocupação quanto a geração de energia, sendo esta proveniente principalmente da queima do carvão, petróleo e gás natural e da utilização, quando possível, de recursos hídricos.

No momento, cerca de 88,1% do suprimento de energia mundial vêm do trinômio carvão, petróleo e gás natural, as hidrelétricas contribuem com 6,7% e as usinas nucleares com 5,2%. O petróleo e o gás natural são recursos não renováveis, tendendo a se

esgotarem em algumas décadas, se esta utilização continuar indiscriminadamente. Além disso, os combustíveis fósseis, em particular o petróleo, não podem ser utilizados apenas com propósitos energéticos, por ser matéria-prima das indústrias químicas e farmacêuticas[1].

Outro problema existente na queima dos combustíveis fósseis está na liberação de dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e principalmente gás carbônico, sendo este liberado em grande quantidade para a atmosfera, considerado hoje em dia como um dos grandes responsáveis pelo efeito estufa. A Figura I.1 apresenta a emissão de CO_2 *per capita* em 1988 para alguns países[2].

Outras fontes de energia começam a ser estudadas, como a solar e a eólica, que têm a vantagem de serem não poluidoras, mas necessitam de grandes áreas para captação e concentração, com rendimento muito baixo para a demanda energética atual. Além disso, como muitos países não possuem recursos hídricos disponíveis para a construção de usinas hidroelétricas, a energia nuclear passou a ser uma realidade, e uma opção de alguns países para solucionar seus problemas energéticos. A energia gerada a partir de 1 Kg de UO_2 com enriquecimento a 3,2% corresponde a três vezes a energia gerada por 28 toneladas de carvão ou a duas vezes a energia gerada por 29 toneladas de petróleo.

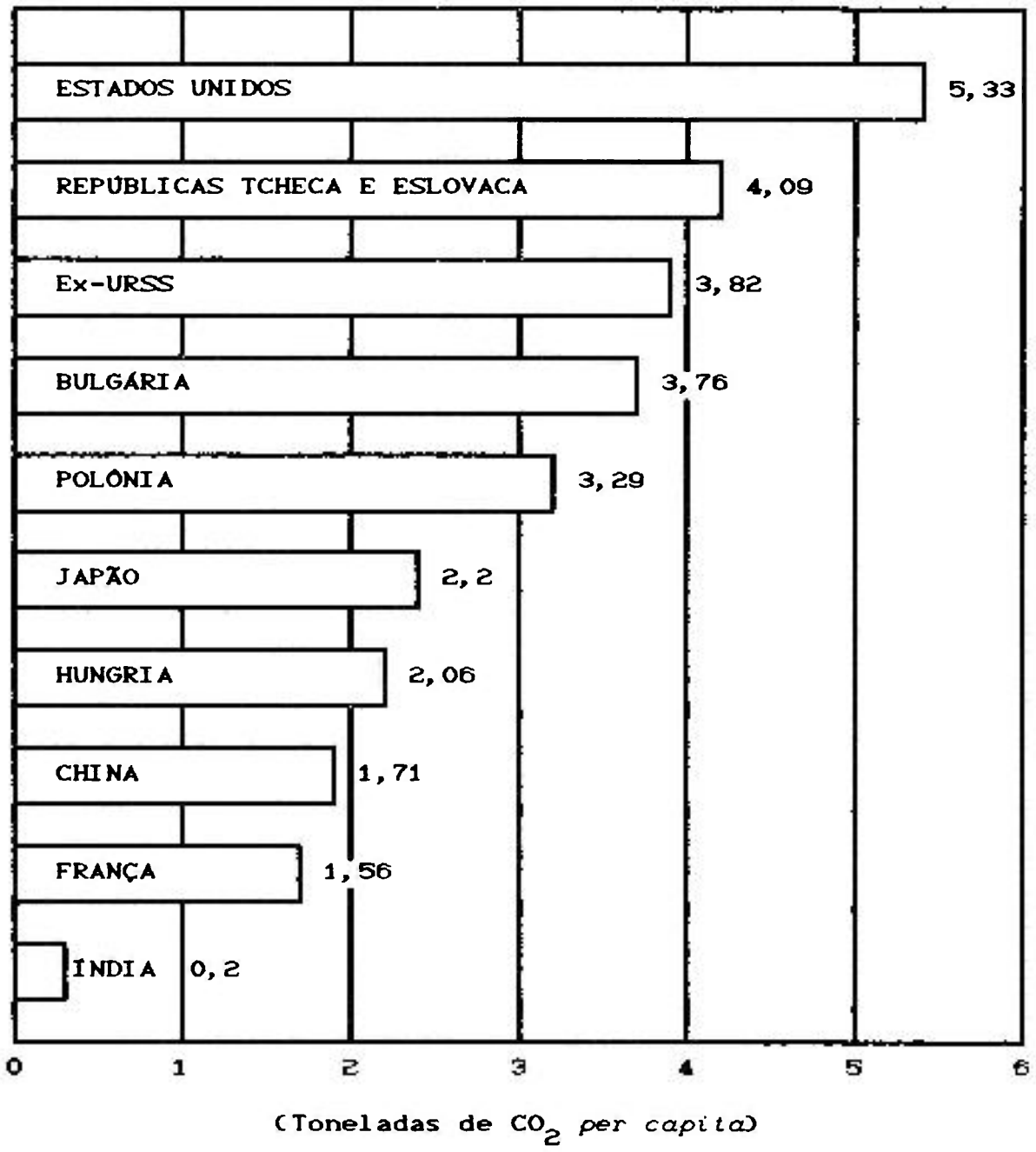


Figura I.1 - Emissão *per capita* de CO_2 em 1988.

A geração de energia elétrica por via nuclear também amenizou dados ambientais pela chuva ácida e efeito estufa, além da não-inundação de florestas para construção de reservatórios para hidrelétricas[3].

Entre 1973 a 1990, a energia nuclear economizou 17,6 bilhões de barris de petróleo, 738 milhões de m^3 de gás e 2,2 bilhões de toneladas de carvão. Assim, evitou-se a emissão de 13,4 bilhões de toneladas de gás carbônico, 109 milhões de toneladas de enxofre e 48 milhões de toneladas de óxido de nitrogênio[3]. Na Alemanha, com a geração da energia através da energia nuclear, cerca de 140 milhões de toneladas de CO_2 deixaram anualmente de ser emitidos para a atmosfera.

Hoje, a energia nuclear é uma realidade, do total de energia elétrica produzida mundialmente, 17% é devido a esta. De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA)[2], em 1987 existiam 417 usinas nucleares, distribuídas em 26 países, sendo os principais, Estados Unidos (109 unidades), França (56 unidades), Japão (44 unidades), Reino Unido (37 unidades), ex-URSS (28 unidades) e a Alemanha (21 unidades). Na França 72,7% da energia elétrica produzida no país é por via nuclear, sendo a segunda potência mundial em relação a quantidade de MWe gerado, ficando atrás somente dos Estados Unidos.

Em 1992, na Europa Oriental, haviam 64 usinas nucleares em funcionamento com uma capacidade de geração de 43,75 GWe, isto

representa mais que 13% da capacidade gerada por usinas nucleares no mundo. Estas usinas estão distribuídas pela Hungria, Bulgária, República Tcheca e Eslovaca e na ex-URSS. A porcentagem de energia elétrica proveniente das usinas nucleares nestes países era a seguinte: Hungria, 48%, Bulgária, 34%, Repúblicas Tcheca e Eslovaca, 29%, ex-URSS, 13% e Iugoslávia, 6%.

Outras usinas nucleares estão sendo construídas na Europa. No começo de 1992, eram 36 unidades, com capacidade para gerar um total de 28 GWe, que corresponde a 45% da capacidade nuclear já instalado no mundo, distribuídas da seguinte forma: Rússia e Ucrânia, 24, Repúblicas Theca e Eslovaca, 6, Romênia, 5, e Lituânia, 1.

Na Ásia funcionam atualmente 70 centrais nucleares, com uma total potência instalada de cerca de 48 GWe. Outras 22 usinas nucleares estão sendo construídas, com uma capacidade total de geração de cerca de 110 GWe. O maior número de usinas nucleares encontra-se no Japão, com 44 centrais, com uma capacidade atual de geração de cerca de 34 GWe[4].

Na Tabela I.1, pode-se observar o número de usinas nucleares em operação e em construção, e na Figura I.2, a contribuição da energia nuclear em relação ao total de energia elétrica produzida nos diversos países do mundo.

Tabela I.1 - Distribuição das usinas nucleares pelo mundo. (1992)

	EM OPERAÇÃO		EM CONSTRUÇÃO	
	unidades	MWe	unidades	MWe
África do Sul	2	1.842	-	-
Alemanha	21	22.559	-	-
Argentina	2	935	1	692
Bélgica	7	5.484	-	-
Brasil	1	626	1	1.245
Bulgária	6	3.538	-	-
Canadá	21	14.874	1	881
China	1	288	2	1.812
Cuba	-	-	2	816
República da Corea	9	7.220	3	2.550
República Eslovaca	4	1.632	4	1.552
Eslovenia	1	632	-	-
Espanha	9	7.101	-	-
Estados Unidos	109	98.796	3	3.480
Finlândia	4	2.310	-	-
França	56	57.688	5	7.125
Hungria	21	1.729	-	-
Índia	9	1.593	5	1.010
Irã	-	-	2	2.932
Japão	44	34.238	9	8.125
Lituânia	2	2.760	1	1.380
México	1	654	1	654
Países Baixos	2	504	-	-
Paquistão	1	125	-	-
Reino Unido	37	12.066	1	1.188
Romênia	-	-	5	3.155
Rússia	28	18.893	18	14.175
Suécia	12	10.002	-	-
Suíça	5	2.952	-	-
República Tcheca	4	1.632	2	1.784
Ucrânia	15	13.020	6	5.700
TOTAL	423	330.583	72	59.716

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

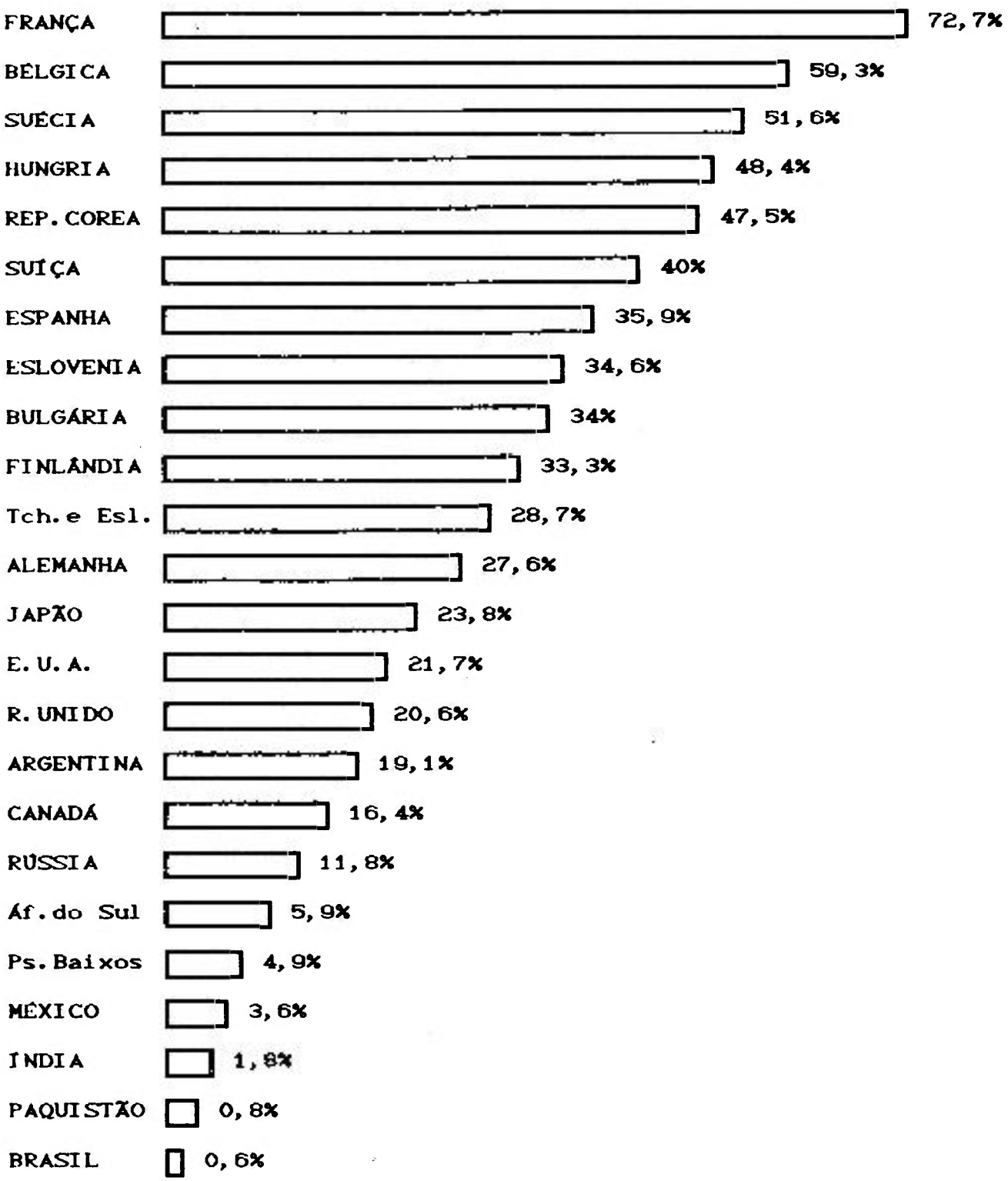


Figura I.2 - Contribuição da energia nuclear na produção de energia elétrica em diversos países. (1991)

A demanda de eletricidade está fortemente relacionada com o crescimento demográfico e a melhoria da qualidade de vida. A população mundial continua a crescer, na virada do século era de 1,8 bilhões, agora é de 5,1 bilhões e para o ano 2050, pode ultrapassar 10 bilhões, com conseqüente aumento no consumo de energia elétrica. Para se ter um exemplo, no período de 1950 até hoje, o consumo de energia acresceu mais de quatro vezes. Com isto, para suprir esta demanda, é necessário aumentar a utilização dos recursos energéticos e pesquisar novas formas de produção de energia. A energia nuclear vem ao encontro desta necessidade, como alternativa para suprir a demanda atual e, no futuro, substituir a falta de recursos energéticos não-renováveis, como o petróleo e o gás natural[1].

O Brasil, um país privilegiado em relação ao seu potencial hidrelétrico, conta com uma capacidade geradora instalada de 58.000 MWe e um potencial hidrelétrico de 136.000 MWe[5]. Entretanto, mesmo tendo um potencial hidrelétrico elevado, este não atenderá a longo prazo às necessidades nacionais de consumo de energia elétrica. O crescimento médio de consumo de energia elétrica no Brasil foi de 5,5% ao ano, no período de 1983 a 1991. Estima-se que para a próxima década este valor seja de 5,6% ao ano.

Considerando-se a grande dimensão territorial, onde alguns centros de consumo se encontram distantes do aproveitamento hídrico, a previsão do esgotamento deste potencial, como os petrolíferos, é necessário também no Brasil que se cogite de uma

complementação térmica mínima para atender a esse futuro aumento de demanda. A Figura I.3 apresenta as diversas fontes de produção de energia no Brasil e o crescimento no consumo de energia elétrica[6].

Nos anos 70, o Brasil, através do acordo de transferência de tecnologia nuclear com a Alemanha, iniciou o processo de utilização da energia nuclear para a produção de energia elétrica, através da construção em Angra dos Reis[7] da primeira usina nuclear com capacidade geradora de 626 MWe. Dentro deste mesmo projeto, estão incluídas mais duas usinas a serem construídas na mesma região, com capacidade geradora de 1.300 MWe cada.

A usina nuclear de Angra dos Reis (Angra 1) iniciou sua operação em 1982. A falta de recursos e a grande recessão econômica que sofre o País desde a década de 80 até os dias atuais fizeram com que os projetos de construção de novas usinas nucleares fossem cancelados, mantendo-se somente os projetos iniciais com o término da construção das usinas nucleares de Angra 2 e Angra 3. A primeira deve entrar em operação em 1997/98, possibilitando a produção de energia elétrica para a região sudeste, onde se encontra a maior demanda, devido ao seu grande desenvolvimento.

A energia nuclear, como as outras fontes de produção de energia, também possui problemas ambientais. Esses problemas estão relacionados principalmente com a produção e a deposição de rejeitos radioativos e acidentes que possam vir a ocorrer, fazendo

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

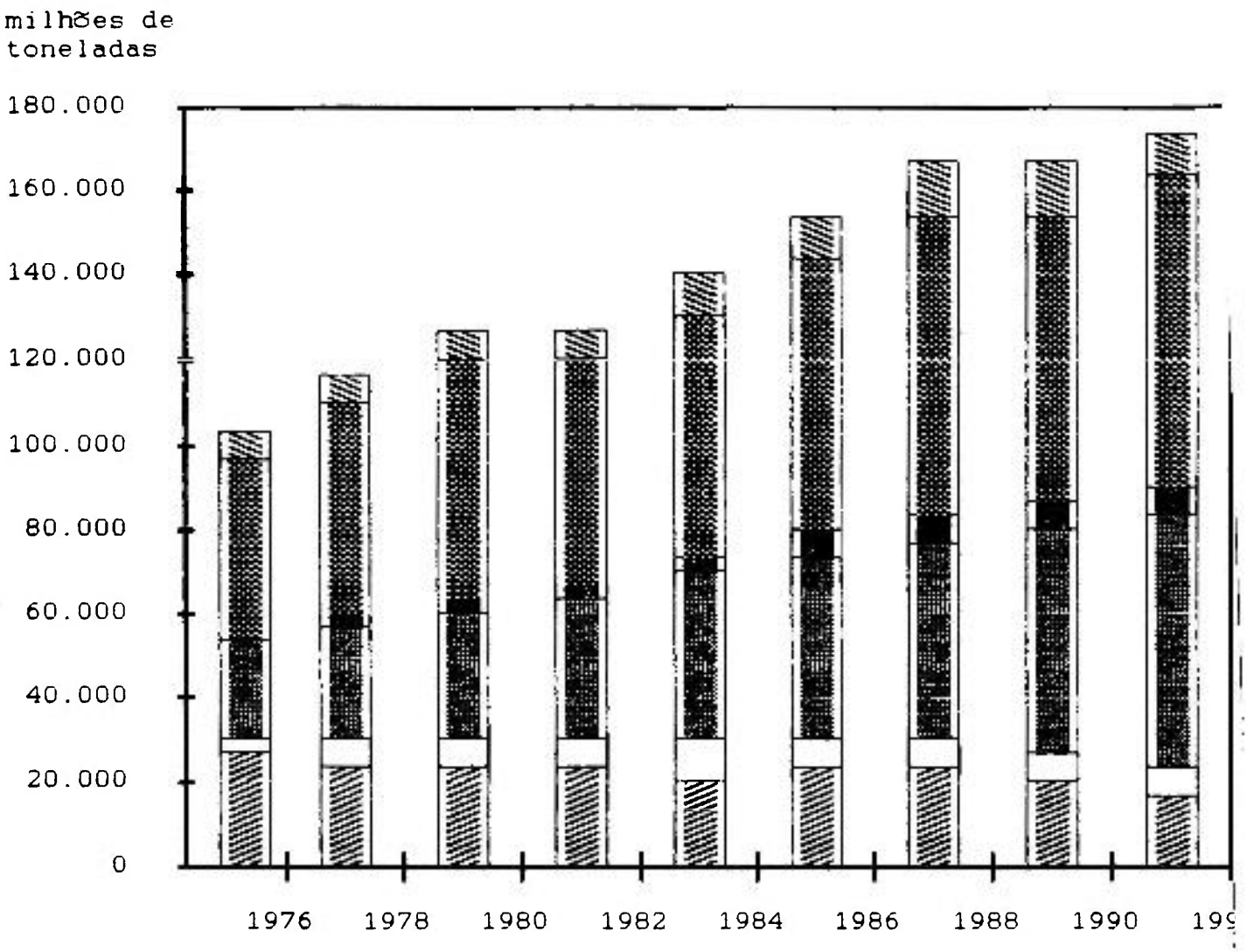


Figura I.3 - Consumo de energia no Brasil de 1976 a 1992.

com que a aceitação da energia nuclear por parte do público, governo, entidades ambientais e a comunidade científica seja muito contestada, gerando inúmeras controvérsias.

Os elementos radioativos podem ser liberados para o meio ambiente através de descargas controladas, acidentes nucleares ou distribuídos por fallout, havendo a necessidade de se fazer uma monitoração dos radionuclídeos liberados, assim como das áreas atingidas, com o objetivo de não prejudicar o meio ambiente e em conseqüência o homem.

Para que seja realizada uma monitoração adequada é essencial o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação destes elementos, levando em consideração o estudo do comportamento do radionuclídeo no meio ambiente e suas vias de contaminação até o homem. Para isso, é necessária a utilização de laboratórios adequados e bem equipados, com o estabelecimento de métodos analíticos que deêm respostas precisas da contaminação do ambiente por radionuclídeos.

Considerando os problemas radioecológicos que os elementos radioativos podem acarretar, este trabalho teve como objetivo desenvolver metodologias para a determinação de estrôncio-90 em amostras ambientais, principalmente amostras marinhas, capacitando o nosso laboratório para tais análises e obtendo os níveis de radioatividade para o estrôncio-90 em amostras brasileiras.

I.2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS OCEANOS

De acordo com Weber[8], o planeta Terra é o único no sistema solar que apresenta a molécula de água na forma líquida na maior parte de sua superfície. Todas as formas de vida na biosfera são dependentes da existência de água na forma líquida.

Cerca de 97% da água existente no planeta é marinha. Dos 3% restantes, 2% constituem os rios, lagos e águas subterrâneas, praticamente 1%, a neve e as geleiras permanentes e apenas 0,0005%, o vapor de água presente na atmosfera.

Os oceanos ocupam praticamente 71% da superfície terrestre, contendo $1,37.10^{18}$ toneladas de água. Considerando-se que em média cada quilograma de água do mar contém 35 g de sólidos dissolvidos, têm-se então $4,79.10^{16}$ toneladas de material em solução.

Os oceanos contêm, além da água, a maior parte dos elementos da Tabela Periódica. Até o momento, já foram identificados 80 elementos químicos na água do mar. A Tabela I.2 apresenta a composição média dos principais componentes inorgânicos da água do mar. Os 11 íons listados perfazem 99,97% do material dissolvido na água do mar. Todos os demais elementos ou compostos na forma dissolvida estão presentes ao nível de $\mu g/L$ ou abaixo, ou seja, na ordem de traços.

Tabela I.2 - Concentração média dos principais componentes inorgânicos presentes na água do mar[9,10].

ION	CONCENTRAÇÃO (g/L)
Cl^-	18,800
Na^+	10,770
Mg^{2+}	1,290
SO_4^{2-}	0,905
Ca^{2+}	0,412
K^+	0,380
Br^-	0,067
HCO_3^-	0,028
Sr^{2+}	0,008
BO_4^{3-}	0,002
F^-	0,001

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Pela própria imensidão dos oceanos e pelas quantidades incalculáveis de riquezas minerais e biológicas, estes são importantes comercial e cientificamente para diversas nações do mundo. Devido principalmente ao desenvolvimento sócio-econômico ocorrido desde a metade do século passado até os dias atuais, os oceanos passaram a não somente ser uma região explorada, mas sim um grande depósito de rejeitos provenientes do crescimento industrial, econômico e científico.

A poluição dos oceanos, assim como de outras áreas ambientais, é vista nos dias de hoje com muita cautela, tendo sido tomadas medidas de preservação e conservação do ambiente marinho por parte de diversas entidades ambientais e governamentais dos mais diferentes países.

Dentre os diversos tipos de poluição existentes que afetam o ambiente marinho, estão as descargas industriais e domésticas, os acidentes com a liberação de material tóxico (petróleo, produtos químicos, etc), e em menor escala, mas muito importante a poluição radioativa.

I.3 - POLUIÇÃO RADIOATIVA

Os produtos de fissão compreendem mais de 200 nuclídeos partindo dos elementos de número atômico 30 (zinco) até 66 (disprósio).

Os principais produtos de fissão possuem meia-vida entre 2 meses e 30 anos. Radionuclídeos de meia-vida curta, como praseodímio-134 (13,6 dias), bário-140 (12,8 dias), neodímio-147 (11,1 dias) e iodo-131 (8,05 dias), têm uma contribuição substancial na atividade total dos produtos de fissão somente nos primeiros estágios, não sendo mais importantes nos meses subseqüentes[11].

Em uma amostra de produtos de fissão, com um período de decaimento de um ano, cerca de 3/4 da atividade são atribuídos ao zircônio-95, nióbio-95 e aos nuclídeos de terras raras, depois de 20 anos, estrôncio-90 e césio-137 e seus respectivos filhos são responsáveis por 90% da atividade total.

Quanto ao impacto ambiental, destacam-se o césio-137 e o estrôncio-90, devido às suas características químicas e nucleares (alto rendimento de fissão e meia-vida longa). Nos processos biológicos, o césio, semelhante ao sódio, deposita-se nos músculos, e o estrôncio, semelhante ao cálcio, tende a acompanhá-lo depositando-se parcialmente nos ossos.

As principais fontes de contaminação radioativa do meio ambiente são os testes nucleares, os acidentes nucleares e a liberação de material radioativo, através das descargas de efluentes de reatores e usinas de reprocessamento. Além destas fontes, existe também outra forma de contaminação do meio ambiente, que é pelo fenômeno de fallout. A seguir, são descritos o fenômeno

de fallout e as diversas fontes que contribuem para o inventário de radionuclídeos nos oceanos.

