

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

IRAM ALVES DE MOURA

**CONFIABILIDADE DA TÉCNICA DO CONTADOR
PROPORCIONAL DE FLUXO GASOSO PARA A
QUANTIFICAÇÃO DE RA-226 E RA-228 EM ÁGUA
NO CRCN-NE**

Recife

2018

IRAM ALVES DE MOURA

**CONFIABILIDADE DA TÉCNICA DO CONTADOR
PROPORCIONAL DE FLUXO GASOSO PARA A
QUANTIFICAÇÃO DE RA-226 E RA-228 EM ÁGUA
NO CRCN-NE**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

M929c

Moura, Iram Alves de.

Confiabilidade da técnica do contador proporcional de fluxo gasoso para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 em água no CRCN-NE. / Iram Alves de Moura. - Recife: O Autor, 2018.

71 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.

Inclui referências.

1. Rádio. 2. Séries radioativas. 3. CPF. I. França, Elvis Joacir de, orientador. II. Título

CDD 621.48 (22. ed.)

UFPE
BDEN/2018-21

Quantificação de RA-226 e RA-228 em Água no CRCN-NE

Iram Alves de Moura

APROVADA EM: 28.02.2018

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Joacir de França

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Dário Costa Primo – DEN/UFPE

Prof. Dr. Thiago Oliveira dos Santos – CRCN-NE/CNEN

Profa. Dra. Maria José Filgueiras Gomes – DEQ/UFRPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

*À minha família e ao meu
orientador por todo apoio e
incentivo,*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho de dissertação de mestrado não poderia chegar a bom porto sem o valioso apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Elvis Joacir De França, por toda a paciência, empenho e sentido prático com que sempre me orientou neste trabalho e em todos aqueles que realizei durante os seminários do mestrado, inclusive fora do seu horário de trabalho. Muito obrigado por me ter corrigido quando necessário sem nunca me desmotivar.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus colegas do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), especialmente a Crescêncio Andrade Silva Filho, Déric Amaral, José Daniel Paiva, Luiz da Silva Neto, Mariana Santos, Marcelo Magalhães e Paulo da Silva Neto, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos.

Agradeço aos funcionários do CRCN-NE e do Departamento de Energia Nuclear-UFPE, principalmente a Nilvânia, Kalydja e Adelmo da Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, que