I.3.1 - CONTAMINAÇÃO RADIOATIVA DOS MARES E OCEANOS DO MUNDO POR FALLOUT

Quando ocorre uma explosão nuclear, todo o material é vaporizado devido ao intenso calor produzido. No resfriamento, os principais óxidos condensam e são misturados ao material particulado constituído de sulfato e persulfato de amônio, encontrados nas altas latitudes. Estas partículas sólidas, com uma atividade praticamente proporcional ao seu volume e alcançando um diâmetro de 0,1 até 1,0 μm, constituem os fragmentos de fallout[12].

Os fragmentos nucleares, provenientes de explosões nucleares com artefatos de alguns quilotons alcançam a troposfera, entre 7 e 11 Km de altitude, com correntes atmosféricas fortes, onde podem ser distribuídos através do globo terrestre entre duas e três semanas, a seguir atingem o solo. Outros fragmentos provenientes de artefatos de alguns megatons alcançam a estratosfera, a quantidade exata depende da energia da explosão e de sua altitude. Os fragmentos encontrados nos hemisfério sul são principalmente provenientes da estratosfera[12,19].

ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

I.3.2 - EXPLOSÕES NUCLEARES

Seymour[14] descreve que o primeiro acontecimento significativo de contaminação radioativa no meio marinho, ocorreu em 1944 com a descarga de efluentes do reator atômico de Hanford (Estados Unidos), no noroeste do oceano Pacífico, via rio Columbia. Em julho de 1946, a detonação de duas bombas atômicas no atol de Bikini introduziu radionuclídeos na corrente marítima do Pacífico Norte, iniciando assim a era atômica com uma série de testes nucleares realizados no mar e na atmosfera.

Nos anos de 1954-1958 e de 1961-1962, ocorreu a maior parte dos testes nucleares, sendo os elementos radioativos distribuídos através da troposfera e estratosfera nos oceanos dos hemisférios norte e sul. A Tabela I.3 apresenta a atividade dos principais radionuclídeos artificiais introduzidos nos hemisfério norte e sul, através das explosões nucleares[15,16].

I.3.3 - EFLUENTES DE REATORES E USINAS DE REPROCESSAMENTO

Outra fonte de contaminação de radionuclídeos nos oceanos são as descargas de efluentes de reatores nucleares e usinas de reprocessamento. Apesar de controladas e monitoradas, contribuem em muito para o inventário dos radionuclídeos. As descargas de efluentes provenientes do reprocessamento do ciclo do combustível nuclear, assim como o uso médico e industrial, são difíceis de

Tabela I.3 - Introdução por "fallout" de radionuclídeos nos hemisférios norte e sul.

RADIONUCLÍDEO	MEIA-VIDA (a)	HEM. NORTE (TBq)	HEM. SUL (TBq)	INVENTÁRIO (TBq)
^{3}H	12	1.10^{8}	$4,8.10^{7}$	-
^{14}C	5700	$> 4.10^{4}$		$1,67.10^{5}$
^{90}Sr	28	$2,5.10^{5}$	$1,2.10^{5}$	$4,39.10^{5}$
^{137}Cs	30	$4,1.10^{5}$	$2,0.10^{5}$	$6,37.10^{5}$
$^{239+240}Pu$	$2,4.10^{4}$	$5,5.10^{3}$	$2,7.10^{3}$	$1,60.10^{4}$
^{241}Pu	14	$7,2.10^{4}$	$3,4.10^{4}$	-

MISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

serem estimadas.

As descargas atuais de efluentes radioativos das instalações nucleares variam consideravelmente, dados o número de instalações existentes, o período de operação e o diferente número de radionuclídeos envolvidos. Sendo assim, uma estimativa da radioatividade liberada é muito difícil, e além disso, algumas descargas podem não ser devidamente informadas, dificultando em muito o inventário de radionuclídeos.

O Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação (UNSCEAR)[17] fez um estimativa da quantidade anual máxima de radionuclídeos liberados no meio marinho, através dos reatores nucleares para produção de energia elétrica e usinas de reprocessamento de combustível nuclear; estes valores estão apresentados na Tabela I.4. Sabe-se que somente 5% do combustível nuclear utilizado em reatores para produção de energia elétrica é reprocessado, o restante é estocado, à espera de decisões como a disposição ou o próprio reprocessamento.

Tabela I.4 - Estimativa aproximada da quantidade anual máxima de certos radionuclídeos artificiais liberados no mar por instalações nucleares.

RADIONUCLÍDEO	MEIA-VIDA (a)	LIBERAÇÃO ANUAL DAS USINAS (TBq)	
		NUCLEARES	REPROCESSAMENTO
^{3}H	12	4.10^{3}	2.10^{3}
^{14}C	5700	4.10^{1}	4
^{60}Co	5,3	1	1
^{90}Sr	28	2	6.10^{2}
^{106}Ru	1	0,2	2.10^{3}
^{137}Cs	30	9	5.10^{3}
$^{239+240}Pu$	$2,4.10^{4}$	-	5.10^{1}
^{241}Pu	14	-	2.10^{3}

De acordo com o relatório da UNSCEAR, as descargas de efluentes provenientes de usinas de reprocessamento vêm diminuindo, Na região de Sellafield, Reino Unido, foram de 2,7 PBq em 1980-81, 1,6 PBq em 1982-83 e 0,38 PBq em 1984-85, da atividade total; em Cap de la Hague, França, o césio-137 liberado foi de 0,039 PBq em 1980-82 e 0,027 PBq em 1983-85.

I.3.4 - ARMAZENAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS

Alguns rejeitos radioativos de baixa atividade foram no passado estocados no mar, esta prática, entretanto, foi abandonada temporariamente, em 1982, como resultado de uma moratória voluntária, consistindo em uma resolução constante do contrato assinado por diferentes países durante a "London Dumping Convention"[18]. De 1946 a 1970, 4,5 PBq de rejeitos radioativos foram depositados em cerca de 90.000 containers nos oceanos Atlântico e Pacífico e no golfo do México. Também foram depositados, entre 1949 e 1982, 140.000 toneladas de rejeitos, num total de 54 PBq no oeste europeu, predominantemente nas regiões de latitude $46^{o}N$ e $17^{o}W$[19,20].

Outras operações de deposição de rejeitos radioativos foram efetuadas em menor escala pelo Japão entre 1965 e 1968, e a República da Coréia, entre 1968 e 1972. O total de material radioativo depositado no mar, cerca de 60 PBq, é muito menor que os 2.10^{5} PBq provenientes dos testes nucleares na atmosfera,

realizados durante o período de 1954 a 1962[18].

A deposição de material radioativo no mar ainda é uma questão insolúvel, apesar de a Convenção de Londres estabelecer uma moratória para rejeitos com alto teor de radioatividade. Os rejeitos com baixo teor podem ser depositados, desde que possuam uma autorização especial e sigam os parâmetros estabelecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica. Assim, o alijamento de rejeitos de baixo teor foi praticado em mais de uma oportunidade, mediante autorização da Agência Atômica Européia numa área entre a Espanha e a Irlanda, que em mais de uma ocasião manifestaram sua desconformidade com a prática. Outros países, como a Rússia, praticaram o depósito de rejeitos radioativos líquidos, no Mar do Japão, em 1993, havendo também a possibilidade da deposição de rejeitos sólidos[21].

Em 1993, os países que compõem a London Dumping Convention voltaram a se reunir, sendo a sua maioria favorável à proibição de qualquer tipo de deposição de material radioativo no mar. A Grã-Bretanha e a França concordaram com uma suspensão pelo prazo de 15 anos, contando com o apoio da Bélgica, mas, após esse período, vão reavaliar a questão, alegando a pequena extensão de seus territórios.

A deposição de rejeitos radioativos no mar continua sendo a única forma, ou a mais fácil encontrada por diversos países para solucionar a disposição dos rejeitos radioativos. Esta

prática, entretanto, deve ser muito bem estudada, já que afeta diretamente o meio ambiente.

I.3.5 - ACIDENTES NUCLEARES

Os acidentes nucleares não contribuíram de modo significativo para o aumento do inventário dos radionuclídeos nos oceanos. Embora os quatro maiores acidentes (Windscale, Reino Unido, 1957; Chelyabinsk, Rússia, 1957; Three Mile Island, Estados Unidos, 1979 e Chernobyl, Rússia, 1986) resultaram na liberação de radionuclídeos para o meio ambiente, o mar não foi a maior via de contaminação ao homem. Alguns problemas com satélites e submarinos movidos a energia nuclear causaram pequenas liberações de radionuclídeos para o meio ambiente[18].

Uma falha na manutenção do sistema moderador da usina nuclear de Windscale causou uma liberação estimada em 740 TBq de iodo-131, 44 TBq de césio-137, 12 TBq de rutênio-106 e 1,2 PBq de xenônio-133, sendo a principal fonte de contaminação o iodo no leite[17,22].

Em Chelyabinsk, localizada ao sul dos Urais, uma falha no sistema de refrigeração utilizado nos tanques de concreto, que armazenavam grandes quantidades de rejeitos radioativos na forma de nitrato e acetato, causou uma explosão, liberando um total de 74 PBq para o meio ambiente. Os principais radionuclídeos foram

o cério-144 (66%), zircônio-95 (25%), estrôncio-90 (5,4%) e rutênio-106 (3,7%). O principal caminho de exposição ao homem foi a ingestão de alimentos contaminados com estrôncio-90, em particular o leite, e uma exposição externa através da emissão γ de outros radionuclídeos[22,23].

O acidente de Three Mile Island foi causado por uma série de falhas mecânicas e erros operacionais, em que ocorreu liberação para o meio ambiente de cerca de 370 PBq de gases nobres, na maior parte xenônio-133. Cerca de 550 GBq de iôdo-131 também foram liberados para a atmosfera[17,22].

Uma imensa explosão que atingiu parte da estrutura que envolvia o reator nuclear de Chernobyl[22] causou liberação de consideráveis quantidades de radionuclídeos voláteis (iôdo-131, telúrio-132, césio-134 e césio-137), e cerca de 20 a 25% foram transportados para fora da Rússia e distribuídos no hemisfério norte[24,25]. A quantidade de césio-134 e césio-137 liberada foi da ordem de 100 PBq; uma fração desta foi depositada na superfície dos oceanos. A quantidade depositada no solo teve um máximo na Rússia; sendo de 23 $KBq.m^{-2}$ na Áustria, decrescendo para 0,14 $KBq.m^{-2}$ no Japão e 0,03 $KBq.m^{-2}$ nos Estados Unidos[26].

O inventário da quantidade de césio-137 nos oceanos do hemisfério norte é de 410 PBq, e a contribuição deste radionuclídeo após o acidente nuclear de Chernobyl, de acordo com a UNSCEAR, foi de 4,7 PBq, ou seja, 1% do total do inventário anteriormente

existente[27]. A Tabela I.5 mostra um inventário da concentração de césio-137 e estrôncio-90 para os oceanos do mundo.

I.4 - METODOS DE ANÁLISE DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Existem diversos trabalhos que tratam da determinação de estrôncio-90 em amostras ambientais. As dificuldades na determinação deste radioisótopo estão relacionadas com a baixa atividade com que este radionuclídeo está presente em amostras ambientais e com os limites de detecção estabelecidos pelos equipamentos de contagem[28]. Com isto, uma grande quantidade de amostra deve ser processada, e a primeira etapa da análise seria a pré-concentração do estrôncio-90. A seguir, como este radioisótopo é um emissor beta, antes de sua detecção em um contador apropriado, deve-se proceder a sua separação dos elementos interferentes.

Os interferentes na análise do estrôncio seriam todos os elementos que tem o mesmo comportamento químico do estrôncio, e todos os radioisótopos emissores beta ou gama, que possam estar presentes na amostra.

A última etapa da análise seria a detecção da radiação beta do estrôncio-90, que é geralmente feita pela contagem do seu filho ítrio-90. Esta etapa envolve a espera do tempo de equilíbrio entre estrôncio-90 e ítrio-90, separação desses radioisótopos e contagem do ítrio-90.

Tabela I.5 - Inventário de ^{137}Cs e ^{90}Sr para oceanos e mares do mundo.

OCEANO	^{137}Cs (PBq)	^{90}Sr (PBq)[1]	^{137}Cs (GBq.Km^{-2})
ATLÂNTICO NORTE	119 (106-122)	74 (66-76)	3,43
ATLÂNTICO SUL	28,2 ± 5,4	17,6 ± 3,4	0,43
MAR DO CARIBE	10,5 ± 0,6	6,6 ± 0,4	2,41
MEDITERRÂNEO	10,2 ± 1.2	6,4 ± 0.8	4,1
MAR NEGRO	1,8	1,1	3,91
MAR DE BERING	4,6	2,9	2,0
PACÍFICO NORTE	210 ± 32	131 ± 20	2,66
PACÍFICO SUL	102 (63-142)	64 (39-89)	1,07
INDÍCO	86 (44-155)	54 (27-97)	1,11
MAR DO NORTE	0,85	0,53	1,48
MAR BÁLTICO	0,49	0,31	1,28
MAR DA NORUEGA	6,75 ± 0,72	4,22 ± 0,45	4,88
M. DA GROENLÂNDIA	4,74 ± 0,83	2,96 ± 0,52	3,93
ÁRTICO	47 ± 34	29 ± 21	5,55
TOTAL	637 ± 70	398 ± 44	

1 - Considerando a razão entre $^{137}Cs/^{90}Sr$ = 1,6 (15)

Análises de água do mar necessitam em sua maioria de um grande volume de amostra, cerca de 100 litros, e o estrôncio é pré-concentrado geralmente com o carbonato ou oxalato. Bowen e colaboradores[20], Sutton e Kelly[90], Wong e colaboradores[91], Borisenko e colaboradores[92], Stepanets e colaboradores[93] entre outros[94-97], para a pré-concentração do estrôncio utilizaram os agentes precipitantes carbonato de amônio, carbonato de sódio ou ácido oxálico, sendo estes os métodos recomendados pela Agência Internacional de Energia Atômica.

Shipman[98] apresenta um trabalho diferente, no qual a pré-concentração do estrôncio em amostras contendo 60 L de água do mar é feita através da retenção deste no HEDTA (ácido hidroxi-etiletilenodiamintriacético) e uma posterior adsorção com dióxido de manganês.

O grande problema encontrado na análise de água do mar está relacionado com a quantidade de interferentes existentes. O estrôncio, metal alcalino-terroso, possui as mesmas características químicas de outros elementos deste grupo, como o magnésio e o cálcio. A água do mar possui altas concentrações de magnésio e cálcio[9,10], sendo estas de 1,2 g/L e 0,4 g/L respectivamente, enquanto o estrôncio[9,10] se encontra em uma concentração muito menor, de 8.10^{-3} g/L.

O magnésio é o terceiro elemento mais abundante na água do mar, e o principal interferente do estrôncio na etapa de

pré-concentração. Martell[39] e Borisenko e colaboradores[32] inibiram a precipitação do magnésio através do efeito do íon comum, utilizando o cloreto de amônio; Shipman[38] eliminou o magnésio por meio do seu hidróxido, retendo o estrôncio em HEDTA primeiro na solução.

O cálcio, outro elemento interferente na pré-concentração do estrôncio em água do mar, é eliminado através da diferença de solubilidade existente entre o nitrato de estrôncio (613 g/L) e o nitrato de cálcio (1213 g/L)[28-30], utilizando o ácido nítrico fumegante. Outra forma de eliminação do cálcio é através da diferença de solubilidade entre o sulfato de estrôncio (0,11 g/L) e o sulfato de cálcio (2,0 g/l)[39], este método é pouco utilizado para este tipo de separação.

A análise de material biológico, além das etapas já mencionadas para a água do mar, requer também a etapa de dissolução ou lixiviação do estrôncio da amostra. Quando se tem uma grande quantidade de amostra, esta é submetida inicialmente à calcinação[40-46] e posteriormente à dissolução ou lixiviação com ácido nítrico em presença de água oxigenada. Na matriz biológica, a maior interferência é ocasionada pelo cálcio.

Bojanowski e Skiba-Knapinska[40], Acar e colaboradores[41], Bunzl e Kracke[42,43], e Wilken e Diehl[44] optaram pela dissolução ácida das amostras biológicas e posterior separação do estrôncio do cálcio pela diferença de

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

solubilidade do nitrato de estrôncio e cálcio, Strong e colaboradores[45] utilizaram um trocador inorgânico, a resina Dowex 50W-X8, para a separação destes elementos.

Wilken e Diehl[44] procederam à lixiviação de amostras de solo com ácido clorídrico e posterior precipitação do estrôncio com sulfato, e separação do cálcio através da diferença de solubilidade de seus nitratos. Myasoedov e Pavlotskaya[46] determinaram vários radionuclídeos em amostras de solo e sedimentos, através da dissolução das amostras com uma mistura de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico e posterior precipitação do estrôncio com cromato de potássio.

Martin[47] para a dissolução das amostras de solo utilizou a fusão com pirosulfato, fazendo posteriormente a co-precipitação do sulfato de estrôncio com chumbo e cálcio, onde estes são separados dissolvendo-se o sulfato de estrôncio com EDTA.

A eliminação de elementos interferentes, como césio, terras raras, ítrio e impurezas sólidas existentes em quantidades menores nas diversas matrizes ambientais citadas, é em sua maioria realizada através da co-precipitação com hidróxido férrico[28,32,41], que tem a característica de adsorver interferentes e impurezas em sua superfície. No momento em que se faz a precipitação do hidróxido férrico, quebra-se o equilíbrio radioativo existente entre o estrôncio-90 e o ítrio-90, este fica

retido no precipitado, e o estrôncio-90, isento de ítrio, é estocado para esperar o crescimento deste. Na maioria dos estudos realizados, esperam-se no mínimo 14 dias, para que estrôncio-90 e ítrio-90 entrem novamente em equilíbrio radioativo, sendo posteriormente separados.

Após esta etapa, o estrôncio-90 pode ser separado do ítrio-90 de duas formas: precipitação do hidróxido de ítrio[29,40,46] ou extração do ítrio com HDEHP (ácido di((2-etilhexil)fosfórico) em tolueno[42,44,48], podendo-se medir a atividade do estrôncio-90 ou do ítrio-90.

Na maior parte dos estudos, fez-se a opção pela contagem do ítrio-90, por este possuir raios beta de maior energia (2,2 MeV) que a do estrôncio (0,5 MeV).

As radiações beta produzidas pelo estrôncio-90 e ítrio-90 podem ser medidas por diversos tipos de detetores, dentre eles estão os detetores proporcionais[42,44,46], Geiger-Müller[29,35,42] e de cintilação[36,49,50].

Os rendimentos de recuperação do estrôncio nos diversos métodos utilizados para a determinação de estrôncio-90 podem ser determinados através da gravimetria, pesando-se o óxido ou o carbonato de estrôncio[39,41], espectrofotometria de absorção atômica[33,51,52], titulação complexométrica[32,40,48] e utilização do traçador radioativo de estrôncio-85[29,37,42], um emissor gama

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

que é facilmente detectado em detetores de cintilação e semicondutores.

O rendimento de recuperação do ítrio pode ser determinado através da gravimetria, pesando-se o precipitado de oxalato de ítrio[29,41,47] e, em alguns casos, pode ser utilizada também a titulação complexométrica[33,44,50].

O presente trabalho, ao considerar os problemas radioecológicos que os elementos radioativos podem acarretar, teve como objetivo desenvolver metodologias para a determinação de estrôncio-90 em amostras ambientais, principalmente marinhas, capacitando nossos laboratórios para tais análises, e assim obter níveis de radioatividade para estrôncio-90 em amostras brasileiras.

Foram estabelecidos métodos de análise para as matrizes água, água do mar, ossos e músculos de peixe, sedimento marinho, solo e filtro de ar. As metodologias possuem as seguintes características:

a) lixiviação do estrôncio-90 em amostras sólidas com solução de ácido nítrico e água oxigenada;
b) pré-concentração do estrôncio-90 em água do mar com carbonato. Para as demais matrizes empregou-se, o ácido sulfúrico;
c) separação do elemento interferente magnésio com cloreto de amônio na matriz água do mar e nas demais matrizes com ácido sulfúrico;
d) separação do interferente cálcio com ácido sulfúrico em todas as

matrizes analisadas;

e) separação dos elementos interferentes como césio, terras raras, ítrio e impurezas sólidas com a utilização do hidróxido férrico;

f) recuperação do estrôncio na forma de carbonato e, espera de 14 dias para que estrôncio-90 e ítrio-90 entrem em equilíbrio radioativo;

g) separação do ítrio-90 do estrôncio-90, utilizando hidróxido de amônio, conversão do hidróxido de ítrio a oxalato e contagem deste em um detetor Geiger-Müller de baixa radiação de fundo e alta eficiência de contagem.

Após o estabelecimento dos métodos, estes foram aplicados em amostras certificadas da Agência Internacional de Energia Atômica (filtro de ar (IAEA-083), sedimento marinho (IAEA-367) e solo (soil-6)) e em uma amostra de intercomparação do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (estrôncio em água), visando verificar a exatidão e a precisão dos resultados.

A seguir, com o objetivo de levantar o nível deste radionuclídeo em amostras brasileiras, os métodos de análise foram aplicados em amostras de água do mar e peixes coletados na costa litorânea brasileira. Os teores de estrôncio-90 obtidos servem como valores de referência para o País e como padrão de referência no caso de eventual contaminação.

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste capítulo são apresentadas algumas características químicas e físicas do radionuclídeo estrôncio-90, assim como os métodos de detecção da radiação beta e os cálculos necessários para a determinação da atividade do estrôncio-90 a partir do seu filho ítrio-90.

II.1 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO RADIONUCLÍDEO ESTRÔNCIO-90

A forma química do estrôncio-90 é dependente do meio em que este se encontra, possuindo uma grande capacidade de se adsorver a materiais particulados, sendo que esta adsorção aumenta com a diminuição do tamanho da partícula.

O estrôncio-90 é mais comumente encontrado sob a forma de óxido, entretanto, dependendo do tempo de deposição e do meio, pode estar como silicato, porém esta formação é incomum[89].

O estrôncio-90 pode também ser encontrado sob a forma de carbonato, pois, durante a circulação atmosférica, o óxido de estrôncio pode ser convertido a hidróxido por ação do vapor de água, e, a seguir, a exposição deste ao dióxido de carbono existente na atmosfera, converte o hidróxido a carbonato.

O estrôncio-90 no mar pode ser encontrado em diversas

formas, incorporado ao estrôncio estável presente, podendo então participar das reações químicas e biológicas e estar presente em carapaças de animais marinhos e corais, ou mesmo se adsorver ao material particulado da água.

II.2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO RADIONUCLÍDEO ESTRÔNCIO-90

O estrôncio-90 é produzido através da fissão do urânio-235 pela seguinte reação[53]:

$$^{235}U \xrightarrow{\text{fissão}} {}^{90}Sr \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}Y \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}Zr \text{ (estável)}$$

($t_{1/2}$ = 28 a) ($t_{1/2}$ = 64,1 h)

$^{235}U \xrightarrow{\text{fissão}}$

$$^{90}Kr \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}Rb \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}Sr \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}Y \xrightarrow{\beta^-} {}^{90}Zr \text{ (estável)}$$

($t_{1/2}$ = 33 s) ($t_{1/2}$ = 2,74 min) ($t_{1/2}$ = 28 a) ($t_{1/2}$ = 64,1 h)

O estrôncio-90 (E_β = 0,54 MeV) possui uma meia-vida de 28 anos, e decai por emissão beta para o ítrio-90 (E_β = 2,2 MeV), sendo que este possui uma meia-vida de 64,1 horas, posteriormente decaindo também por emissão beta para o zircônio-90. A Figura II.1 apresenta o esquema de decaimento do estrôncio-90[54].

A atividade do estrôncio-90 é mais convenientemente determinada através da separação e contagem do seu filho ítrio-90,

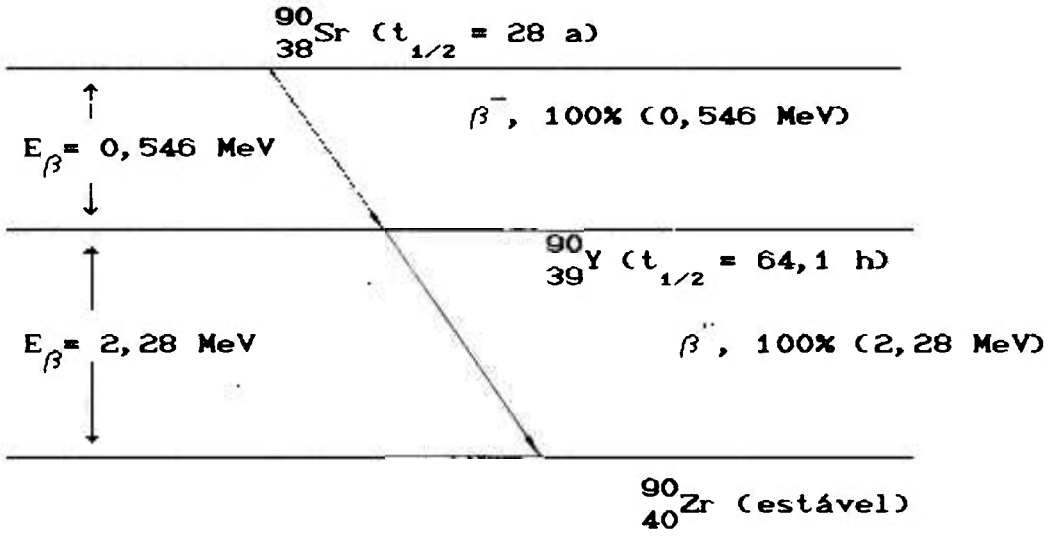


Figura II.1 - Esquema de decaimento do radionuclídeo ^{90}Sr-^{90}Y.

que possui raios beta com maior energia, minimizando assim o fator de auto-absorção durante a contagem.

A emissão de partícula beta (β^-) baseia-se na transformação de um nêutron em um próton, não alterando o núcleo, mas sim, sua carga cresce em uma unidade. Além do elétron, que é rotineiramente detectável, é emitido um antineutrino ($\bar{\upsilon}$), conforme a reação abaixo:

$$n \longrightarrow p + e^- + \bar{\upsilon}$$

O espectro de energia da desintegração beta é um espectro contínuo, ou seja, na emissão beta ocorre a emissão de duas partículas: a partícula beta e o neutrino. O princípio da conservação de energia exige apenas que a soma das energias cinéticas das partículas emitidas seja igual à energia disponível. O elétron pode eventualmente carregar consigo toda a energia não deixando nada para o neutrino e vice-versa.

Um espectro contínuo de energia é, portanto, uma consequência natural da emissão simultânea de duas partículas. Os acontecimentos mais prováveis são aqueles em que a partícula beta e o neutrino dividem entre si a energia disponível, igualmente. O espectro de energia das partículas beta tem a forma mostrada na Figura II.2[55].

Portanto, sendo a desintegração beta constituída por um espectro contínuo, é necessária a separação do estrôncio-90 dos

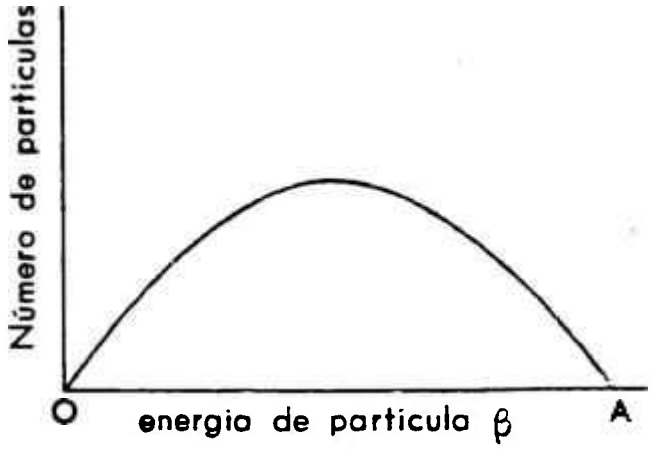


Figura II.2 - Espectro de energia típico no caso do decaimento por emissão de partículas beta.

demais radionuclídeos presentes na matriz, e também de seu filho ítrio-90 antes de efetuar a contagem destes radionuclídeos. Alguns fatores têm grande influência na contagem beta, tais como: a geometria de contagem e a espessura do precipitado, esta influindo diretamente no fator de auto-absorção da amostra durante a contagem.

II.2.1 - DETECÇÃO DA RADIAÇÃO BETA (β^-)

A detecção da radiação beta é feita freqüentemente por três tipos de detetores: proporcional, Geiger-Müller e o de cintilação, sendo que suas características básicas são explicadas a seguir[54-57].

Os detetores tipo proporcional funcionam basicamente da seguinte forma: para uma determinada tensão, os elétrons primários são acelerados pelo alto campo elétrico que, através de choques com moléculas de gás, vão provocar uma ionização secundária (ionização de choque). Um par de íons primários produzidos pela radiação nuclear vão gerar muitos outros pares de íons, cujo número é proporcional à tensão de operação. Os gases usualmente mais utilizados nos contadores proporcionais são o metano, ou uma mistura de metano, e argônio, que fluem permanentemente no contador.

Elevando-se a tensão acima da tensão de operação de um

detetor proporcional, chegamos à região de operação do contador Geiger-Müller. Aqui há uma avalanche de descargas, e os impulsos registrados são independentes da ionização primária, ou seja, independente do tipo e da energia da radiação. Na região de trabalho do contador Geiger-Müller não se pode distinguir entre os diversos tipos de radiação. Uma partícula ou um fóton é medido e registrado igualmente, desde que produza ionização.

O contador de cintilação baseia-se na propriedade que certas substâncias têm de transformar a energia da radiação incidente em quanta de luz. Os quanta de luz, por sua vez, ao incidirem no fotocátodo, vão liberar elétrons, que vão produzir elétrons secundários até um fator de multiplicação de 10^5 a 10^7.

O número de quanta de luz produzido no cintilador e o conseqüente número de elétrons liberados no fotocátodo depende da energia da radiação incidente. Então, é possível medir o número e também a energia das partículas. Como cintiladores são usados cristais de substâncias orgânicas e inorgânicas, soluções orgânicas líquidas e gases nobres sob pressão.

Os quanta de luz produzidos no cintilador vão ser transformados em impulsos elétricos no fotocátodo do fotomultiplicador e depois ampliados pelo multiplicador de elétrons secundários (MES). Um elétron vindo do fotocátodo será acelerado no caminho do primeiro dinodo do MES e então vai liberar outros elétrons. Através de uma série de dinodos entre si (freqüentemente

são usados 10), com uma diferença de potencial de 100 à 200 V, pode-se alcançar um fator de amplificação de 10^6.

Neste trabalho, optou-se pela contagem beta em um detetor Geiger-Müller com baixa radiação de fundo (0,2 a 0,3 cpm) e uma boa eficiência de contagem para o ítrio-90 (28%).

II.2.2 - DECAIMENTO RADIOATIVO

Freqüentemente o nuclídeo filho produzido pelo decaimento do pai não é estável, mas, também radioativo[54,56],

$$N_1 \xrightarrow{t_{1/2(1)},\ \lambda_1} N_2 \xrightarrow{t_{1/2(2)},\ \lambda_2} N_3$$

tal que na determinação do número de átomos filhos N_2, formados pelo decaimento do pai ($N_1 \longrightarrow N_2$) deve ser considerado:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = \frac{\partial N_1}{\partial t} - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (II.1),$$

onde,

N_2 = número de átomos do nuclídeo filho;

N_1 = número de átomos do nuclídeo pai;

λ = constante de desintegração ($\lambda = 0{,}693/t_{1/2}$), onde 1 corresponde ao pai e 2 ao filho;

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do radionuclídeo correspondente.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

De acordo com a lei exponencial do decaimento radioativo,

$$N_1 = N_1^0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \qquad (II.2),$$

onde,

t = tempo de resfriamento da amostra.

temos,

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} + \lambda_2 N_2 - (\lambda_1 N_1^0 . e^{-\lambda_1 t}) = 0 \qquad (II.3)$$

A diferencial vai descrever a relação entre o nuclídeo pai (1) e o nuclídeo filho (2). A solução desta equação é:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1^0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 \cdot e^{-\lambda_2 t} \qquad (II.4)$$

onde N_1^0 e N_2^0 são os átomos existentes para o tempo igual a zero dos nuclídeos 1 e 2 cujas constantes de decaimento são λ_1 e λ_2 respectivamente. Tendo-se em t igual a zero uma separação quantitativa dos nuclídeos N_1 e N_2, obtém-se com N_2^0 igual a zero a seguinte relação:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_1^0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \qquad (II.5)$$

No caso de uma substância de meia-vida longa ($t_{1/2} \approx \infty$) que produz outra de meia-vida curta, tem-se que $\lambda_1 \approx 0$ e $\lambda_1 << \lambda_2$, ou seja:

$$e^{-\lambda_1 t} \approx 1 \qquad (II.6),$$

e,

$$N_1 \approx N_1^0, \qquad (II.7),$$

então,

$$N_2 \approx \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot N_1^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \qquad (II.8)$$

A Equação (II.8) pode ser escrita na forma:

$$\lambda_2 . N_2 \approx \lambda_1 . N_1^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 . t}) \qquad (II.9)$$

Sabendo-se que:

$$\lambda . N = A \qquad (II.10),$$

temos,

$$A_2 = A_1 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \qquad (II.11)$$

sendo que a atividade da substância produzida é uma função do tempo e da atividade do pai. A atividade total é dada por:

$$A_{total} = \lambda_1.N_1 + \lambda_2.N_2 \approx 2\,\lambda_1.N_1^{0} - \lambda_1.N_1^{0}.e^{-\lambda_2 t} \qquad (II.12)$$

A Equação (II.12) demonstra que a atividade da substância radioativa produzida aumenta com o tempo e que após vários períodos $\lambda_2.N_2$ se aproxima de $\lambda_1.N_1$, satisfazendo a condição do equilíbrio secular. Na Figura II.3 as curvas *a* e *b* representam gráficamente o exposto, sendo que *c* é a atividade total; como termo de comparação se inclui a curva *d* que representa a desintegração de uma amostra recém separada da fração pai[58].

Alcançado o equilíbrio, conhecido como equilíbrio secular, temos que a atividade do pai praticamente não decai quando medida durante algumas meias-vidas do filho. No equilíbrio radioativo, num dado espaço de tempo, serão produzidos tanto átomos de N_2 quanto forem os átomos decaídos, conforme a relação:

$$\lambda_1.N_1 = \lambda_2.N_2 \qquad (II.13),$$

e

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{t_{1/2(1)}}{t_{1/2(2)}} \qquad (II.14)$$

Um exemplo de equilíbrio secular é o par genético estudado neste trabalho estrôncio-90 e ítrio-90.

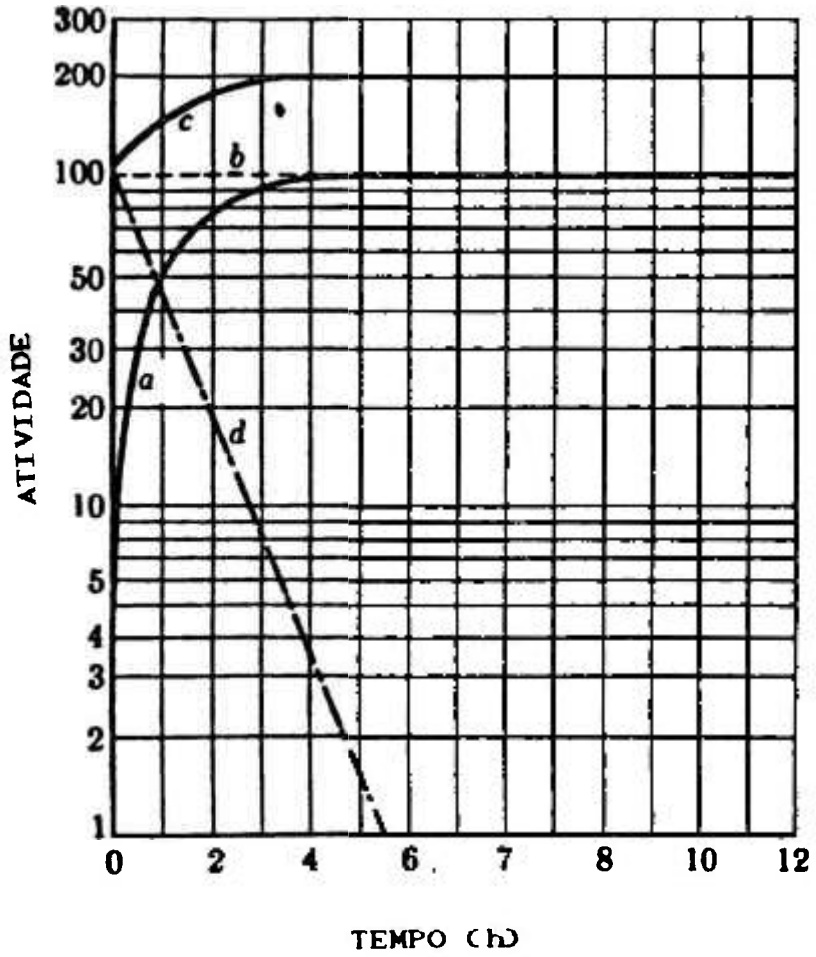


Figura II.3 - Equilíbrio Secular: (a) atividade da substância fração pai em uma fração recém purificada do filho; (b) atividade do produtor (pai) após o equilíbrio radioativo ($t_{1/2} \approx \infty$); (c) atividade total de uma fração pai inicialmente pura; (d) desintegração de uma fração do filho separada do pai, e recém analisada.

No caso das espécies estrôncio-90 e ítrio-90, λ_1 é muito menor que λ_2, e o equilíbrio radioativo pode ser representado pela Equação (II.11).

Conhecendo-se o tempo decorrido entre a separação do estrôncio-90 do ítrio-90 e o momento de contagem, por intermédio da expressão (II.11), pode-se calcular a fração de ítrio-90 que cresceu no precipitado de carbonato de estrôncio-90.

II.3 - DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ESTRÔNCIO-90

Os radioisótopos estrôncio-90 e ítrio-90 estando em equilíbrio radioativo apresentam o mesmo valor de atividade, portanto, a partir da contagem obtida para o precipitado de oxalato de ítrio-90, determina-se a atividade do estrôncio-90, desde que sejam feitas as correções indicadas na expressão (II.15)[59,60].

$$\text{Atividade Sr-90 em Bq} = \frac{\text{cpm} - \text{BG}}{60 \cdot R_{Sr} \cdot R_Y \cdot E_Y \cdot I_Y \cdot D_Y} \qquad \text{(II.15)}$$

onde,

cpm = contagem por minuto obtida para o precipitado de oxalato de ítrio-90;

... DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

BG = valor da radiação de fundo do equipamento por minuto;

R_{Sr} = rendimento de recuperação do estrôncio, determinado pela recuperação do estrôncio-85;

R_Y = rendimento de recuperação do ítrio, determinado gravimetricamente, conforme indicado no ítem III.3.2;

E_Y = eficiência média de contagem para o ítrio-90, conforme indicado no Apêndice 1;

I_Y = fator de correção para o decaimento do ítrio-90, conforme indicado no ítem II.3.1.1;

D_Y = fator de correção para o decaimento ítrio-90, conforme indicado no ítem II.3.1.2.

II.3.1 - CORREÇÃO PARA O DECAIMENTO DO ÍTRIO-90

Em relação às contagens obtidas para o precipitado de oxalato de ítrio, duas correções devem ser consideradas para o decaimento do ítrio-90.

A primeira correção (fator I_Y) refere-se ao decaimento do ítrio-90 que ocorre desde que se inicia o tempo de espera para que estrôncio-90 e ítrio-90 entrem em equilíbrio radioativo até o

momento de separação desses dois elementos.

A segunda correção (fator D_Y) refere-se ao decaimento do ítrio-90 que ocorre desde o ínicio da separação do estrôncio do ítrio até o momento da contagem do precipitado de oxalato de ítrio.

II.3.1.1 - CÁLCULO DO FATOR I_Y

Considerando a Equação (II.11), temos que:

$$A_1 = \frac{A_2}{(1 - e^{-\lambda_2 t})}, \text{ onde } I_Y = (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (II.16)$$

A atividade do ítrio-90 (A_2) deve ser dividida pelo fator I_Y sendo t o tempo decorrido desde o ínicio do tempo de espera para que o estrôncio-90 e ítrio-90 entrem em equílibrio radioativo até o momento da separação desses dois elementos.

II.3.1.2 - CÁLCULO DO FATOR D_Y

A correção para o decaimento do ítrio, após a sua separação do estrôncio é feita empregando-se a expressão:

$$A_2 = A_2^0 \cdot e^{-\lambda_2 t'}, \qquad \text{onde} \quad D_Y = e^{-\lambda_2 t'} \qquad (II.17)$$

A atividade do ítrio-90 (A_2) deve ser dividida pelo fator D_Y, sendo t' o intervalo de tempo decorrido desde o início da separação do estrôncio do ítrio, até o momento da contagem.

II.4 - DETERMINAÇÃO DA MEIA-VIDA DE UM RADIONUCLÍDEO

A comprovação da pureza de um radionuclídeo é determinada através da sua meia-vida e pela energia da radiação da partícula emitida. Uma amostra contendo, inicialmente um certo número de núcleos radioativos, após um certo período de tempo terá reduzido esse número à metade do valor original, este período é chamado de meia-vida da substância radioativa em questão[55].

Para a determinação da meia-vida é necessário se proceder a contagem do radionuclídeo para diferentes tempos decaimento. A seguir é feito um gráfico do logaritmo da contagem obtida em função do tempo de decaimento, podendo-se determinar a meia-vida por meio do coeficiente angular. A meia-vida experimental é comparada com a tabelada, comprovando assim se o radionuclídeo em questão está isento de outras impurezas radioativas presentes.

III - DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Neste capítulo são descritos os experimentos realizados com o objetivo de estabelecer métodos de análise de estrôncio-90 em diversas amostras ambientais. Inicialmente, para o estudo do comportamento do estrôncio, foram realizados testes com água desionizada, e a partir dos resultados obtidos com esta matriz, o método foi adaptado para outras matrizes, a saber: água, água do mar, peixe, filtro de ar, sedimento marinho e solo.

As condições experimentais para a análise do estrôncio-90 foram estabelecidas determinando-se o valor do rendimento de recuperação do estrôncio em cada etapa dos processos de pré-concentração, purificação e separação do estrôncio-90 do ítrio-90. Para isto, foi utilizado traçador de estrôncio-85, um emissor gama facilmente detectável em detetor de NaI(Tl) ou de Ge. O rendimento de recuperação do ítrio-90 foi determinado através do rendimento gravimétrico do oxalato de ítrio, e a pureza do ítrio-90 foi verificada por meio do seu decaimento radioativo.

III.1 - REAGENTES

- Nitrato de Estrôncio P.A.
- Carbonato de Sódio P.A.

- Cloreto de Amônio P.A.
- Água Oxigenada P.A.
- Hidróxido de Amônio P.A.
- Óxido de Magnésio P.A.
- Óxido de Cálcio P.A.
- Ácido Clorídrico Concentrado P.A.
- Ácido Nítrico Concentrado P.A.
- Ácido Sulfúrico Concentrado P.A.
- Óxido de Ítrio com 99,9 % de pureza
- Carbonato de Sódio 2 M: dissolver 248 g de carbonato de sódio monohidratado em água destilada, completando o volume até 1 L.
- Ácido Oxálico 1 M: dissolver 90 g de ácido oxálico em água destilada, completando o volume até 1 L.
- Carregador de Ferro (10 mg de Fe/mL): dissolver 46,4 g de nitrato férrico monohidratado com algumas gotas de ácido nítrico e completar o volume até 1 L com água destilada.
- Traçador Radioativo de Estrôncio-85: conforme ítem III.3.1.
- Carregador de Ítrio (10 mg de Y/mL): conforme ítem III.3.2.
- Carregador de Estrôncio (10 mg de Sr/mL): conforme ítem III.3.3.

III.2 - EQUIPAMENTOS

Além dos equipamentos de laboratórios mais usuais como balança analítica, centrífuga, chapas de aquecimento, estufa, medidor de pH, etc, também foram necessários os seguintes equipamentos:

- Espectrômetro de raios gama, constituído de um analisador monocanal "Nuclear Chicago", modelo 8753, acoplado a um detetor de cintilação de NaI(Tl), tipo poço de 5,1 por 4,4 cm;

- Espectrômetro de raios gama, constituído de um detetor de Ge hiperpuro, tipo POP-TOP da EG & ORTEC modelo GEM 20190 acoplado a uma placa ACE 4K, ligado a um microcomputador, tipo IBM-PC, e eletrônica associada.

- Contador Geiger-Müller modelo RISO GM-25-5, tipo "gas flow", de baixa radiação de fundo (< 0,3 cpm) e eficiência para o ítrio-90 de 28%.

III.3 - PREPARO DE SOLUÇÕES

III.3.1 - TRAÇADOR RADIOATIVO DE ESTRÔNCIO-85

Foram pesados 400 mg de nitrato de estrôncio em papel alumínio, e este devidamente colocado em um recipiente de alumínio próprio para irradiação. O material foi irradiado no reator do IPEN IEA-R1, sob um fluxo de nêutrons de 10^{12} $n.cm^{-2}.s^{-1}$, durante oito horas. Após um período de decaimento de oito horas, o sal foi dissolvido em água, acificado com gotas de ácido clorídrico concentrado e a seguir diluído em água, sendo o seu volume final de 25 mL.

O radioisótopo de estrôncio formado é o estrôncio-85, um emissor gama com energia de 514 KeV e meia-vida de 64 dias.

III.3.2 - CARREGADOR DE ÍTRIO (10 mg de Y/mL)

Preparou-se o carregador de ítrio, pesando 1,2 g de óxido de ítrio com 99,9% de pureza, previamente seco em estufa a 110°C por oito horas. O óxido de ítrio foi dissolvido em ácido clorídrico diluído, sendo o seu volume elevado para 100 mL.

A solução foi padronizada, precipitando-se o ítrio com oxalato. Uma alíquota de 1 mL da solução foi diluída em água, sendo aquecida por quinze minutos. A seguir, adicionou-se 3 mL de solução de ácido oxálico 1 M, mantendo a solução sob aquecimento por quinze minutos. O pH da solução foi elevado para 1,5 com adição de hidróxido de amônio concentrado, precipitando o oxalato de ítrio. Esta solução foi deixada em aquecimento por quinze minutos e a seguir em banho de gelo[59,61].

O oxalato de ítrio ($Y_2(C_2O_4)_3.9H_2O$) foi filtrado em papel Whatman 42, previamente seco sob lâmpada de raios infravermelho e pesado. O precipitado foi então seco sob lâmpada de raios infravermelho por quinze minutos, e colocado em dessecador pelo mesmo tempo, sendo posteriormente pesado. A concentração do ítrio é dada pela seguinte equação:

$$\text{mg de Y/mL} = \text{valor obtido} \times 0,2944$$

III.3.3 - CARREGADOR DE ESTRÔNCIO (10 mg de Sr/mL)

O carregador de estrôncio foi preparado, pesando-se 2,4 g de nitrato de estrôncio com 99,9% de pureza, previamente seco em estufa a 110°C por oito horas. Este foi então dissolvido com água e gotas de ácido clorídrico concentrado, sendo o seu volume elevado para 100 mL com água desionizada.

III.3.4 - PADRÕES DE MAGNÉSIO E CÁLCIO

Os padrões de cálcio e magnésio utilizados na determinação destes elementos em ossos e músculos de peixe, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental[62], foram preparados como descrito a seguir.

Para o padrão de magnésio pipetou-se 100 μl de uma solução de nitrato de magnésio contendo 7,92 mg de Mg/mL em papel de filtro Whatman 42. A seguir este foi seco sob lâmpada de raios infravermelho, e colocado em envelope de polietileno próprio para a irradiação.

Para o padrão de cálcio pesou-se 56 mg de óxido de cálcio em envelope de polietileno próprio para irradiação.

III.4 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE ESTRÔNCIO-90 NA MATRIZ ÁGUA

Foram feitos ensaios preliminares para verificar as condições de pré-concentração do estrôncio e a separação deste dos interferentes com hidróxido férrico.

III.4.1 - ETAPA DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO ESTRÔNCIO-90

Para este estudo foram realizados experimentos levando-se em conta três fatores: volume de solução utilizada, quantidade de carregador e quantidade de agente precipitante. Esses fatores devem ser otimizados para se obter uma precipitação quantitativa do estrôncio. Os agentes precipitantes utilizados para a pré-concentração do estrôncio foram o carbonato de amônio e o ácido oxálico, sendo que as quantidades destes foram baseadas no Technical Reports Series nº 118[63].

O volume de água utilizado inicialmente, foi de 2,5 litros. Para a utilização do carbonato de amônio como agente precipitante, a 2,5 litros de água foram adicionados 20 mL de ácido clorídrico concentrado, 1 mL de traçador radioativo de estrôncio-85 e 1,2 g de carregador de estrôncio (nitrato de estrôncio). O pH da solução foi elevado a oito, com hidróxido de amônio concentrado, sendo adicionados 5 g de carbonato de amônio por litro de água, precipitando assim o carbonato de estrôncio.

Os resultados de recuperação de estrôncio obtidos neste experimento mostraram-se inferiores a 90%, sendo necessária uma quantidade maior de agente precipitante.

Portanto, novos experimentos foram realizados, aumentando-se a quantidade de carbonato de amônio de 5 g para 6 g e 10 g por litro de água, e variando-se o volume de solução até 50 litros. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela III.1.

Os resultados apresentados na Tabela III.1 mostram que o carbonato de amônio apresenta uma recuperação de estrôncio quantitativa até um volume de 50 litros, com uma massa igual a 6 g/L de agente precipitante.

Com a utilização do ácido oxálico como agente precipitante, em 2,5 L de água foram adicionados 20 mL de ácido clorídrico concentrado, 1,2 g de nitrato de estrôncio e 1 mL de traçador radioativo de estrôncio-85. O pH da solução foi elevado a cinco com hidróxido de amônio concentrado, sendo adicionados 6 g de ácido oxálico por litro água, precipitando assim o oxalato de estrôncio.

Outros experimentos foram realizados variando-se o volume da solução de 2,5 até 50 litros, fazendo-se um ajuste da quantidade de carregador de estrôncio e agente precipitante de modo a se obter uma precipitação quantitativa do estrôncio. Os valores obtidos estão apresentados na Tabelas III.2.

Tabela III.1 - Rendimentos de recuperação de estrôncio utilizando carbonato de amônio, para diferentes volumes de solução e massa de carregador.

VOLUME (L)	2,5		10		25	50
CONC. DE Sr (mg/L)	200	400	50	100	40	40
MASSA DE Sr TOTAL (g)	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0	2,0
CONC. $(NH_4)_2CO_3$ (g/L)	10	6	10	6	6	6
RECUP. DO $SrCO_3$ (%)	98	100	95	100	99	99

Tabela III.2 - Rendimentos de recuperação de estrôncio utilizando ácido oxálico, para diferentes volumes de solução e massa de carregador.

VOLUME (L)	2,5	10	25	50	50
CONC. DE Sr (mg/L)	200	100	40	50	50
MASSA DE Sr TOTAL (g)	0,5	1,0	1,0	2,5	2,5
CONC. $H_2C_2O_4$ (g/L)	6	6	6	6	8
RECUP. DO SrC_2O_4 (%)	96	93	99	87	89

Os dados da Tabela III.2 indicam que o ácido oxálico apresenta uma recuperação quantitativa de estrôncio até um volume de 25 litros, utilizando 6 g/L de agente precipitante. Para um volume maior, como 50 litros podemos observar que haveria necessidade de se utilizar quantidades maiores de ácido oxálico e carregador de estrôncio.

Para um melhor entendimento das quantidades de reagentes utilizadas nos experimentos e que estão indicadas nas Tabelas III.1 e III.2, deve-se ressaltar que se procurou obter uma melhor recuperação de estrôncio utilizando uma menor quantidade de carregador de estrôncio e agente precipitante. Deve-se ressaltar que não se poderia em 50 litros adotar-se a mesma massa de carregador de estrôncio empregada em 2,5 litros (200 mg/L), porque a quantidade final de estrôncio seria muito alta, dificultando a etapa de purificação do ítrio, quando da separação do estrôncio.

III.4.2 - ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO ESTRÔNCIO

Esta etapa consiste na purificação do estrôncio em relação às impurezas sólidas, terras raras e ítrio, com a utilização do hidróxico férrico. O precipitado de oxalato de estrôncio requer antes desta etapa uma calcinação à 450^{o}C, por oito horas, para a sua conversão a carbonato.

O carbonato de estrôncio foi dissolvido com solução de

ácido clorídrico 20%, a quente, a seguir foi adicionado 1 mL de carregador de ferro (10 mg de Fe/mL), sob aquecimento por quinze minutos, nesta etapa o volume da solução analisada foi sempre inferior a 2 litros. O pH da solução foi elevado a oito com hidróxido de amônio concentrado, precipitando o hidróxido férrico. Os resultados obtidos da retenção de estrôncio no hidróxido férrico mostraram-se inferiores a 2%.

O hidróxido férrico adsorve as impurezas, sem no entanto ocasionar um arraste de estrôncio.

III.4.3 - ESPERA DO EQUILIBRIO RADIOATIVO ENTRE ESTRÔNCIO-90 E ÍTRIO-90

Após a purificação do estrôncio este deve ser estocado no mínimo por 14 dias para que entre em equilíbrio radioativo. Por condições de segurança, optou-se por estocar o estrôncio no estado sólido, sob a forma de carbonato.

Ao sobrenadante resultante da purificação do estrôncio com hidróxido férrico foram adicionados 2,0 g de carbonato de sódio por grama de estrôncio, a quente, precipitando o carbonato de estrôncio. Esta solução foi agitada por duas horas, deixando-se em decantação à noite.

O carbonato de estrôncio foi filtrado e contado em um

detetor de NaI(Tl). A média de recuperação de estrôncio-90 nesta etapa foi superior a 95%, podendo o estrôncio ser armazenado de forma segura.

III.5 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANALISE DE ESTRÔNCIO-90 NA MATRIZ ÁGUA DO MAR

A partir dos resultados obtidos nos estudos realizados com água desionizada, iniciou-se o estudo da análise do estrôncio em amostras de água do mar.

Foram realizados vários testes, objetivando uma recuperação quantitativa do estrôncio, com uma eliminação total de seus interferentes. A seguir são apresentados os testes realizados, seus resultados e o esquema de separação proposto para a determinação de estrôncio-90 em amostras de água do mar.

As amostras de água do mar foram coletadas ao longo do litoral brasileiro, pela COPESP (Coordenadoria para Projetos Especiais) ou pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. As coletas foram realizadas à superfície da água, com 0,5 m de profundidade e a 1 Km da costa, no mês de março de 1993.

III.5.1 - ESTUDO DA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO ESTRÔNCIO-90

Inicialmente o estrôncio presente na água do mar foi precipitado com carbonato de amônio como descrito no ítem III.4.1. Porém, ao elevar-se o pH da solução a oito, ocorreu a formação do precipitado de hidróxido de magnésio, que reteve grandes quantidades de estrôncio, ocasionando a perda de 25% deste elemento, sendo que a recuperação do estrôncio nesta etapa mostrou-se inferior a 40%.

Ao utilizar o outro agente precipitante, o ácido oxálico, e ao se efetuar a precipitação do estrôncio como oxalato em pH 5, precipitaram o oxalato de magnésio, cálcio e estrôncio, havendo a formação de uma grande quantidade de precipitado (cerca de 20 L de precipitado para 50 L de amostra analisada). O grande volume de precipitado gerado inviabiliza a etapa posterior do trabalho, que seria a calcinação do precipitado.

Esses testes preliminares mostraram a necessidade de desenvolver um método em que a precipitação do magnésio e cálcio fossem inibidas ou mesmo eliminadas.

III.5.2 - ELIMINAÇÃO DO INTERFERENTE MAGNÉSIO COM O USO DO HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

Foi verificada a possibilidade de eliminar a interferência do magnésio com hidróxido, ficando o estrôncio no sobrenadante, para a seguir precipitar o estrôncio com carbonato.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Nesta etapa foram realizados estudos com 10 litros de água do mar. As amostras foram acidificadas até pH igual a 1 e a seguir foram adicionados 2,4 g de nitrato de estrôncio e 1 mL de traçador radioativo de estrôncio-85. Foi feita a precipitação do hidróxido de magnésio em pH igual a oito, com a adição do hidróxido de amônio concentrado. Após a decantação e filtração do hidróxido de magnésio verificou-se uma perda de estrôncio neste precipitado superior a 20%.

Apesar de poder-se recuperar parcialmente o estrôncio retido no precipitado de hidróxido de magnésio, através da dissolução deste e reprecipitação do estrôncio na forma de sulfato. A etapa posterior de pré-concentração com carbonato mostrou uma recuperação do estrôncio inferior a 50%. Esta baixa recuperação pode ser devida a uma dissociação parcial do $(NH_4)_2CO_3$ com a formação de íons HCO_3^- solúveis em água, assim sendo os íons CO_3^{2-} estariam em quantidade não suficiente para uma precipitação quantitativa do estrôncio.

Em vista dos resultados insatisfatórios foi feito um estudo para eliminar a interferência do magnésio com a adição de cloreto de amônio na solução, que impediria a precipitação do magnésio como carbonato. Fez-se também a substituição do agente precipitante carbonato de amônio, pelo carbonato de sódio.

III.5.3 - INIBIÇÃO DO MAGNÉSIO COM O USO DO CLORETO DE AMÔNIO

Nesta etapa foram realizados estudos utilizando de 2,5 a 50 litros de água do mar, sendo o agente inibidor do magnésio o cloreto de amônio. Neste método a solução não foi acidificada, mantendo-se o pH da água do mar.

À amostra de água (2,5 L) contendo 1,2 g de nitrato de estrôncio e traçador radioativo de estrôncio-85 foram adicionados 10 g de cloreto de amônio por litro de solução.

A seguir, foram adicionados a solução 17,5 g de carbonato de sódio por litro de solução, precipitando o carbonato de estrôncio, cálcio e pequena quantidade de magnésio. Esta solução foi agitada por duas horas, deixando-se em decantação por dois dias.

O sobrenadante contendo o magnésio foi retirado por sucção e descartado, o precipitado de estrôncio foi acondicionado em um recipiente próprio para contagem gama e foram feitas as medidas da radiação gama, sendo que a recuperação do estrôncio foi quantitativa, da ordem de 100%.

Com os bons resultados obtidos para 2,5 litros, o método foi aplicado para 10 litros de água do mar, recuperando-se 80% do estrôncio. Em 50 litros, obteve-se valores de recuperação de estrôncio na faixa de 65 à 75%. Esta recuperação não é

quantitativa devido ao fato de que o carbonato de estrôncio possui solubilidade da ordem de 0,011 g/L. Considerando que estamos trabalhando com volumes de solução de cerca de 50 litros, e com uma massa de carregador de estrôncio em torno de 2,0 g, é inevitável que ocorra a solubilização de parte do precipitado com conseqüente perda do estrôncio.

Este método mostrou-se ser o mais indicado para a pré-concentração do estrôncio. A Tabela III.3 apresenta um resumo dos métodos aqui aplicados e seus resultados.

III.5.4 - ELIMINAÇÃO DO CÁLCIO

A eliminação do interferente cálcio, pode ser feita de duas formas, através da precipitação do nitrato de estrôncio, com o uso do ácido nítrico fumegante ou utilizando o ácido sulfúrico e precipitando o sulfato de estrôncio. Neste trabalho a opção feita foi pela precipitação do estrôncio com ácido sulfúrico.

O precipitado de carbonato de estrôncio do ítem III.5.3 foi dissolvido com ácido nítrico concentrado, sendo que nesta etapa foi necessário que o volume final da solução fosse inferior a 4 litros, devido a solubilidade do sulfato de estrôncio, que neste ponto é crítica. Quando este volume é superior a 4 litros deve-se proceder à evaporação da amostra.

Tabela III.3 - Resultados obtidos nos ensaios realizados para pré-concentração do estrôncio em água do mar.

AGENTE PRECIPITANTE	RESULTADOS
CARBONATO DE AMÔNIO	Interferência: precipitação do Ca e Mg (Recuperação do Sr = 25%)
ÁCIDO OXÁLICO	Interferência: precipitação do Ca e Mg e uma grande quantidade de oxalato a ser calcinada
NH_4OH	Incompleta eliminação do Mg e retenção de 20% do estrôncio no $Mg(OH)_2$, recuperação do estrôncio menor que 50%
Na_2CO_3 + NH_4Cl	Eliminação do interferente Mg, obtendo uma recuperação de estrôncio da ordem de 65 à 75%, permanecendo o Mg na solução

À solução contendo o estrôncio foi adicionado ácido sulfúrico a 10% do volume desta, precipitando assim o sulfato de estrôncio e pequenas quantidades de cálcio e magnésio.

O sobrenadante contendo o cálcio e magnésio foi retirado por sucção e descartado. O sulfato de estrôncio foi filtrado, a seguir colocado em um béquer e foram adicionados cerca de 60 g de carbonato de sódio, em aquecimento, obtendo-se então o carbonato de estrôncio. A quantidade de carbonato de sódio utilizada está diretamente relacionada a quantidade de água do mar analisada inicialmente, sendo que nesta fase a proporção é de 1,2 g de Na_2CO_3 para cada litro de água do mar analisada.

III.5.5 - PURIFICAÇÃO DO ESTRÔNCIO COM HIDRÓXIDO FÉRRICO

O carbonato de estrôncio do ítem III.5.4 foi dissolvido com ácido nítrico concentrado e purificado conforme o ítem III.4.2. Os resultados obtidos de retenção do estrôncio no hidróxido férrico mostraram-se inferiores a 15%.

A porcentagem de retenção de estrôncio no hidróxido férrico foi superior ao obtido na etapa de purificação do estrôncio na água (ítem III.4.2), possivelmente porque parte do magnésio que não foi eliminado pelo uso do cloreto de amônio precipitou juntamente com o hidróxido férrico, arrastando assim um pouco do estrôncio.

A maior parte do estrôncio presente no sobrenadante do hidróxido férrico foi recuperado na forma de carbonato, adicionando-se 1 g de Na_2CO_3 por litro de água do mar analisada inicialmente. O carbonato de estrôncio foi estocado por catorze dias para que estrôncio-90 e ítrio-90 entrassem em equilíbrio radioativo.

III.5.6 - SEPARAÇÃO DO ESTRÔNCIO-90 DO ÍTRIO-90

A separação do estrôncio-90 do ítrio-90 foi feita em várias etapas. Inicialmente dissolveu-se o carbonato de estrôncio com ácido nítrico concentrado e adicionou-se 1 mL de carregador de ítrio (10,4 mg de Y/mL), mantendo a solução em aquecimento por quinze minutos. A seguir o ítrio foi precipitado na forma de hidróxido, com a adição de hidróxido de amônio concentrado até pH igual a oito, sendo anotados a hora e o dia da separação para posterior correção do decaimento radioativo.

O hidróxido de ítrio foi filtrado em papel de filtro Whatman 42, dissolvido com ácido clorídrico concentrado e colocado em aquecimento. Nesta etapa, foi adicionado 1 mL de carregador de retenção de estrôncio (9,5 mg de Sr/mL) para purificação do ítrio.

O ítrio foi novamente precipitado na forma de hidróxido, repetindo-se todo o procedimento descrito anteriormente por três

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

vezes, sendo feita uma quarta lavagem do precipitado, sem a adição do carregador de estrôncio.

Finalmente o hidróxido de ítrio foi dissolvido com ácido clorídrico concentrado, e adicionou-se 3 mL de ácido oxálico 1 M, em aquecimento, o pH da solução foi elevado a 1,5, precipitando o oxalato de ítrio. Este foi colocado em aquecimento por quinze minutos e posteriormente em banho de gelo.

O oxalato de ítrio foi filtrado, seco sob lâmpada de raios infravermelho, colocado em dessecador e posteriormente pesado, obtendo-se o rendimento gravimétrico do ítrio. A recuperação do ítrio mostrou-se superior a 90%.

O oxalato de ítrio foi então colocado em um suporte próprio para contagem beta e contado em um detetor Geiger-Müller. A atividade do estrôncio-90 na amostra foi determinada como descrito no ítem II.3.

A Figura 2.1 (Apêndice 2) apresenta o esquema completo de determinação do estrôncio-90 em amostras de água do mar.

III.6 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE ESTRÔNCIO-90 NA MATRIZ PEIXE

III.6.1 - ETAPA DE OBTENÇÃO DE CINZAS DE PEIXE

As amostras de peixe, adquiridas em mercados locais no período de agosto a setembro de 1991, pesando aproximadamente de 1 a 2 Kg foram inicialmentes limpas, sendo retiradas escamas, vísceras e a cabeça. Foram então colocadas em estufa a 110°C por uma semana para secagem e posterior calcinação a 450°C por 24 horas, até obtenção das cinzas. A estufa e mufla estavam instaladas em uma capela com sistema especial de exaustão, onde havia um incinerador, para eliminação dos gases proveniente da secagem e queima das amostras processadas.

A parte óssea foi separada da parte muscular com o auxílio de peneiras e triturada em almofariz de ágata.

III.6.2 - DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO E MAGNÉSIO EM OSSOS E DE PEIXE POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL

A determinação de cálcio e magnésio em ossos de peixe faz-se necessário devido a grande quantidade destes elementos presentes, que interferem diretamente na determinação do estrôncio. Sendo assim, foi utilizada a análise por ativação com nêutrons instrumental[62] para a determinação desses elementos devido a

facilidade, rapidez e precisão com que as respostas são obtidas, sem necessidade de uma grande quantidade de amostra.

III.6.2.1 - PROCEDIMENTO DE ANALISE PARA O CÁLCIO E MAGNÉSIO

A determinação da quantidade de cálcio e magnésio presente nos ossos de peixes foi realizada conforme mostrado a seguir.

Foram pesados 100 mg de cinzas de ossos de peixe e colocados em envelopes de polietileno próprios para irradiação. Os padrões de magnésio e cálcio foram preparados conforme descrito no item III.3.4. As amostras e os padrões foram colocados em um mesmo recipiente de irradiação ("coelho") e irradiados simultaneamente por dois minutos, no reator nuclear do IPEN, IEA-R1 através de uma estação pneumática, sob um fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente 10^{12} $n.cm^{-2}.s^{-1}$.

As amostras e os padrões depois de irradiados foram contados em um detetor de Ge hiperpuro, o processamento dos espectros de raios gama foi feito por programas de computação utilizados para este fim na Supervisão de Radioquímica, sendo os radioisótopos de interesse identificados pela meia-vida e energia dos seus raios gama correspondentes.

Os resultados obtidos da concentração de cálcio e

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

magnésio em ossos de peixe estão apresentados na Tabela III.4. A partir destes valores, a atividade do estrôncio-90 pode ser calculada em razão da quantidade de cálcio presente na amostra.

III.6.3 - PROCEDIMENTO DE ANÁLISE DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS DE PEIXE

Às cinzas, cerca de 20 a 50 g, foram adicionados 100 ml de HNO_3 8 M, gotas de H_2O_2, carregador de estrôncio (20 mg de Sr/g de amostra) e 1 mL de traçador radioativo de estrôncio-85 procedendo-se então à lixiviação da amostra durante 16 horas. O resíduo foi filtrado e a retenção de estrôncio neste mostrou-se inferior a 0,05%.

O sobrenadante contendo o estrôncio foi levado quase à secura, retomando-se com água, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado a 10% do volume da solução, precipitando o sulfato de estrôncio e pequena quantidade de cálcio e magnésio.

O sulfato de estrôncio foi filtrado, convertido a carbonato com a adição de 1 g de carbonato de sódio por grama de cinzas, a quente, precipitando o carbonato de estrôncio.

O carbonato de estrôncio foi dissolvido com ácido nítrico concentrado, a quente, adicionando-se então 1 ml de carregador de ferro (10 mg de Fe/mL). O pH da solução foi elevado a oito com

Tabela III.4 - Concentração de cálcio e magnésio em cinzas de ossos de peixes.

PEIXE	CINZAS DE OSSOS	
	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)
TAINHA *Mugil liza*	306 ± 5	84 ± 4
PESCADA *Cysnoscium sp*	282 ± 4	151 ± 5
TAINHA *Mugil liza*	341 ± 5	107 ± 4
VERMELHO *Scomberomorus bras.*	305 ± 5	69 ± 3

adição de hidróxido de amônio concentrado formando-se o hidróxido de ferro e de magnésio. Nesta etapa anotou-se o dia e a hora da separação para posterior correção do decaimento radioativo.

O precipitado de hidróxido férrico foi filtrado, sendo a retenção de estrôncio inferior a 15%. A precipitação do hidróxido de magnésio pode ser a causa da retenção do estrôncio no hidróxido. Assim, como na água do mar, os interferentes mais sérios desta análise são o cálcio e magnésio. Na matriz peixe a interferência do magnésio foi eliminada apenas com o uso do ácido sulfúrico, não havendo necessidade de se empregar o cloreto de amônio.

Ao sobrenadante contendo a maior parte do estrôncio foram adicionados 2 g de carbonato de sódio por grama de cinza analisada, em aquecimento, precipitando o carbonato de estrôncio, este foi estocado por 14 dias a espera do equilíbrio radioativo.

A separação do estrôncio-90 do ítrio-90 seguiu o mesmo procedimento descrito no ítem III.5.6. Os resultados obtidos para a recuperação do estrôncio estão apresentados nas Tabelas III.5 e III.6, sendo superiores a 85%. A Figura 2.2 (Apêndice 2) apresenta o diagrama completo de determinação de estrôncio-90 em amostras de peixe.

Tabela III.5 - Rendimentos de recuperação de estrôncio, em porcentagem, em análises de ossos de peixe.

EXPERIMENTO	OSSOS
(01)	100,7 ± 0,3 (1)
(02)	99,8 ± 0,3 (1)
(03)	68,3 ± 0,3
(04)	83,3 ± 0,6
(05)	86,4 ± 0,8
(06)	90,1 ± 0,8
(07)	86,2 ± 0,9

1) AMOSTRA CONTENDO 1 g DE CINZAS DE OSSOS

Tabela III.6 - Rendimentos de recuperação de estrôncio, em porcentagem, em análises de músculos de peixe.

EXPERIMENTO	MÚSCULOS
(01)	79,3 ± 0,3
(02)	92,7 ± 0,7
(03)	92,7 ± 0,7

IV - DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Após o estabelecimento dos métodos de determinação de estrôncio-90 em amostras de água do mar e peixe, estes foram aplicados em materiais de referência para verificação da precisão e exatidão do métodos estabelecidos.

Foram utilizados os seguintes materiais de referência: filtro de ar (IAEA-083) (231 $Bq.cm^{-2}$), sedimento marinho (IAEA-367) (102 $Bq.Kg^{-1}$) e solo (Soil-6) (30,34 $Bq.Kg^{-1}$) da Agência Internacional de Energia Atômica. Também foi feita a análise de Água de Intercomparação do Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD ("EMSL-LV Cross-Check Sample") (5 $pCi.L^{-1}$).

IV.1 - ÁGUA DE INTERCOMPARAÇÃO DO IRD ("EMSL-LV Cross-Check Samples")

De 1 litro de água de intercomparação do IRD, foi retirada uma alíquota de 250 mL e esta diluída para 2 litros com ácido clorídrico 0,5 M. A solução foi dividida em duas porções e analisadas individualmente.

À amostra de água adicionou-se nitrato de estrôncio (0,2 g de Sr/L) e 1 mL de traçador radioativo de estrôncio-85. A sèguir o pH da solução foi elevado a oito com a adição de hidróxido

de amônio concentrado, adicionando-se então 6 g de carbonato de amônio, formando-se assim o carbonato de estrôncio.

O sobrenadante foi retirado por sucção e descartado, o carbonato de estrôncio foi dissolvido com ácido nítrico concentrado a quente, e purificado com o hidróxido férrico, conforme descrito no ítem III.4.2. Neste momento foi anotado o dia e hora da separação para posterior correção do decaimento radioativo. A retenção de estrôncio no hidróxido férrico mostrou-se inferior a 5%.

Ao sobrenadante contendo o estrôncio foram adicionados 2 g de carbonato de sódio, a quente, precipitando o carbonato de estrôncio, sendo que o rendimento de recuperação de estrôncio mostrou-se superior a 85%.

O carbonato de estrôncio foi estocado por 14 dias e a separação do estrôncio-90 do ítrio-90 foi feita conforme o ítem III.5.6, onde os rendimentos de recuperação do ítrio mostraram-se superiores a 80%.

O oxalato de ítrio foi colocado em suporte próprio para contagem beta, sendo contado por 60 minutos. A atividade do estrôncio-90 na amostra foi calculada como descrito no ítem II.3. A Tabela IV.1 apresenta os resultados obtidos em quatro análises realizadas. Pelos resultados obtidos pode-se comprovar a exatidão do nosso método de análise. A precisão do método também é bastante

Tabela IV.1 - Resultados obtidos em quatro análises de Água de Intercomparação do IRD.

ÁGUA EMSL-LV	REC. DO Sr (%)	REC. DO Y (%)	$pCi.L^{-1}$	$mBq.L^{-1}$
(1)	100,5 ± 0,4	88 ± 5	4,9 ± 1,7	181 ± 64
(2)	94,9 ± 0,4	67 ± 4	3,2 ± 1,4	117 ± 53
(3)	100,5 ± 0,4	79 ± 5	5,6 ± 2,0	204 ± 64
(4)	94,9 ± 0,4	84 ± 5	3,4 ± 1,4	127 ± 53
VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO	98 ± 3	80 ± 9	4,3 ± 1,2	157 ± 42
VALOR DE REFERÊNCIA (Data de referência: 11/01/1991)			5 ± 5	185 ± 185

satisfatória, considerando o baixo nível de radioatividade envolvido. A pureza radioativa do ítrio-90 foi comprovada acompanhando o decaimento radioativo, conforme mostra a Figura 3.1 (Apêndice 3). Os valores de meia-vida obtidos nos experimentos, de (58 ± 9) horas a (72 ± 9) horas, estão concordantes com o valor tabelado, que é de 64,1 horas.

IV.2 - FILTRO DE AR (IAEA-083)

À amostra de filtro de ar foram adicionados nitrato de estrôncio (20 mg de Sr), 1 mL de traçador radioativo de estrôncio-85 e 20 mL de ácido nítrico 8 M, procedendo-se à lixiviação da amostra por 16 horas.

O resíduo foi filtrado por gravidade, e a perda de estrôncio no resíduo mostrou-se inferior a 1%.

O sobrenadante contendo o estrôncio foi levado quase à secura, e retomado com água, adicionando-se assim ácido sulfúrico concentrado a 10% do volume da solução, precipitando o sulfato de estrôncio.

O sulfato de estrôncio foi filtrado, fazendo-se sua conversão para carbonato, com a adição de 1 g de carbonato de sódio, sob aquecimento, precipitando o carbonato de estrôncio.

O sobrenadante foi retirado por sucção e descartado, o precipitado de carbonato de estrôncio foi dissolvido com ácido nítrico concentrado, e a seguir procedeu-se a precipitação do hidróxido férrico, conforme descrito no ítem III.4.2. Neste momento foi anotado o dia e a hora da separação para posterior correção do decaimento radioativo. A retenção de estrôncio no hidróxido férrico mostrou-se inferior a 10%.

Ao sobrenadante contendo o estrôncio foram adicionados 2 g de carbonato de sódio, a quente, precipitando o carbonato de estrôncio.

O carbonato de estrôncio foi estocado por 14 dias e a separação do estrôncio-90 do ítrio-90 foi efetuada conforme o ítem III.5.6. O oxalato de ítrio foi colocado em suporte próprio para contagem beta, sendo contado por 10 minutos. Por meio dos cálculos descritos no ítem II.3, foi determinada a atividade do estrôncio-90 na amostra. A Tabela IV.2 apresenta os resultados obtidos em três análises realizadas. Os rendimentos de recuperação do estrôncio e do ítrio mostraram-se superiores a 90%.

Os valores obtidos para o estrôncio-90 foram concordantes com o valor certificado. Além da boa exatidão, os resultados foram obtidos com uma precisão de 8%. A Figura 3.2 (Apêndice 3) apresenta os gráficos do decaimento radioativo do ítrio-90, onde podemos observar a pureza do precipitado de ítrio-90, com uma meia-vida experimental de (63 ± 3) horas a (65 ± 2) horas

Tabela IV.2 - Resultados obtidos em três análises de Filtro de Ar IAEA-083.

FILTRO DE AR IAEA-083	REC. DO Sr (%)	REC. DO Y (%)	ATIVIDADE OBTIDA (Bq/filtro)
(1)	90,0 ± 0,4	85 ± 5	247 ± 38
(2)	96,9 ± 0,6	99 ± 6	219 ± 34
(3)	96 ± 1	91 ± 5	213 ± 32
VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO	94 ± 4	92 ± 7	226 ± 18
VALOR CERTIFICADO (Data de referência: 01/01/1986)			231 (222 - 241)

concordante com a meia-vida tabelada.

IV.3 - SEDIMENTO MARINHO (IAEA-367) E SOLO (Soil-6)

As amostras de sedimento marinho (IAEA-367) e solo (Soil-6), foram inicialmente colocadas em estufa a 110^{o}C por oito horas para secagem, sendo posteriormente pesadas. A quantidade média analisada de amostra foi de 3 g para o sedimento marinho e de 12 g para o solo.

A estas amostras foram adicionados nitrato de estrôncio (20 mg de Sr/g de amostra) e 1 mL de traçador radioativo de estrôncio-85. A lixiviação ácida foi feita com 20 e 100 mL de ácido nítrico 8 M para o sedimento marinho e solo respectivamente, por 16 horas.

O resíduo foi filtrado por gravidade, sendo que a perda de estrôncio no resíduo em ambas as análises mostraram-se inferiores a 2%.

O sobrenadante contendo o estrôncio foi levado quase a secura, sendo retomado com água, a seguir foi adicionado ácido sulfúrico a 10% do volume da solução, precipitando o sulfato de estrôncio.

O sulfato de estrôncio foi filtrado, sendo convertido a

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

carbonato com a adição de 1 g de carbonato de sódio por grama de sedimento marinho ou solo, sob aquecimento.

O sobrenadante foi retirado por sucção e descartado, o precipitado de carbonato de estrôncio foi dissolvido com ácido nítrico concentrado, e purificado com hidróxido férrico, conforme descrito no ítem III.4.2. Neste momento foi anotado o dia e a hora da separação para posterior correção do decaimento radioativo. A retenção de estrôncio no hidróxido férrico mostrou-se inferior a 15%.

Ao sobrenadante contendo o estrôncio foram adicionados 2 g de carbonato de sódio por grama de amostra analisada, em aquecimento, precipitando o carbonato de estrôncio.

O carbonato de estrôncio foi estocado por 14 dias, a seguir foi feita a separação do estrôncio-90 do ítrio-90 conforme o ítem III.5.6. O oxalato de ítrio foi colocado em suporte próprio para contagem beta, sendo contado por 60 minutos. Por meio das relações descritas no ítem II.3, foi determinada a atividade do estrôncio-90 na amostra. As Tabelas IV.3 e IV.4 apresentam os resultados obtidos nas análises realizadas. Os rendimentos de recuperação do estrôncio, mostraram-se superiores a 85% para o sedimento marinho e 75% para o solo, sendo, para o ítrio, superiores a 95% nas amostras analisadas.

Tabela IV.3 - Resultados obtidos na análise de Sedimento Marinho IAEA-367.

SEDIMENTO MAR. IAEA-367	REC. DO Sr (%)	REC. DO Y (%)	ATIV. OBTIDA ($Bq.Kg^{-1}$)
(1)	85,3 ± 0,5	100 ± 6	100 ± 24
(2)	92,9 ± 0,7	100 ± 6	135 ± 29
VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO	89 ± 5	100	118 ± 25
VALOR CERTIFICADO (Data de referência: 01/01/1990)			102 (62 - 129)

Tabela IV.4 - Resultados obtidos na análise de Solo (Soil-6).

SOLO SOIL-6	REC. DO Sr (%)	REC. DO Y (%)	ATIV. OBTIDA ($Bq.Kg^{-1}$)
(1)	73,1 ± 0,4	97 ± 6	50 ± 11
(2)	81,1 ± 0,3	100 ± 7	41 ± 9
VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO	77 ± 6	99 ± 2	46 ± 6
VALOR CERTIFICADO (Data de referência: 30/01/1983)			30,34 (24,2-31,67)

No sedimento marinho, o valor de estrôncio-90 é bastante exato e apresenta uma precisão de 21%. Para a amostra de solo tem-se resultados com a mesma precisão, também para essa matriz pode-se podendo-se considerar o resultado obtido concordante com o valor certificado. As Figuras 3.3 e 3.4 (Apêndice 3) apresentam os gráficos do decaimento radioativo do ítrio-90, onde os resultados obtidos para a meia-vida experimental foram de (61 ± 7) horas e (62 ± 10) horas para amostras de sedimento e de (64 ± 8) e (69 ± 9) horas para amostras de solo, mostrando assim a pureza do ítrio-90 através da sua meia-vida.

IV.4 - BRANCO

A necessidade de se fazer um branco está em que os reagentes podem eventualmente conter uma quantidade muito pequena mas significativa, de estrôncio-90, interferindo nos resultados obtidos. Outro fator é a utilização do traçador de estrôncio-85, que interfere na contagem do ítrio-90, quando não se faz purificações adequadas. O estrôncio-85 apresenta um raio gama muito energético que é detectado pelo contador Geiger-Müller, somando-se as contagens obtidas para o ítrio.

O branco foi feito em paralelo e continha a mesma quantidade de reagentes da amostra real. O resultado obtido para o ítrio-90 foi subtraído do valor da amostra, obtendo-se então a atividade correta do ítrio-90.

As análises de materiais de referência mostradas neste capítulo, assim como as análises de amostras ambientais como água do mar e peixes, foram efetuadas em paralelo com o branco. Nos resultados apresentados, já foram descontados os respectivos valores para o branco.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

V - DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Após o estabelecimento de metodologias de análise de estrôncio-90 em diversas matrizes, e a aplicação em materiais de referência, foram feitas determinações de estrôncio-90 em amostras de água do mar da região de Santos, e em peixes provenientes das seguintes regiões: Belém, Recife, Itacuruçá e Paranaguá.

A seguir são apresentados a forma de coleta utilizada e os resultados obtidos nas análises realizadas.

V.1 - COLETA DAS AMOSTRAS AMBIENTAIS (ÁGUA DO MAR E PEIXES)

A água do mar foi coletada pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, em março de 1993, no litoral de Santos (latitude $23^{\circ}58'437$ S e longitude $45^{\circ}06'536$ W). Foram coletados 300 L de água do mar da superfície (até 50 cm de profundidade), sendo esta armazenada em galões de polietileno de 20 litros de capacidade.

Os peixes foram comprados pela COPESP em mercados locais, no período de agosto a setembro de 1991, sendo adquiridas as espécies de grande consumo pela população da região. Foram analisados cerca de 1,5 Kg das seguintes espécies: tainha (*Mugil*

liza) provenientes de Belém e Itacuruçá, serra (*Scomberomorus brasiliensis*) de Recife e pescada (*Cynoscium sp.*) de Paranaguá.

V.2 - ANÁLISE E DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM ÁGUA DO MAR E PEIXES

Foram feitas três análises na amostra de água do mar, cada uma contendo 100 L de água, conforme metodologia de análise apresentada na Figura 2.1 (Apêndice 2). Os resultados estão apresentados na Tabela V.1.

Os valores de recuperação para o estrôncio e para o ítrio, foram em média de 63% e 100% respectivamente, a atividade do estrôncio-90 determinada foi de (1,6 ± 0,3) $Bq.m^{-3}$. A Figura 3.5 (Apêndice 3) apresenta o gráfico do decaimento radioativo do ítrio-90, tendo sido obtido um valor de meia-vida para o ítrio-90 de (65 ± 6) horas, que é concordante com o valor teórico.

As amostras de peixe foram analisadas conforme metodologia de análise apresentada na Figura 2.2 (Apêndice 2). Os teores de estrôncio-90 encontrados nas amostras de ossos e músculos de peixe estão apresentados nas Tabelas V.2 e V.3 respectivamente. Os resultados obtidos da recuperação do estrôncio em amostras de ossos e músculos foram da ordem de 83% e 92%, respectivamente. A recuperação do ítrio nessas matrizes foi superior a 86% e 68% respectivamente.

Tabela V.1 - Resultados obtidos em três análises de Água do Mar da Região de Santos. (Data da coleta: março de 1993)

ANÁLISE	REC. DO Sr (%)	REC. DO Y (%)	ATIV. OBTIDA ($Bq.m^{-3}$)
(1)	69,0 ± 0,3	99 ± 6	1,3 ± 0,4
(2)	53,7 ± 0,2	100 ± 6	1,9 ± 0,5
(3)	66,4 ± 0,5	100 ± 6	1,7 ± 0,5
VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO	63 ± 8	100,0 ± 0,6	1,6 ± 0,3

Tabela V.2 - Resultados obtidos nas análises de ossos de peixe das regiões de Belém, Recife, Itacuruçá e Paranaguá. (Data da coleta: agosto e setembro de 1991)

PEIXE	REGIÃO	REC. DO Sr (%)	REC. DO Y (%)	ATIVIDADE OBTIDA	
				$mBq.g^{-1}$ *	$mBq.g^{-1}$ Ca
TAINHA	BELÉM	90,1 ± 0,8	96 ± 6	8 ± 2	3 ± 1
SERRA	RECIFE	83,1 ± 0,3	86 ± 5	42 ± 9	12 ± 3
TAINHA	ITACURUÇÁ	86,4 ± 0,8	94 ± 5	18 ± 7	5 ± 2
PESCADA	PARANAGUÁ	90,1 ± 0,8	100 ± 6	42 ± 11	11 ± 3

* cinzas dos ossos

Tabela V.3 - Resultados obtidos nas análises de músculos de peixe das regiões de Belém e Paranaguá. (Data da coleta: agosto e setembro de 1991)

PEIXE	REGIÃO	REC. DO Sr (%)	REC. DO Y (%)	ATIV. OBTIDA ($mBq.Kg^{-1}$)
TAINHA	BELÉM	92,7 ± 0,7	68 ± 4	79 ± 22
PESCADA	PARANAGUÁ	92,7 ± 0,7	99 ± 6	20 ± 7

A atividade do estrôncio-90 em ossos estiveram na faixa de 3 a 12 $mBq.g^{-1}$ de Ca e em músculos variaram de 20 a 79 $mBq.Kg^{-1}$. A Figura 3.6 (Apêndice 3), apresenta os gráficos do decaimento radioativo do ítrio-90 para a determinação da meia vida experimental, os valores obtidos foram de (67 ± 8) horas, (72 ± 8) horas e (75 ± 7) horas para amostras de ossos de peixe.

As Tabelas V.4, V.5 e V.6 apresentam os níveis de estrôncio-90 em amostras marinhas de várias regiões do mundo. Os níveis obtidos em amostras brasileiras são comparáveis com outras regiões do mundo, onde a radioatividade é devida somente ao fallout. Os locais próximos a acidentes nucleares (Mar Báltico) ou de descargas de efluentes radioativos (Cap de La Hague e Sellafield) apresentam níveis de radioatividade bastante superiores aos do litoral brasileiro.

V.3 - DETERMINAÇÃO DO LIMITE INFERIOR DE DETECÇÃO (LID)

O Limite Inferior de Detecção (LID) é definido como a menor concentração de material radioativo presente na amostra que tem um probabilidade de 95% de ser detectado, com somente 5% de probabilidade que o branco seja responsável pela medida daquele material radioativo presente.

O Limite Inferior de Detecção (LID)[74] foi calculado a partir de cada análise efetuada, onde foram feitas análises do

Tabela V.4 - Níveis de estrôncio-90 em água do mar do litoral brasileiro comparados a outras regiões do mundo.

REGIÃO	ESTRÔNCIO-90 ($Bq.m^{-3}$)
SANTOS (BRASIL)	1,6 ± 0,3
MAR DO JAPÃO (JAPÃO) [64]	2,4 - 3,7
PACÍFICO NORTE [65]	2,7 - 3,7
ATLÂNTICO NORTE [66]	1,7 - 4,8
MAR AMARELO (CHINA) [37]	10
MAR BÁLTICO (DINAMARCA) [67]	17,6
CAP LA HAGUE (FRANÇA) [68]	29
BAÍA DE BISCAIA (ESPANHA) [69]	5,1 - 12,4
BAÍA DE BÓTNIA (FINLÂNDIA) [70]	15 - 27
GOLFO DE BÓTNIA [71]	13 - 20
MAR DO NORTE (DINAMARCA) [67]	4,4 - 14,6
GROENLÂNDIA (FRANÇA) [66]	1,8 - 4,5

Tabela V.5 - Níveis de estrôncio-90 em músculos de peixes do litor brasileiro comparados a outras regiões do mundo.

ESPÉCIE	REGIÃO	ESTRÔNCIO-90 (mBq.Kg^{-1})
Mugil liza	BELÉM (BRASIL)	79 ± 22
Cysnoscium sp.	PARANAGUÁ (BRASIL)	20 ± 7
Clupea harengus [70]	BAÍA DE BÓTNIA (FINLÂNDIA)	61 - 120
Esox lucius [70]	BAÍA DE BÓTNIA (FINLÂNDIA)	17 - 45
Gadus morhua [70]	BAÍA DE BÓTNIA	5
Diversas espécies [67]	DINAMARCA	20 - 410
Clupea harengus [71]	GOLFO DE BÓTNIA	38 - 99
Esox lucius [71]	GOLFO DE BÓTNIA	29 - 61
Gadus morhua [72]	SELLAFIELD (REINO UNIDO)	230 - 320
Gadus morhua [72]	WHITEHAVEN (REINO UNIDO)	100 - 110
Diversas espécies [37]	MAR AMARELO (CHINA)	370
Diversas espécies [73]	MAR DO JAPÃO (JAPÃO)	3 - 35
Diversas espécies [72]	CAP LA HAGUE (FRANÇA)	130

Tabela V.6 - Níveis de estrôncio-90 em ossos de peixe do litor brasileiro comparados a outras regiões do mundo.

ESPÉCIE	REGIÃO	ESTRÔNCIO-90 (mBq.g^{-1} de Ca
Mugil liza	BELÉM (BRASIL)	3 ± 1
Scomberomorus bras.	RECIFE (BRASIL)	12 ± 3
Mugil liza	ITACURUÇÁ (BRASIL)	5 ± 2
Cysnoscium sp	PARANAGUÁ (BRASIL)	11 ± 3
Diversas espécies [67]	DINAMARCA	8,3 - 27
Diversas espécies [73]	MAR DO JAPÃO (JAPÃO)	2 - 100

branco em paralelo, sendo utilizado o valor de contagem obtida para o ítrio-90 no branco.

O LID foi calculado através da seguinte fórmula:

$$LID = \frac{4,66 \cdot S_b}{60 \cdot E_Y \cdot R_q \cdot X \cdot D_Y} \qquad (V.1)$$

LID = pode ser expresso em $Bq.m^{-3}$, $Bq.L^{-1}$, $Bq.Kg^{-1}$, $Bq.g^{-1}$ de Ca e $Bq.filtro^{-1}$, dependendo da unidade usada para X;

4,66 = valor tabelado que corresponde a um risco pré-selecionado de que existe um certo nível de atividade no branco, quando na realidade não existe, e de que não existe atividade presente no branco, quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

S_b = desvio padrão da contagem do branco em contagens por minuto (cpm);

R_q = rendimento químico do processo;

E_Y = eficiência de contagem para o ítrio-90, conforme descrito no ítem III.8;

X = volume ou massa da amostra analisada;

D_Y = fator de correção para o decaimento do ítrio-90, conforme

indicado no ítem II.3.1.2.

Após a obtenção do valor de contagem do ítrio-90 para o branco, a partir da equação V.1, calculou-se o valor de LID para cada matriz. A Tabela V.7 apresenta os valores de LID obtidos para cada processo radioquímico. Esses valores mostram que os métodos de análise aqui propostos apresentam um baixo limite inferior de detecção, sendo apropriados para a análise de estrôncio-90 em amostras ambientais.

Tabela V.7 - Limite inferior de detecção para cada amostra analisada.

MATRIZ	LID
ÁGUA DO MAR *	0,7 $mBq.L^{-1}$ ou 0,07 $Bq.m^{-3}$
PEIXE MÚSCULO	11,5 $mBq.Kg^{-1}$
PEIXE OSSO	2,5 $mBq.g^{-1}$ de Ca
ÁGUA DE INTERCOMPARAÇÃO **	40,3 $mBq.L^{-1}$
SEDIMENTO MARINHO	19,9 $mBq.Kg^{-1}$
SOLO	4,9 $mBq.Kg^{-1}$
FILTRO DE AR	4,8 $mBq.filtro^{-1}$

* matriz contendo 100 L de água do mar

** matriz contendo 1 L de água

VI - DISCUSSÕES E CONCLUSÃO

Neste trabalho, para a etapa de pré-concentração do estrôncio, empregou-se a técnica de precipitação, que possibilita a análise de grandes quantidades de amostra. O estrôncio foi precipitado na forma de carbonato na matriz água e, nas matrizes sólidas após a lixiviação ácida, na forma de sulfato.

As dificuldades existentes no estabelecimento de métodos de determinação de estrôncio-90 está relacionada principalmente com o baixo teor com que este radionuclídeo está presente em amostras ambientais e com os limites de detecção dos equipamentos de contagem. Com isto, grandes quantidades de amostra devem ser processadas para tornar possível a detecção do radionuclídeo.

Outro problema se deve a presença de elementos interferentes que possuem as mesmas características químicas do estrôncio, sendo constituídos principalmente pelo magnésio e cálcio. Na matriz água do mar, a concentração destes elementos está na ordem de 1,2 g/L e 0,4 g/L respectivamente, enquanto o estrôncio está com uma concentração de somente 8.10^{-3} g/L. O estrôncio-90 presente com poucos átomos radioativos encontra-se incorporado a esses elementos químicos similares.

Se estes interferentes não forem eliminados na etapa de pré-concentração do estrôncio, há formação de grande quantidade de

precipitado, impedindo a continuação da análise. Como exemplo, ao precipitar o estrôncio com carbonato em 50 litros de água do mar, há formação de uma quantidade de precipitado de carbonato de cerca de 20 litros, devido a precipitação do magnésio e cálcio.

Neste trabalho a eliminação da interferência do magnésio em amostras de água do mar foi feita através da inibição da precipitação do carbonato de magnésio, utilizando o cloreto de amônio que têm a função de manter um excesso de íons amônio, e, através do efeito do íon comum, evitar a precipitação do carbonato de magnésio, como se pode observar abaixo[75]:

$$5\ Mg^{2+} + 6\ CO_3^{2-} + 7\ H_2O \rightarrow 4\ MgCO_3.Mg(OH)_2.5H_2O\downarrow + 2\ HCO_3^-$$

Na presença de sais de amônio, nenhuma precipitação ocorre, já que o equilíbrio da reação

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$$

se desloca para a direita no sentido da formação dos íons hidrogenocarbonato (bicarbonato), e como o produto de solubilidade do precipitado (K_s do $MgCO_3$ é de 1.10^{-5}) é elevado, a concentração dos íons carbonato necessária para produzir o precipitado não será alcançada, mas como o produto de solubilidade do carbonato de estrôncio é menor (K_s do $SrCO_3$ é de $1,6.10^{-9}$), sua precipitação ocorre, podendo-se assim separar o estrôncio do magnésio.

Nas outras matrizes estudadas, como a concentração do

magnésio é proporcionalmente menor que a do estrôncio para a matriz água do mar, a interferência deste elemento pode ser eliminada com o sulfato, levando-se em conta a diferença de solubilidade do sulfato de magnésio (354 g/L) e do sulfato de estrôncio (0,11 g/L).

No presente trabalho o interferente cálcio foi eliminado devido as diferenças de solubilidade existentes entre o sulfato de estrôncio (0,11 g/L) e o sulfato de cálcio (2,0 g/L). O estrôncio é precipitado neste meio, enquanto a maior parte do cálcio permanece na solução. A grande vantagem deste método em relação ao que utiliza o ácido nítrico fumegante, é que este reagente é muito caro para um programa de monitoração, extremamente nocivo e não possibilita experimentos reprodutíveis.

O cuidado que se deve ter na etapa de separação do estrôncio do cálcio via sulfato está relacionado com a solubilidade do sulfato de estrôncio (0,11 g/L). Com o objetivo de precipitar maior quantidade de estrôncio, sem que haja solubilização do seu sulfato, deve-se trabalhar com um volume de solução menor que 4 litros. Nestas condições, há recuperação satisfatória do estrôncio (90%) e o cálcio permanece solúvel na solução. Para volumes maiores que 4 litros, é preferível que se faça evaporação da solução até esse volume, e assim garantir um bom rendimento de recuperação de estrôncio. Das matrizes analisadas, somente a água do mar apresentou este problema de volume, as demais matrizes nesta etapa têm um volume inferior a 1 litro.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

O rendimento de recuperação do estrôncio em água do mar está na ordem dos 65%, e isto se deve a solubilização do precipitado de estrôncio, que ocorre em duas etapas. Primeiramente, na etapa de pré-concentração com carbonato, a solubilização do carbonato de estrôncio é da ordem de 0,011 g/L, e quando se trabalha com volumes da ordem de 100. litros, a perda do estrôncio é significativa; posteriormente, na etapa de separação do estrôncio do cálcio, devido a solubilidade do sulfato de estrôncio.

Em outras matrizes, como ossos e músculos de peixe, sedimento marinho, solo e filtro de ar, as quantidades de interferentes e os volumes de solução nas diferentes etapas radioquímicas são menores que na matriz água, possibilitando então uma recuperação de estrôncio superior a 80%.

Os resultados obtidos para a recuperação de estrôncio para a água do mar, cerca de 65%, são concordantes com os resultados apresentados por outros autores, dentre estes Borisenko e colaboradores[32], Borcherding e Nies[35], Shipman[38], Regan e Tyler[36] que, ao analisarem o mesmo volume de água do mar, obtiveram valores de recuperação variando entre 60% a 70%. Portanto, pode-se afirmar que estes resultados são bastante satisfatórios, considerando a grande quantidade de amostra analisada (100 L) e levando em consideração o baixo teor de estrôncio-90 (poucos Bequeréis), o grande número de etapas radioquímicas envolvidas e o compromisso existente entre a quantidade de reagente necessária para uma recuperação quantitativa

do estrôncio e a solubilidade do precipitado de estrôncio em função do volume da solução analisada.

Para outras matrizes ambientais, os obtidos neste trabalho para a recuperação do estrôncio estiveram acima de 80%. Outros autores como Bojanowski e Skiba-Knapinska[40], Acar e colaboradores[41] e Bunzl e Kracke[43] analisaram quantidades menores de amostra obtendo valores entre 50% à 90%.

Neste trabalho, na etapa de separação do estrôncio do ítrio através do seu hidróxido e conversão deste a oxalato de ítrio, a recuperação deste foi superior a 80%.

Após o estabelecimento de métodos de análise, estes foram aplicados em materiais de referência fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e em amostra de intercomparação do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD).

No exercício de intercomparação realizado junto ao IRD na amostra de água, foi obtido o valor médio de (4 ± 1) $pCi.L^{-1}$, cujo valor de referência era de (5 ± 5) $pCi.L^{-1}$. Para os materiais de referência da Agência, como sedimento marinho (IAEA-367), solo (Soil-6) e filtro de ar (IAEA-083), foram obtidos os seguintes valores médios: (118 ± 18) $Bq.Kg^{-1}$, (46 ± 5) $Bq.Kg^{-1}$ e (226 ± 15) $Bq.cm^{-2}$, concordantes com os valores certificados: 102 $Bq.Kg^{-1}$, 30,34 $Bq.Kg^{-1}$ e 231 $Bq.cm^{-2}$, respectivamente. Estes resultados mostram que os valores por nós obtidos são bastante

exatos, ressaltando-se que os níveis medidos são baixos, o que reforça a eficácia da metodologia desenvolvida.

Em todas as análises efetuadas, foi verificada a pureza do ítrio-90, como mostram as Figuras 3.1 a 3.6. A meia-vida experimental foi sempre concordante com a meia-vida tabelada.

Após a verificação da exatidão destes métodos de análise, estes foram aplicados em amostras ambientais, constituídas de amostras de água do mar da região de Santos e de amostras de peixe das seguintes regiões: Belém , Recife, Itacuruçá e Paranaguá.

Os níveis de estrôncio-90, encontrados em água do mar da região de Santos, foram de (1,6 ± 0,3) $Bq.m^{-3}$ e, em ossos e músculos de peixes da costa brasileira, de 3 a 12 $mBq.g^{-1}$ de Ca e de 20 a 79 $mBq.Kg^{-1}$ respectivamente. A partir destes resultados, pode-se observar que o litoral brasileiro não está isento de radioatividade artificial e essa contaminação é resultado principalmente do fallout, cujo radionuclideo liberado através de diversas fontes radioativas de diferentes intensidades pode alcançar a estratosfera e a troposfera, sendo assim distribuído pelo globo terrestre, em algumas semanas, através de fortes correntes atmosféricas.

A comparação dos valores obtidos em amostras brasileiras com outras regiões do mundo mostram que os dados aqui apresentados

estão dentro dos valores esperados para o hemisfério sul. Deve-se ressaltar que não se tem na literatura um grande número de publicações acerca dos níveis de estrôncio-90, porque são poucos os analistas e os laboratórios no mundo capacitados para tal análise.

Neste trabalho o estabelecimento de métodos de análise, para o estrôncio-90 em diversas matrizes ambientais, possibilitou a capacitação do nosso laboratório para efetuar análises rotineiras. Os métodos propiciam bom rendimento de recuperação para o estrôncio e o ítrio e podem ser rotineiramente aplicados em programas de monitoração. Os dados aqui obtidos servem como valores de referência para o Brasil e, no futuro, qualquer alteração nesses dados pode ser atribuída a uma causa específica.

Hoje, a energia nuclear em muitos países é uma opção para a geração de energia elétrica, com a escassez de recursos naturais, como o petróleo, carvão mineral, gás natural. A diminuição do potencial hídrico de diversos países faz com que a energia nuclear seja uma alternativa para suprir a demanda energética mundial.

A preocupação com a segurança das instalações nucleares vem crescendo, e é cada vez maior a conscientização com o meio ambiente, o que impulsiona o desenvolvimento de técnicas analíticas para a monitoração de radionuclídeos em diversos tipos de matrizes, com o objetivo de diminuir os impactos ambientais e os riscos à população.

Após o acidente de Chernobyl, a Agência Internacional de Energia Atômica distribuiu amostras para diversos laboratórios no mundo, cujos resultados obtidos mostraram-se insatisfatórios, evidenciando a necessidade de se terem métodos radioquímicos padronizados e devidamente testados com materiais de referência. Com isto, a Agência Internacional de Energia Atômica resolveu incentivar e apoiar a criação de laboratórios regionais, que fossem capacitados a realizar análise, em casos de acidentes nucleares, com metodologias adequadas. Neste contexto, este trabalho contribui para a capacitação técnica do nosso laboratório com o desenvolvimento de métodos de análises que podem ser aplicados em programas de monitoração, assim como o domínio desses métodos é necessário às instalações nucleares que têm a preocupação do controle ambiental sem riscos à população.

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) BARROSO, A.C. O debate energético e a Energia Nuclear. *Boletim ABEN*, 10(2):04-06, 1993.

2) SEMENOV, B.A.; DASTIDAR, P.; BENNETT,L.L.. Eletricity Supply in Central and Eastern European Countries: The Role of Nuclear Energy. *IAEA Bulletin*, 35(1):2-6, 1993.

3) IMPRUDÊNCIA *causou o vazamento*. O Estado de São Paulo, São Paulo, 26 de abril, 1994. p.17.*a*

4) ÁSIA *duplicará usinas*. Gazeta Mercantil, São Paulo, 21 de abril, 1994. p.12.

5) SILVA, O.L.P.. Reatores Nucleares de Potência para o Brasil. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. *Reatores e Termo-Hidráulica: anais do 9° encontro nacional de ... realizado em Caxambú, 25-29 outubro, 1993*. São Paulo, 1993.

6) LEPECKI, W. The Technological and Safety Level of Nuclear Power Plants in Brazil. In: INTERNATIONAL NUCLEAR LAW ASSOCIATION. *Licencensing and Decommissioning: annals of Nuclear Interjurá'93, realized in Rio de Janeiro, 12-17 september, 1993*. Rio de Janeiro, 1993. p.I.4.1.

7) GUIMARÃES, J.R.D. & WINTER, M. *Environmental Monitoring of the Angra Site*. Rio de Janeiro, Instituto de Radioproteção e Dosimetria. 1986.

8) WEBER, R.R. Sistemas Costeiros e Oceânicos. *Química Nova*, 15(2):137-43. 1992.

9) GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. *Methods of Seawater Analysis*. 2ed. expanded and revised edition. Weinheim, Verlag

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Chemie, 1983.

10) RYLEY, J.P. & SKIRROW, G. *Chemical Oceanography*. 2 ed. London, Academic Press, 1975. v.3, p.516-17.

11) BURTON, J.D. Radioactive Nuclides in the Marine Environment. In: RYLEY, J.P. & SKIRROW, G. *Chemical Oceanography*. 2 ed. London, Academic Press, 1975. v.3, p.155-91.

12) ROSER, F.X.; RULLEN, S.J.; BARROS, S.L.J. *A Survey on Artificial Radioactive Contamination in Brazil (1958-1962)*. Rio de Janeiro, Instituto "Costa Ribeiro de Física" (PUC-RJ), 1962.

13) OZMIDOV, R.V. Diffusion of Contaminants from Localized Sources in the Ocean. In: OZMIDOV, R.V. *Diffusion de Contaminants in the Ocean*. Netherlands, Kluwe Academic Publishers, 1986. p.61-147.

14) SEYMOUR, A.H. Introduction at Radioactivity in the Marine Environment. In: COMITTEE ON OCEANOGRAPHY NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Radioactivity in the Marine Environment*. Washington D.C. National Academy of Sciences, 1971. p.1-6.

15) WHITEHEAD, N.E. Inventory of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the World's Oceans. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inventory of Selected Radionuclides in Oceans*. IAEA, Vienna, 1988. (IAEA-TECDOC-481)

16) AARKROG, A. Worldwide Data on Fluxes of $^{239,240}Pu$ and ^{238}Pu to the Oceans. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inventory of Selected Radionuclides in Oceans*. IAEA, Vienna, 1988. (IAEA-TECDOC-481)

17) UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects, UNSCEAR*. Report to the General Assembly with Annexes. United Nations Publication Sales n° E.82.IX.81. United Nations, New York, 1982. Apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the*

Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39. Vienna, 1989.

18) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989.

19) HAGEN, A.A. History of Low Level Radioactive Waste Disposal into the Sea. *In Wastes in the Ocean*. New York, John Wiley & Sons, 1983. vol.3, p.47-64. Apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989.

20) OECD/NEA. *Review of Continued Suitability of the Dumping Site for Radioactive Wastes in the Northeast Atlantic*. Paris, 1985. Apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989.

21) SILVA, G.E.N. *A Poluição Radioativa do Mar*. Jornal do Brasil, Rio de Janeiro, 10 de novembro, 1994. p.11.

22) HELGERSON, J. *Nuclear Accidents*. New York, N.Y., Franklin Watts, 1988. p.40-96.

23) NIKIPELOV, B.V.; ROMANOV, G.N.; BULDAKOV, L.A.; BABDEV, N.S.; KHOLINA, Y.B.; MIKERIN, E.I. *Accident in Southern Urals on 29 september 1957*. Vienna, IAEA, 1989. IAEA INFCIRC/368.

24) UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*. Reports to the General Assembly with Annexes. United Nations Saves Publication n° E.88.IX, United Nations, New York, 1988. Apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989.

25) U.S.DEPARTAMENT OF ENERGY. *Health and Environmental Consequences of the Nuclear Power Plant Accident*. Washington, D.C., 1987. Apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989.

26) OECD/NEA. *The Radiological Impact of the Chernobyl Accident in OECD Countries*. Paris, 1987. Apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989.

27) REPORT OF THE EXPANDED EXPERT PANEL TO LDC, Annex 2, 1985. Apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989.

28) BOWEN, V.T. *Analyses of Seawater for Strontium and Strontium-90*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1970. p.96-111. (Technical Reports Series, 118)

29) BOWEN, V.T.; NOSHKIN, V.E.; VOLCHOK, H.L.; LIVINGSTON, H.D., WONG, H.D. Cesium-137 to Strontium-90 Ratios in the Atlantic Ocean 1966 through 1972. *Limnol.Oceanogr.*, 19(4)670-681, 1974.

30) SUTTON, D.C. & KELLY, J.J. *Strontium-90 and Cesium-137 Measurements of Large Volume Sea-Water Samples*. New York, N.Y., Health and Safety Laboratory, 1968. (HASL-196)

31) WONG, K.M.; NOSHKIN, V.E.; BOWEN, V.T. *Radiochemical Procedures for the Analysis of Strontium, Antimony, Rare Earths, Caesium and Plutonium in Seawater Samples*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1970. p.119-27. (Technical Reports Series, 118)

32) BORISENKO, G.S.; KANDINSKILL, P.A.; GEDEONOV, L.I.; IVANOVA, L.M.; PETROV, A.A. Radiochemical Determination of Strontium-90 and Cesium-137 in Waters of the Pacific Ocean and its Neighboring Seas. *Radiokhimiya*, 28(4):519-26, 1986.

33) STEPANETS, O.V.; KARPOV, V.S.; KMAREVSKY, V.M., BORISOV, A.P.; FARRAHOV, I.T.; SOLOV'EVA, G.Y., PILIPETS, L.A.; BATRAKOV, G.H.; CHUDINOVSKYH, T.A. Peculiarities of the Distribution of Man-Made Radionuclides in Several Europe Seas. *Analyst*, 117:813-16, 1992.

34) NOSHKIN, V.E & BOWEN, V.T. *Concentrations and Distributions of*

Long-Lived Fallout Radionuclides in Open Ocean Sediments. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive Contamination of the Marine Environment: Proceedings of a Symposim on the Interaction of Radioactive Contaminants with the Constituints of the Marine Environment held International Atomic Energy Agency in Seattle, 10-14 july 1972.* Vienna, 1973. p.671-86.

35) BORCHERDING, J. & NIES, H.. An Improved Method for the Determination on ^{90}Sr in Large Samples of Seawater. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, 98(1):127-31, 1986.

36) REGAN, J.G.T. & TYLER, J.C.F. The Determination of Strontium-90 and Strontium-89 in Water Without Separation of Strontium from Calcium. *Analyst*, 101:32-38, 1976.

37) HANMIN, Z.; SHUQING, L.; FUSHOU, W.; FUJU, S.; QINGLIN, L.; WENCHUM, Y. Radioactivity in the Coastal Water of the Bohai and Yellow Seas of China. *J.Environ.Radioact.*, 14:193-209, 1991.

38) SHIPMAN, H.W. Determination of Strontium-90 in Seawater After Concentration by Manganese Dioxide. *Anal.Chem.*, 38(9):1175-77, 1966.

39) MARTELL, E.A. *Absolute Assay of Strontium-90 in Biological Materials: Soils, Waters and Air Filters.* The Enrico fermi Institute for Nuclear Studies. Chicago, 1956.

40) BOJANOWSKI, R. & SKIBA-KNAPINSKA, D. Determination of Low-Level ^{90}Sr in Environmental Materials: A Novel Approach to the Classical Method. *J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles*, 138(2):207-18, 1990.

41) ACAR, R.; OKAY, G.; AKMAN, S. Accumulation of ^{90}Sr in Sheep Bones from Different Regions of Turkey. *J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles*, 131(1):215-9. 1989.

42) BUNZL, K. & KRACKE, W. Enzymatic Degration of Large Vegetation Samples for the Simultaneous Determination of ^{129}I, Actinides and

Strontium. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 156(1):21-31, 1992.

43) BUNZL, K. & KRACKE, W. Simultaneous Determination of ^{238}Pu, $^{239+240}Pu$, ^{241}Pu, ^{241}Am, ^{242}Cm, ^{89}Sr and ^{90}Sr in Vegetation Samples, and Application to Chernobyl-Fallout Contamined Grass. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 138(1):83-91, 1990.

44) WILKEN, R.D. & DIEHL, R. Strontium-90 in Environmental Samples from Northern Germany Before and After the Chernobyl Accident. *Radiochim. Acta*, 41:157-62, 1987.

45) STRONG, B.A.; REHNBERG, L.G.; MOSS, V.R. Determination of Strontium in Environmental Media. *Talanta*, 15:73-77, 1968.

46) MYASOEDOV, B.F.; PAVLOTSKAYA, F.I. Measurement of Radioactive Nuclides in the Environment. *Analyst*, 114:255-63, 1989.

47) MARTIN, B. Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Soil with Total Sample Decomposition. *Anal. Chem.*, 51(12)1968-72, 1979.

48) SALBU, B.; BJØRNSTAD, H.E.; BRITTAIN, H.E.Fractionation of Cesium Isotopes and ^{90}Sr in Snowmelt Run-Off and Lake Waters from a Contamined Norwegian Mountain Catchment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 156(1):7-20, 1992.

49) RYABUKIN, V.A.; VOLYNETS, M.P.; MYASOEDOV, B.F.; RODIONOVA, I.M.; TROVA, A.M. Determination of Strontium Radioisotopes in Soils. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 341:636-7, 1991.

50) RIISE, G.; BJØRNSTAD, H.E.; LIEN, H.N.; DUGHTON, D.H.; SALBU, B. A Study on Radionuclide Association with Soil Components Using a Sequential Extration Procedure. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 142(2):531-38, 1990.

51) VANEY, B.; FRIEDLI, C.; GEERING, J.J.; LERCH, P. Rapid Trace Determination of Radiostrontium in Milk and Drinking Water.

J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 134(1):87-95, 1989.

52) MEL'NIKOV, V.A.; MOSKVIN, L.N.; EPIMAKHOV, V.N. Complex Radiochemical Analysis of Radionuclides in Water Effluents and Cooling Basis of Nuclear Power Stations. *Radiokhimya*, 27(4):490-94, 1985.

53) FERREIRA, L.M.J. *Determinação de Estrôncio e Cálcio em Peixes Marinhos nas Vizinhanças da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto.* Rio de Janeiro, Universidade Estado do Rio de Janeiro (UERJ), 1985. (INIS-BR-3026)

54) KELLER, C. *Radioquímica*. Recife, Universitária (UFPE), 1981.

55) HARVEY, B.G. *Química Nuclear*. Ed.Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1969. p.15-18.

56) FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, W.J; MACIAS, S.E.; MILLER, M.J. *Nuclear and Radiochemistry*. 3 ed., New York, N.Y., John Wiley & Sons, 1981.

57) CARMON, B.; DYER, A. Cerenkov Spectroscopy Assay of Fission Isotopes. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 98(2):265-273, 1986.

58) KAPLAN, I. *Física Nuclear*. 2 ed., Madrid, Aguillar, S.A de Ediciones. 1962.

59) LIMA, M.F., CUNHA, I.I.L. Determinação de Estrôncio-90 em Amostras de Água. *Energia Nuclear: 2º congresso geral de ... realizado no Rio de Janeiro, 24 à 29 de abril de 1988.* Rio de Janeiro, 1988. v.3, p.457.

60) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Measurement of Radionuclides and the Environment*. Vienna, 1989. p.84-4. (Technical Reports Series, 295)

61) SILVA, C.M. & LIMA, F.W. *A Method for Determination of Sr-90*

and Y-90 Using EDTA and Ion-Exchanger Application to the Determination of Those Radioisotopes in Milk. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1987. (Publicação IPEN, 103).

62) ARMELIN, M.J.A.; ABDALLA, A.; SILVA FILHO, J.C.; MAIHARA, V.A.; FAVARO, D.I.T.; VASCONCELOS, M.B.A.. Determinação Simultânea de Ca, P, Mg em Amostras de Osso Bovino pelo Método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental. *Quím. Nova*, 14(4)(Suplemento):53, 1991.

63) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Reference Methods for Marine Radioactivity Studies*. Vienna, 1970. p.93-127. (Technical Reports Series, 118)

64) INSTITUTE OF RADIOLOGICAL SCIENCES. *Radioactivity Survey Data in Japan n° 94, Part 1, Environmental Materials.* Chiba, Japan, 1991.

65) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39*. Vienna, 1989. p.592.

66) AARKROG, A.; CHEN, Q.J.; DAHLGAARD, H.; HANSEN, H.; NIELSEN, S.P. *Environmental Radioactivity in the North Atlantic Region Including Faroe Islands and Greeland, 1992.* Roskilde, Denmark, Risoe National Lab., 1992. (RISO-R-571)

67) AARKROG, A.; BOETTER-JENSEN, L.; CHEN GING JIANG; DAHLGARD, H.; HANSEN, H.; LAURIDSEN, B.; NIELSEN, S.P., STRANDBERG, M.; SOEGAARD-HANSEN, J.; HOLM, E. *Environmental Radioactivity in Denmark 1990 and 1991*. Roskilde, Denmark, Risoe National Lab., 1992. (RISO-R-621(EN))

68) SERVICE CENTRAL DE PROTECTION CONTRE LES RAYONNEMENTS IONISANTS. *Montly Results of Measurements January 1993*. Le Vesinet France, 1993. (SCPRI-RM-1-1993)

69) AARKROG, A. Long-Lived Radionuclides Important in Marine Waste

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Disposal. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Behaviour of Long-Lived Radionuclides Associated with Deep-Sea Disposal of Radioactive Wastes.* IAEA, Vienna, In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. 1986. (IAEA-TECDOC-368)

70) SAXEN, R.; IKAEHEIMONEN, T.K.; ILUS, E. *Monitoring of Radionuclides in the Baltic Sea in 1988.* Supplement 1 to Annual Report STUK-A-89. Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety (STUK), Helsinki, 1989. (STUK-A-90)

71) ILUS, E.; SJOEBLOM, K.L.; IKAEHEIMONEM, T.; SAXEN, R.; KLEMOLA, S. *Monitoring of Radionuclides in the Baltic Sea in 1989-1990.* Supplement 10 to Annual Report STUK-A-89. Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety (STUK), Helsinki, 1989. 1993. (STUK-A-103)

72) COMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Project 'MARINA'.* The Radiological Exposure of the Population of the European Community from Radioactivity in North European Marine Waters. Luxembourg, 1990. (EUR-12483)

73) INSTITUTE OF RADIOLOGICAL SCIENCES. *Radioactivity Survey Data in Japan, n° 95, Part 2, Environmental Materials.* Chiba, Japan, 1991.

74) UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. *Radiological Effluent and Environmental Monitoring at Uranium Mills.* april, 1980.(REGULATORY GUIDE 4.14)

75) VOGEL, A.I. *Quimica Analitica Qualitativa.* 5 ed., São Paulo, Mestre Jou. 1981. p.314-15.

76) ATALLA, L.T. *Interpretação Quantitativa de Resultados Experimentais.* Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1978. (Informação IEA-60).

77) VUOLO, J.H. *Fundamentos da Teoria dos Erros.* São Paulo, Edgard

Blücher Ltda., 1992.

78) PENTREATH, R.J. Radionuclides in Marine Fish. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 15:365-460, 1977.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM PARA O ÍTRIO-90

DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM DO DETETOR GEIGER-MÜLLER PARA O ÍTRIO-90

A determinação da eficiência de contagem foi feita utilizando-se uma fonte padrão de ^{90}Sr-^{90}Y, com atividade absoluta conhecida. Em um béquer contendo água desionizada foram pipetados 250 μL da solução padrão de ^{90}Sr-^{90}Y (457,716 Bq/mL), 1 mL de carregador de retenção de estrôncio (10 mg Sr/mL) e 1 mL de carregador de ítrio (10,4 mg de Y/mL), deixando-se esta solução em repouso por uma hora.

A separação do estrôncio-90 do ítrio-90 foi feita pela adição de hidróxido de amônio concentrado a solução até pH igual a 8, sendo formado o hidróxido de ítrio, sendo anotados a hora e o dia da separação para posterior correção do decaimento radioativo. A solução foi deixada em aquecimento por 20 minutos sendo então colocada em banho de gelo, e a seguir centrifugada por 10 minutos. O sobrenadante contendo o estrôncio foi retirado por sucção e descartado. O precipitado de hidróxido de ítrio foi dissolvido com ácido clorídrico concentrado e foi adicionado 1 ml de carregador de retenção de estrôncio para purificação do ítrio.

O ítrio foi novamente precipitado na forma de hidróxido, colocado em banho de gelo e centrifugado, o sobrenadante foi retirado por sucção e descartado. Ao precipitado de hidróxido de ítrio adicionou-se água e gotas de hidróxido de amônio concentrado, sob aquecimento, colocou-se em banho de gelo, centrifugou-se, sendo

o sobrenadante retirado por sucção e descartado. Esta operação foi repetida por duas vezes para a completa eliminação do estrôncio presente no hidróxido de ítrio.

Após a etapa de purificação, o hidróxido de ítrio foi dissolvido com ácido clorídrico concentrado e adicionou-se 3 ml de ácido oxálico 1 M, o pH da solução foi elevado para 1,5 com a adição de hidróxido de amônio concentrado, formando-se então o oxalato de ítrio. A solução foi deixada sob aquecimento durante 20 minutos, sendo então colocada em banho de gelo por 30 minutos, procedendo-se à filtração em papel de filtro Whatman 42 previamente seco e pesado.

O oxalato de ítrio foi seco em lâmpada de raios infravermelho por 15 minutos, colocado em dessecador para resfriamento e a seguir pesado, sendo obtido o rendimento gravimétrico do ítrio, este superior a 85% em todos os experimentos realizados. A seguir o oxalato de ítrio foi colocado em um suporte próprio para contagem beta, procedendo-se à sua contagem. A pureza do ítrio-90 foi verificada através do seu decaimento radioativo, determinando-se a sua meia-vida experimental, sendo esta em média de (65 ± 2) horas em 10 experimentos realizados.

A eficiência de contagem para o ítrio-90 (E_Y) é dada pela seguinte fórmula:

$$E_Y(\%) = \frac{x - BG}{60 \cdot R_Y \cdot A_{P_Y} \cdot D_Y} \cdot 100 \qquad (1.1)$$

onde,

x = contagem por minuto para o precipitado de oxalato de ítrio;

BG = valor da radiação de fundo do equipamento por minuto;

R_Y = rendimento de recuperação do oxalato de ítrio, determinado gravimétricamente;

A_{P_Y} = atividade absoluta do ítrio-90 na solução padrão de ^{90}Sr-^{90}Y em Bq;

D_Y = fator de correção para o decaimento do ítrio-90, conforme indicado no ítem II.3.1.2;

O valor médio da eficiência de contagem obtido para o ítrio-90 foi de (28 ± 5)% em 10 experimentos realizados.

APÊNDICE 2

DIAGRAMAS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

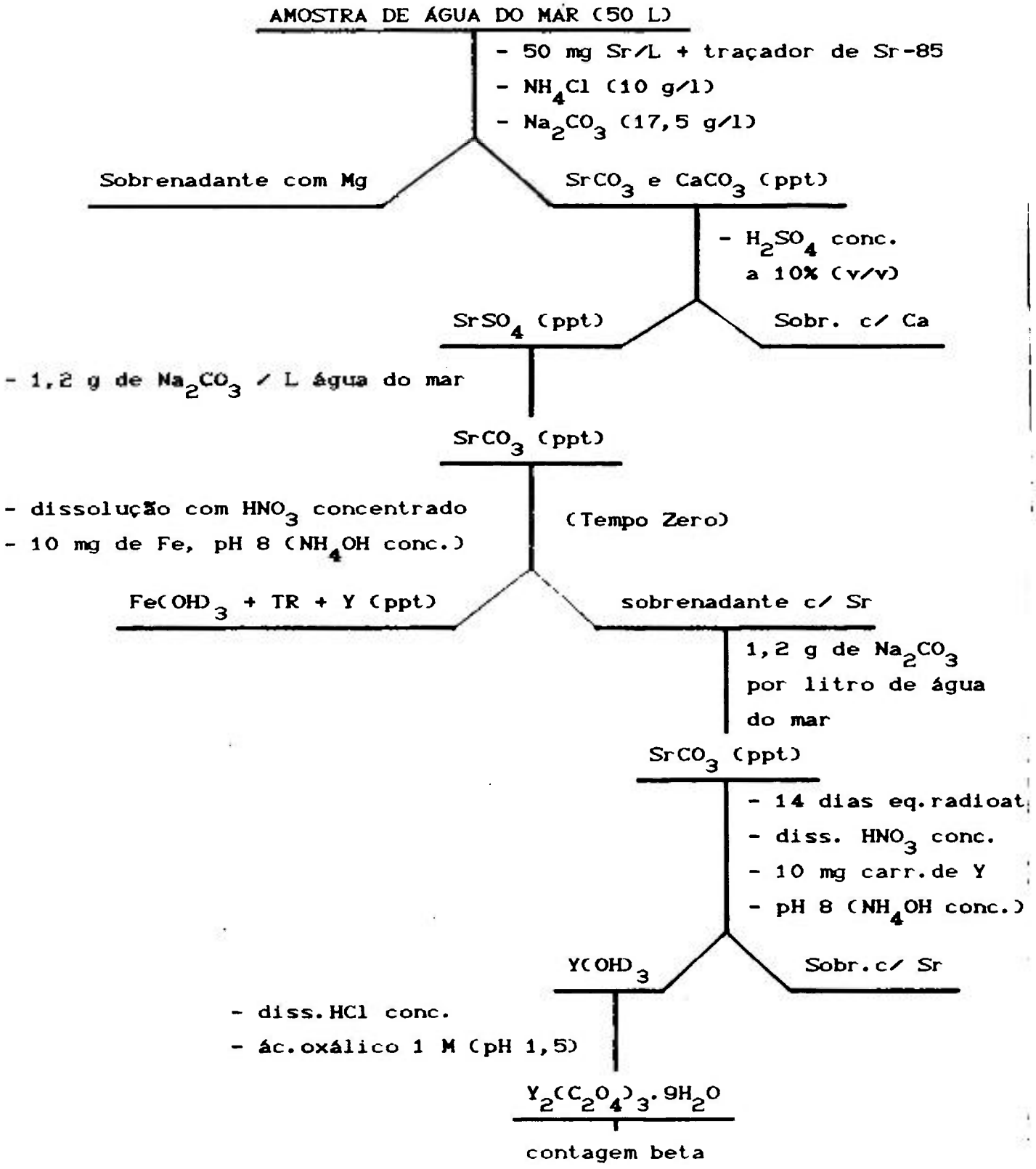


Figura 2.1 - Esquema de determinação de estrôncio-90 em amostras de água do mar.

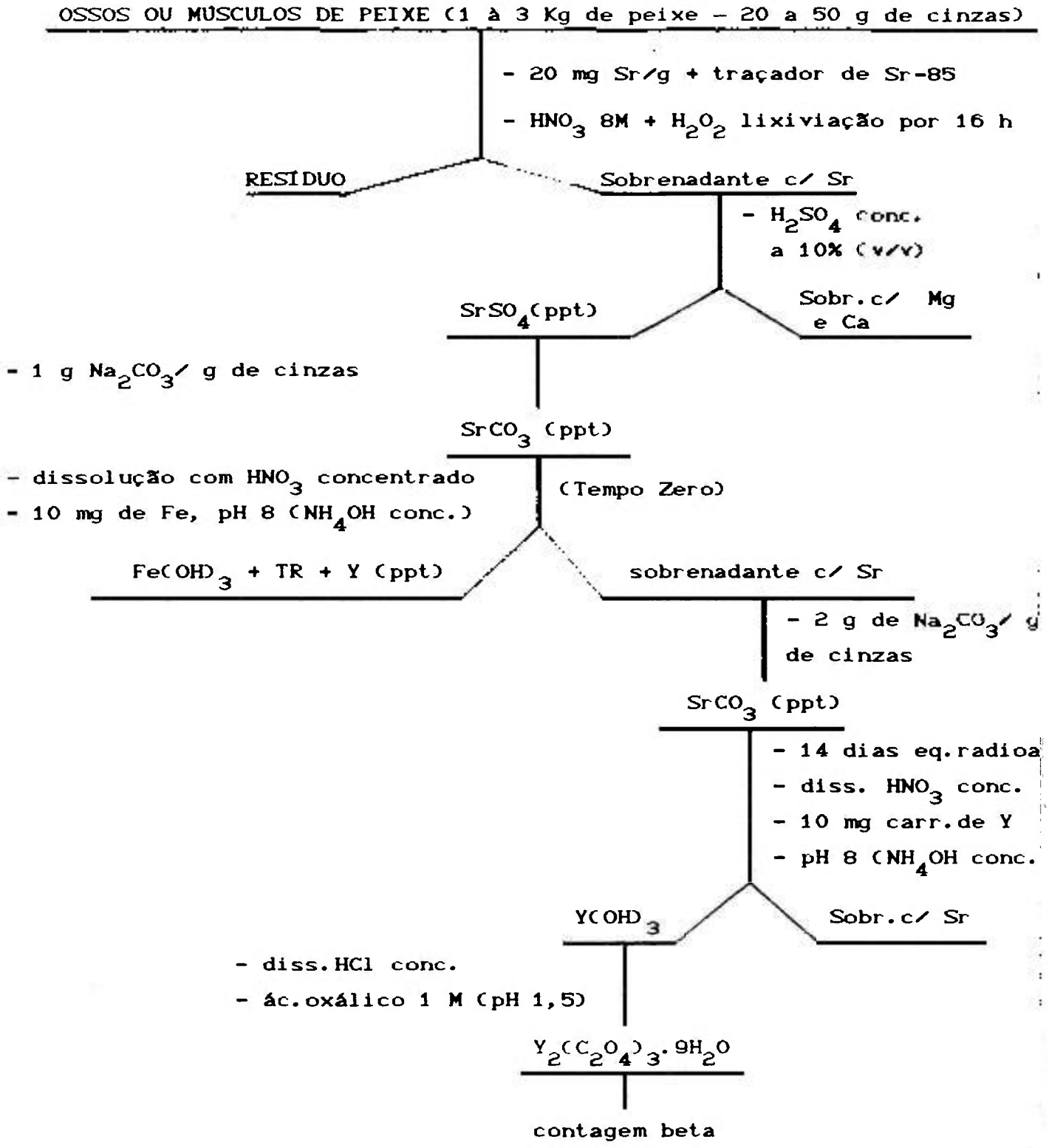


Figura 2.2 - Esquema de determinação de estrôncio-90 em amostras de peixe.

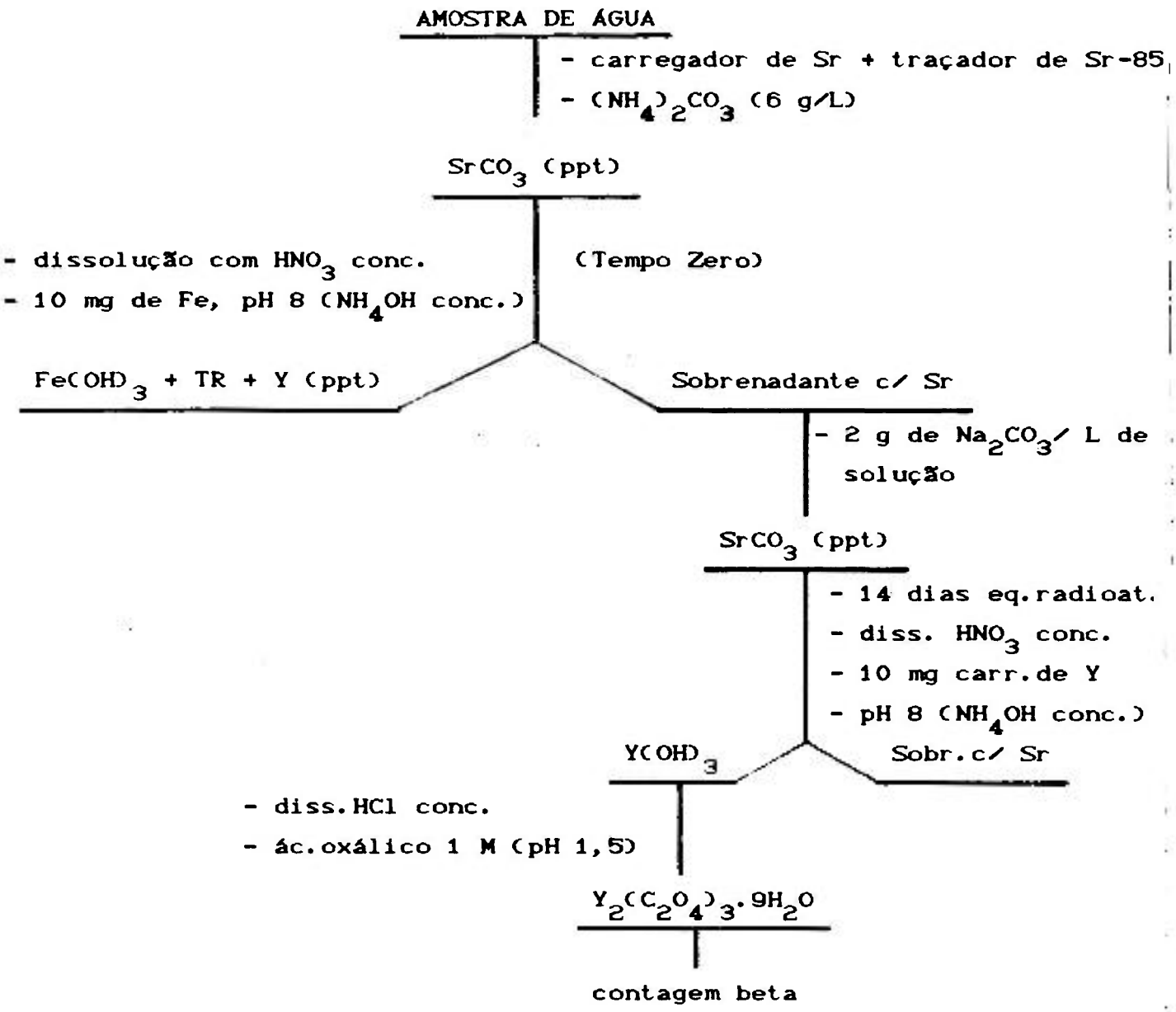


Figura 2.3 - Esquema de determinação de estrôncio-90 em amostras de água.

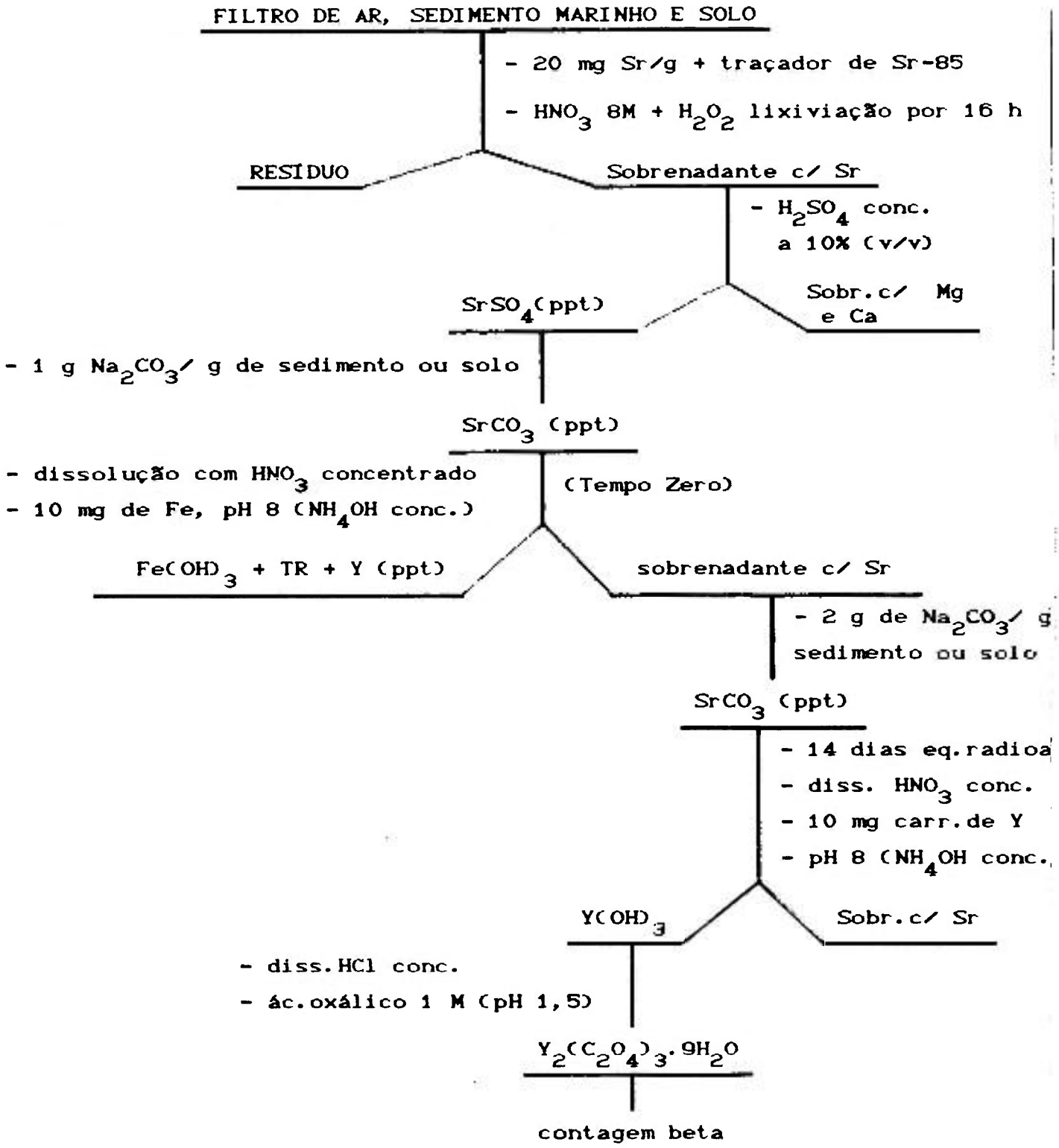


Figura 2.4 - Esquema de determinação de estrôncio-90 em amostras de filtro de ar, sedimento marinho e solo.

APÊNDICE 3

GRÁFICOS DO DECAIMENTO RADIOATIVO DO ÍTRIO-90

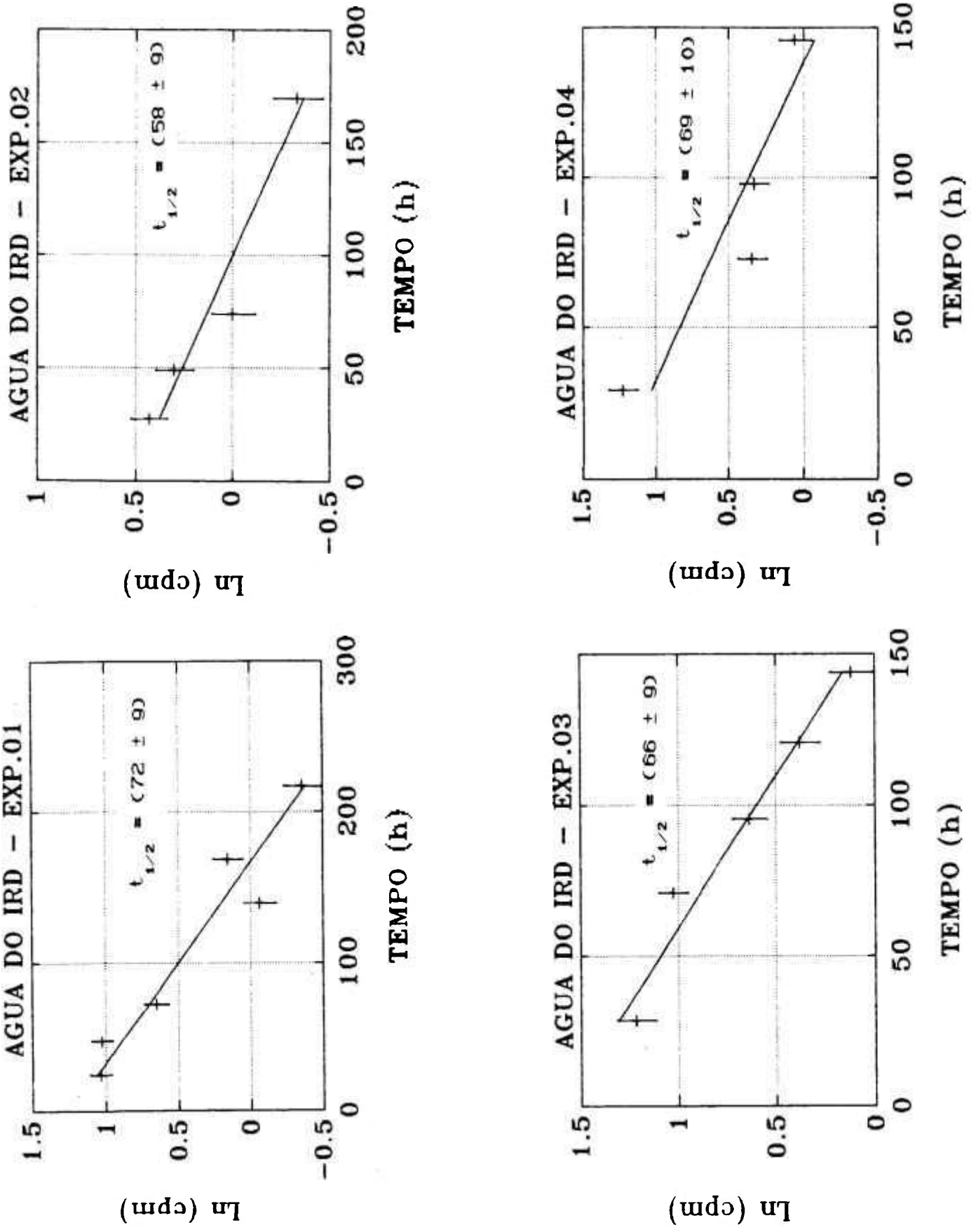
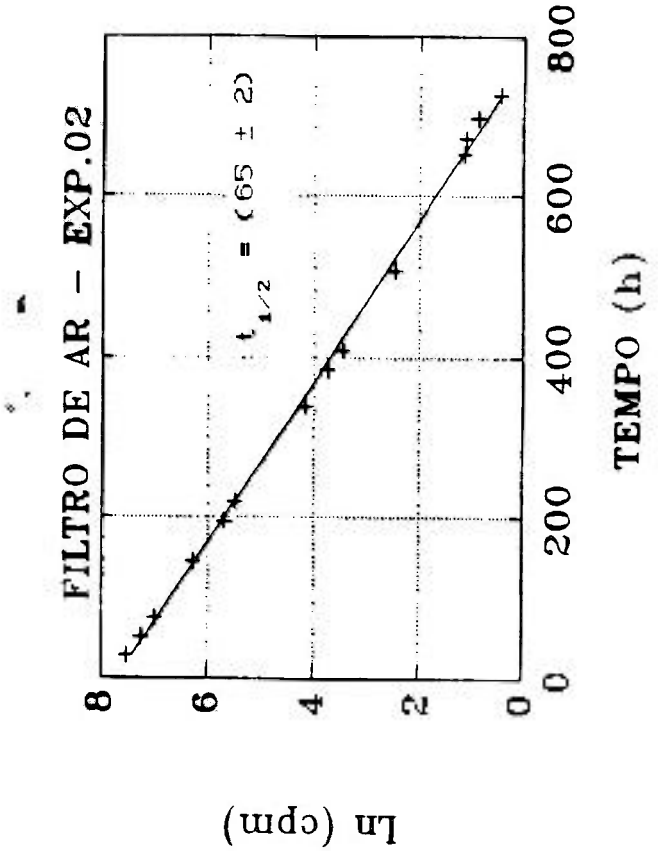
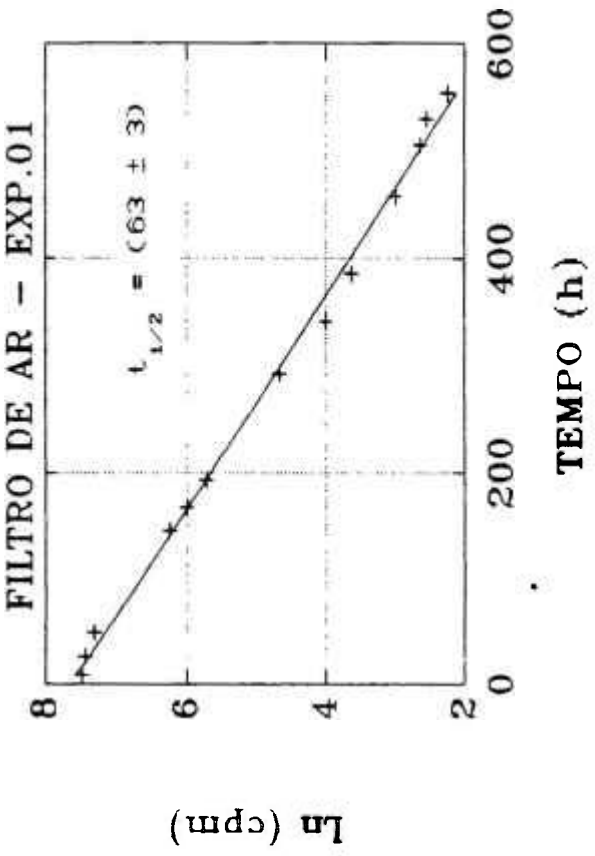


Figura 3.1 - Decaimento radioativo do ítrio-90 em amostras de água de intercomparação do IRD.





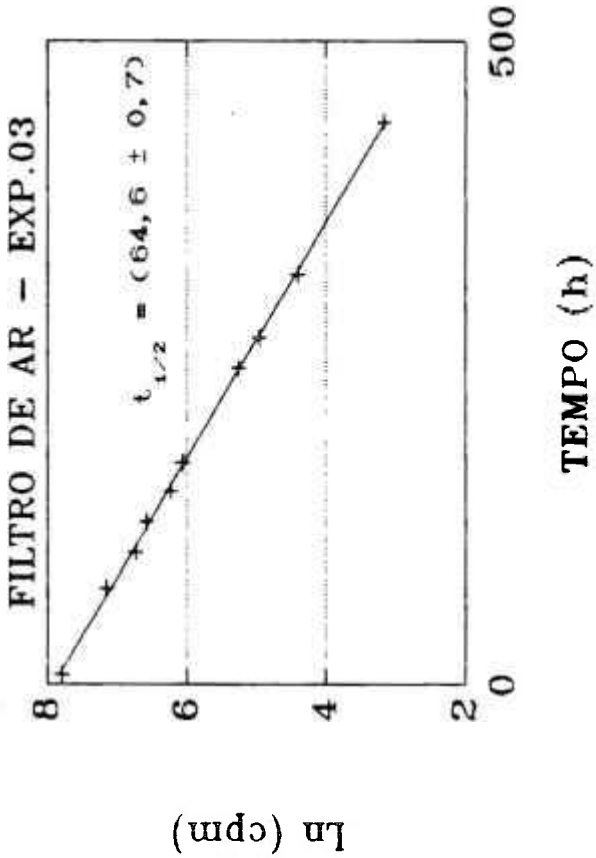


Figura 3.2 - Decaimento radioativo do ítrio-90 em amostras de material de referência, filtro de ar (IAEA-083).

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

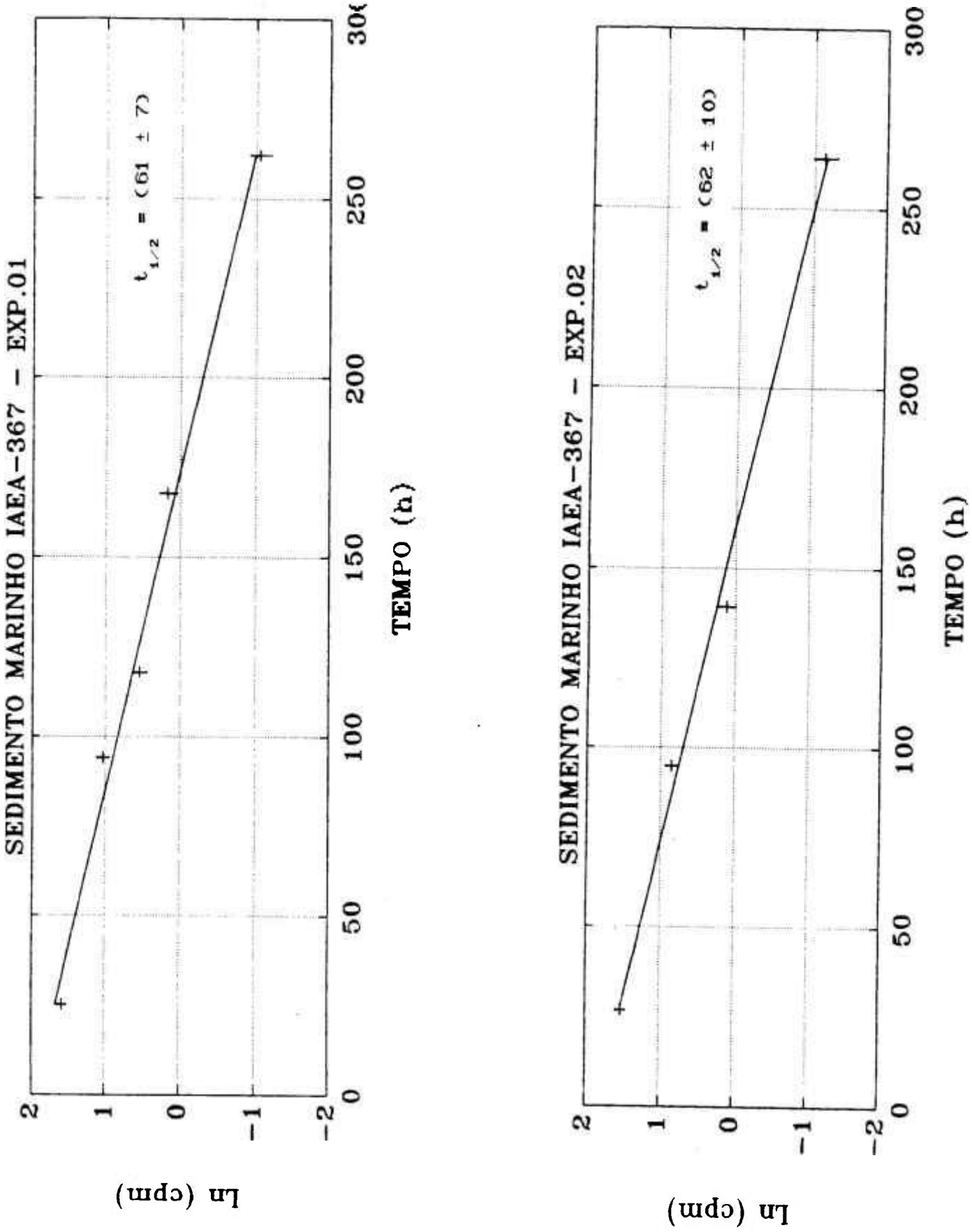


Figura 3.3 - Decaimento radioativo do ítrio-90 em amostras de material de referência, sedimento marinho (IAEA-367).

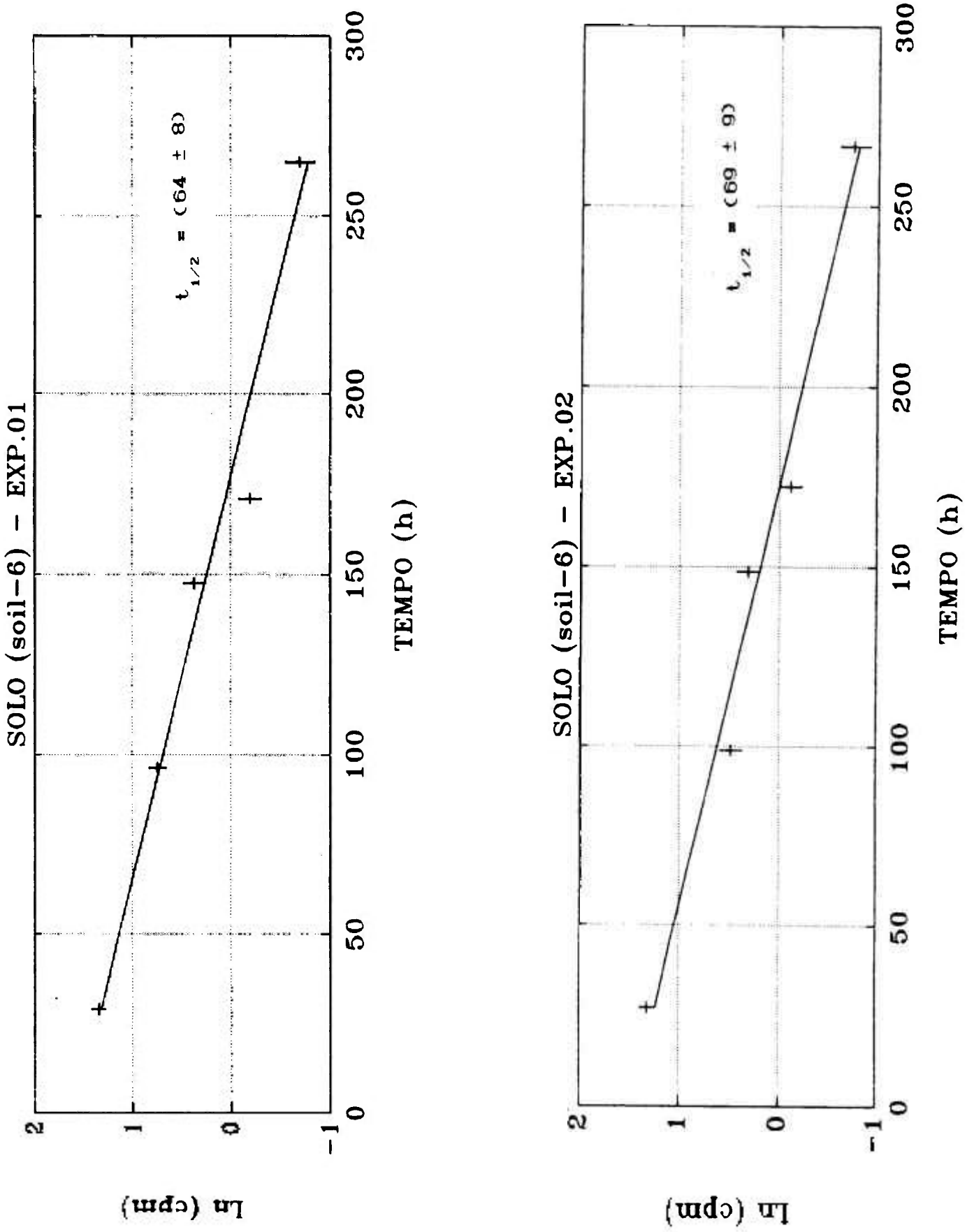


Figura 3.4 - Decaimento radioativo do ítrio-90 em amostras de material de referência, solo (Soil-6).

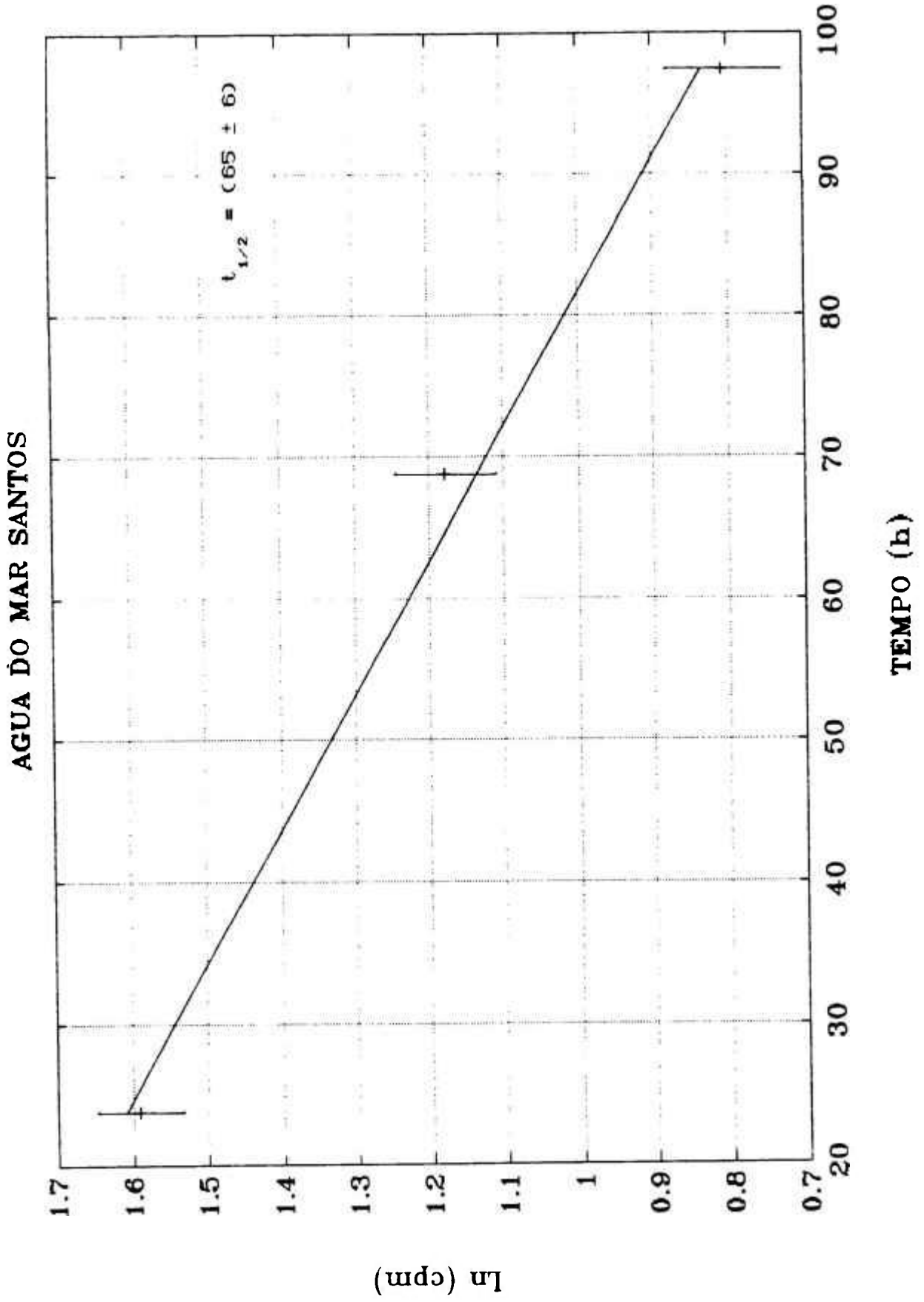


Figura 3.5 - Decaimento radioativo do ítrio-90 em amostra de água do mar da região de Santos.

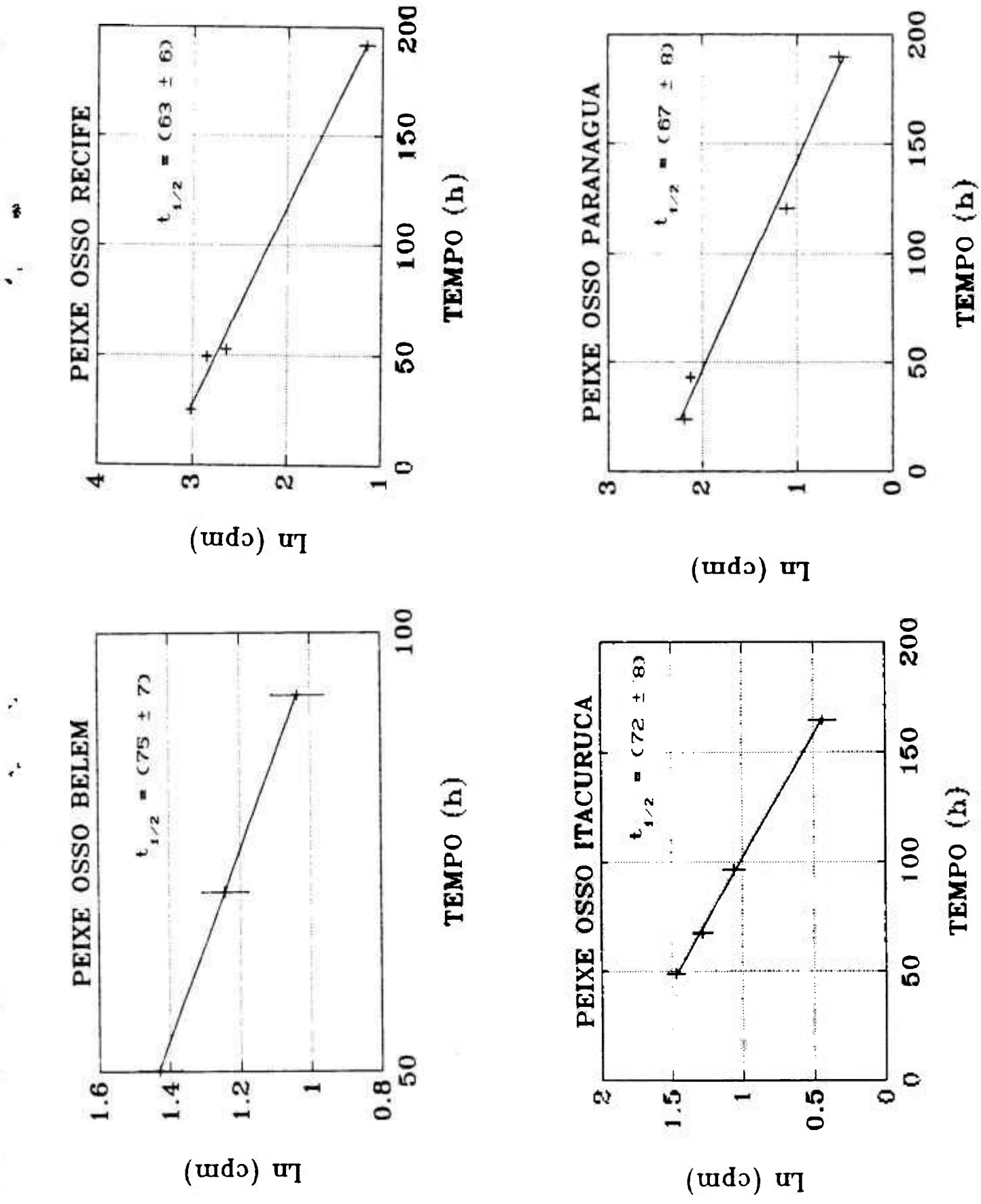


Figura 3.6 - Decaimento radioativo do ítrio-90 em amostras de ossos de peixe.

APÊNDICE 4

CÁLCULO DA ATIVIDADE DO ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

4.1 - CÁLCULOS NECESSÁRIOS À DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

A determinação da atividade do estrôncio-90 é feita de acordo com a equação (II.15), descrita no ítem II.3.

$$\text{Atividade Sr-90 em Bq} = \frac{\text{cpm} - \text{BG}}{60 \cdot R_{Sr} \cdot R_Y \cdot E_Y \cdot I_Y \cdot D_Y} \qquad \text{(II.15)}$$

cpm = contagem por minuto obtida para o precipitado de oxalato de ítrio-90;

BG = valor da radiação de fundo do equipamento por minuto;

R_{Sr} = rendimento de recuperação do estrôncio, determinado pela recuperação do estrôncio-85;

R_Y = rendimento de recuperação do oxalato de ítrio, determinado gravimétricamente;

E_Y = eficiência média de contagem para o ítrio-90, conforme indicado no Apêndice 1.

I_Y = fator de correção para o decaimento do ítrio-90, conforme indicado no ítem II.3.2.1;

D_Y = fator de correção para o decaimento do ítrio-90, conforme indicado no ítem II.3.2.2.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Para o cálculo do erro associado a cada análise do estrôncio-90, todos os valores expressos na Equação (II.15) com seus respectivos erros foram ajustados conforme descrito nas etapas de 1 a 11[59,60,76].

1ª ETAPA - Determinação de σ_R

σ_R é o erro associado ao produto da recuperação do estrôncio (R_{Sr}) pela recuperação do ítrio (R_Y) na amostra em análise.

- Valores obtidos experimentalmente:

$$(R_{Sr} \pm \sigma_{Sr}) \text{ e } (R_Y \pm \sigma_Y)$$

- Valores calculados:

- fator de correção da amostra: $R_A = R_{Sr} \cdot R_Y$ (4.1)

- propagação do erro: $\sigma_R^2 = (R_{Sr}^2 . \sigma_Y^2) + (R_Y^2 . \sigma_{Sr}^2)$ (4.2)

- fator de correção final da amostra: $(R_A \pm \sigma_R)$ (4.3)

2ª ETAPA - Determinação de σ_A

- Valores lidos:

- contagem da amostra para diferentes tempos de contagem (t_n): $(C \pm \sigma_c)$

- BG = radiação de fundo

- Valores calculados:

- contagem da amostra: $C_A = (C \pm \sigma_C) - BG$ (4.4)

- propagação do erro: $\sigma_A = (\sigma_C/C).C_A$ (4.5)

- contagem final da amostra: $(C_A \pm \sigma_A)$ (4.6)

3ª ETAPA - Determinação de α_R e σ_{α_R}

- Valores calculados:

- contagem ajustada (α): $(\alpha_R \pm \sigma_{\alpha_R}) = \dfrac{(C_A \pm \sigma_A)}{(R_A \pm \sigma_R)}$ (4.7)

- propagação do erro: $\sigma^2_{\alpha_R} = (C_A/R_A)^2 . [(\sigma^2_A/C^2_A) + (\sigma^2_R/R^2_A)]$ (4.8)

Como a amostra é contada em diferentes tempos de contagem, tem-se um valor de C_A para cada tempo de contagem t_n.

4ª ETAPA - Determinação de σ_{Br}

σ_{Br} é o erro associado ao produto da recuperação do estrôncio ($R_{Sr_{Br}}$) pela recuperação do ítrio ($R_{Y_{Br}}$) para o branco.

- **Valores obtidos experimentalmente:**

$$(R_{Sr_{Br}} \pm \sigma_{Sr_{Br}}) \text{ e } (R_{Y_{Br}} \pm \sigma_{Y_{Br}})$$

- **Valores calculados:**

- fator de correção do branco: $R_{Br} = R_{Sr_{Br}} \cdot R_{Y_{Br}}$ (4.9)

- propagação do erro: $\sigma^2_{Br} = (R^2_{Sr_{Br}} \cdot \sigma^2_{Y_{Br}}) + (R^2_{Y_{Br}} \cdot \sigma^2_{Sr_{Br}})$ (4.10)

- fator de correção final do branco: $(R_{Br} \pm \sigma_{Br})$ (4.11)

5ª ETAPA - Determinação de σ_{Br_A}

- **Valores lidos:**

- contagem do branco para diferentes tempos de contagem t_{Br_n}: $(C_B \pm \sigma_{C_B})$

- BG = radiação de fundo

- **Valores calculados:**

- contagem do branco: $C_{Br} = (C_B \pm \sigma_{C_B}) - BG$ (4.12)

- propagação do erro: $\sigma_{Br_n} = (\sigma_{C_B} / C_B) . C_{Br}$ (4.13)

Foi feito uma interpolação para os valores de contagem do branco, obtidos nos diferentes t_{Br_n}, para os diferentes tempos de contagem da amostra (t_n).

- Interpolação: $$\frac{t_{Br_n} - t_n}{t_{Br_n} - t_{Br_{n-1}}} = \frac{\ln C_{Br_n} - \ln C_{Br_{x_n}}}{\ln C_{Br_n} - \ln C_{Br_{n-1}}} \qquad (4.14)$$

$$\ln C_{Br_{x_n}} = \ln C_{Br_n} - \{[(t_{Br_n} - t_n).(\ln C_{Br_n} - \ln C_{Br_{n-1}})]/(t_{Br_n} - t_{Br_{n-1}})\} \quad (4.15)$$

$$C_{Br_A} = e^{C_{Br_{x_n}}} \qquad (4.16)$$

onde x_n, é a contagem do branco obtida para cada tempo de contagem da amostra em análise (t_n).

- propagação do erro: $\sigma^2_{Br_A} = \sigma^2_{Br_n} + \sigma^2_{Br_{n-1}}$ (4.17)

- contagem final do branco: $(C_{Br_A} \pm \sigma_{Br_A})$ (4.18)

6ª ETAPA - Determinação de $\alpha_{R_{Br}}$ e $\sigma_{\alpha_{R_{Br}}}$

- contagem ajustada (α): $$(\alpha_{R_{Br}} \pm \sigma_{\alpha_{R_{Br}}}) = \frac{(C_{Br_A} \pm \sigma_{Br_A})}{(R_{Br} \pm \sigma_{Br})} \qquad (4.19)$$

- propagação do erro: $$\sigma^2_{\alpha_{R_{Br}}} = (C_{Br_A}/R_{Br})^2 . [(\sigma^2_{Br_A}/C^2_{Br_A}) + (\sigma^2_{Br}/R^2_{Br})] \qquad (4.20)$$

7ª ETAPA - Determinação de α_F e σ_F

- Valores calculados: $(\alpha_F \pm \sigma_F) = (\alpha_R \pm \sigma_{\alpha_R}) - (\alpha_{R_{Br}} \pm \sigma_{\alpha_{R_{Br}}})$ (4.21)

- propagação do erro: $\sigma_F^2 = \sigma_{\alpha_R}^2 + \sigma_{\alpha_{R_{Br}}}^2$ (4.22)

8ª ETAPA - Ajuste pelo fator D_Y

- Valores calculados: $(\alpha_{F_o} \pm \sigma_{F_o}) = \dfrac{(\alpha_F \pm \sigma_F)}{e^{-\lambda t}}$ (4.23)

- constante de desintegração: $\lambda = 1{,}801.10^{-4}\ min^{-1}$

- propagação do erro: $\sigma_{F_o} = (\sigma_F/\alpha_F).\alpha_{F_o}$ (4.24)

9ª ETAPA - Média de α_{F_o}

- Valores calculados: $\alpha_{F_o} = \sum_{i=1}^{N} \alpha_{F_o} /N$ (4.25)

$$\sigma_{F_o}^2 = \sum_{i=1}^{N} \sigma_{F_o}^2 /N \qquad (4.26)$$

sendo, N o número de determinações.

10ª ETAPA - Ajuste pelo fator E_Y

- **Valor obtido experimentalmente:**

- Eficiência de contagem: $(E_Y \pm \sigma_{E_Y})$ (4.27)

- **Valores calculados:** Atividade do Estrôncio-90 (A_{Sr-90})

$$(A_{Sr-90} \pm \sigma_{A_{Sr-90}}) = \frac{(\alpha_{F_o} \pm \sigma_{F_o})}{60 \cdot (E_Y \pm \sigma_{E_Y})} \quad (4.28)$$

- propagação do erro: $\sigma^2_{A_{Sr-90}} = (\alpha_{F_o}/E_Y)^2 \cdot [(\sigma^2_{F_o}/\alpha^2_{F_o}) + (\sigma^2_{E_Y}/E^2_Y)]$ (4.29)

11ª ETAPA - Ajuste pelo fator I_Y

- **Valores calculados:** $I_Y = (1 - e^{-\lambda t})$ (4.30)

- Atividade do Estrôncio-90 corrigida $(A_{Sr-90(C)})$

$$(A_{Sr-90(C)} \pm \sigma_{A_{Sr-90(C)}}) = \frac{(A_{Sr-90} \pm \sigma_{A_{Sr-90}})}{I_Y} \quad (4.31)$$

4.2 - DEMONSTRAÇÃO DO CÁLCULO PARA A DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ESTRÔNCIO-90 EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Como exemplo são apresentados os cálculos realizados para determinação de estrôncio-90 em uma das análises do material de referência, sedimento marinho (IAEA-367).

1ª ETAPA - Determinação de σ_R

- Recuperação do estrôncio: $R_{Sr} = (0,929 \pm 0,007)$
- Recuperação do ítrio: $R_Y = (1,00 \pm 0,06)$

- **Fator de correção final da amostra:** $(R_A \pm \sigma_R) = (0,929 \pm 0,056)$

2ª ETAPA - Determinação de σ_A

- Contagem final da amostra: $(C_A \pm \sigma_A)$

TEMPO (t_n)(min)	($C_A \pm \sigma_A$) (cpm)
1531	(4,88 ± 0,28)
5641	(2,82 ± 0,21)
7063	(1,72 ± 0,16)
10059	(1,18 ± 0,13)
15727	(0,35 ± 0,05)

3ª ETAPA - Determinação de α_R e σ_{α_R}

- contagem ajustada (α): $(\alpha_R \pm \sigma_{\alpha_R}) = \dfrac{(C_A \pm \sigma_A)}{(R_A \pm \sigma_R)}$

$(\alpha_R \pm \sigma_{\alpha_R})$ (cpm)
(5,25 ± 0,44)
(3,03 ± 0,29)
(1,85 ± 0,20)
(1,27 ± 0,16)
(0,38 ± 0,06)

4ª ETAPA - Determinação de σ_{Br}

- Recuperação do estrôncio: $R_{Sr_{Br}}$ = (0,831 ± 0,006)

- Recuperação do ítrio: $R_{Y_{Br}}$ = (0,829 ± 0,047)

- Fator de correção final do branco: $(R_{Br} \pm \sigma_{Br})$ = (0,690 ± 0,039)

5ª ETAPA - Determinação de σ_{Br_A}

- contagem final do branco: $(C_{Br_A} \pm \sigma_{Br_A})$

VALORES SEM INTERPOLAÇÃO		VALORES APÓS A INTERPOLAÇÃO	
t_{Br_n} (min)	$(C_{Br} \pm \sigma_{Br})$ (cpm)	t_n (min)	$(C_{Br_A} \pm \sigma_{Br_A})$ (cpm)
484	(0,90 ± 0,18)	1531	(0,80 ± 0,20)
3036	(0,67 ± 0,09)	5641	(0,29 ± 0,06)
4288	(0,47 ± 0,07)	7063	(0,18 ± 0,04)
7501	(0,15 ± 0,03)	10059	(0,06 ± 0,01)
-	-	15727	(0,008 ± 0,002)

6ª ETAPA - Determinação de $\alpha_{R_{Br}}$ e $\sigma_{\alpha_{R_{Br}}}$

- contagem ajustada (α): $(\alpha_{R_{Br}} \pm \sigma_{\alpha_{R_{Br}}}) = \dfrac{(C_{Br_A} \pm \sigma_{Br_A})}{(R_{Br} \pm \sigma_{Br})}$

$(\alpha_{R_{Br}} \pm \sigma_{\alpha_{R_{Br}}})$ (cpm)
(1,16 ± 0,30)
(0,42 ± 0,09)
(0,26 ± 0,06)
(0,08 ± 0,02)
(0,010 ± 0,002)

7ª ETAPA - Determinação de α_F e σ_F

- **Valores calculados:** $(\alpha_F \pm \sigma_F) = (\alpha_R \pm \sigma_{\alpha_R}) - (\alpha_{R_{Br}} \pm \sigma_{\alpha_{R_{Br}}})$

$(\alpha_F \pm \sigma_F)$ (cpm)
(4,09 ± 0,53)
(2,61 ± 0,30)
(1,59 ± 0,21)
(1,19 ± 0,16)
(0,37 ± 0,06)

8ª ETAPA - Ajuste pelo fator D_Y

- Valores calculados: $(\alpha_{F_0} \pm \sigma_{F_0}) = \dfrac{(\alpha_F \pm \sigma_F)}{e^{-\lambda t}}$

TEMPO (min)	$(\alpha_{F_0} \pm \sigma_{F_0})$ (cpm)
1531	(5,39 ± 0,72)
5641	(7,21 ± 0,83)
7063	(5,68 ± 0,75)
10059	(7,29 ± 0,98)
15727	(6,29 ± 1,02)

9ª ETAPA - Média de α_{F_0}

- Valores calculados: $\alpha_{F_0} = \sum_{i=1}^{N} \alpha_{F_0} / N$

$$\sigma^2_{F_0} = \sum_{i=1}^{N} \sigma^2_{F_0} / N$$

- Média de α_{F_0} = (6,37 ± 0,87) cpm

10ª ETAPA - Ajuste pelo fator E_Y

- Eficiência de contagem: $(E_Y \pm \sigma_{E_Y})$ = (0,28 ± 0,05)

- Atividade do Estrôncio-90 (A_{Sr-90})

$$(A_{Sr-90} \pm \sigma_{A_{Sr-90}}) = \frac{(\alpha_{F_O} \pm \sigma_{F_O})}{60 \cdot (E_Y \pm \sigma_{E_Y})}$$

- Atividade do Estrôncio-90 = (0,38 ± 0,08) Bq

massa da amostra = 3,08887 g

- **Atividade do estrôncio-90 corrigida pela massa:** (0,12 ± 0,02) Bq/g

11ª ETAPA - Ajuste pelo fator I_Y

- Atividade do Estrôncio-90 corrigida ($A_{Sr-90(C)}$)

$$(A_{Sr-90(C)} \pm \sigma_{A_{Sr-90(C)}}) = \frac{(A_{Sr-90} \pm \sigma_{A_{Sr-90}})}{I_Y}$$

$I_Y = (1 - e^{-\lambda t})$

t = 21600 min

$(A_{Sr-90(C)} \pm \sigma_{A_{Sr-90(C)}}) = (0,12 \pm 0,02)\ Bq.g^{-1}$

12ª ETAPA - Ajuste pela data de referência

- Data de referência: (01/01/1990) = 1382 dias

- Atividade do Estrôncio-90 = ($A_{Sr\text{-}90(C)} \pm \sigma_{Sr\text{-}90(C)}$) = (0,13 ± 0,03) $Bq.g^{-1}$

ATIVIDADE DO ESTRÔNCIO-90 FINAL = (130 ± 30) $Bq.Kg^{-1}$

VALOR CERTIFICADO = 102 (62-129) $Bq.Kg^{-1}$

02 NOV 1994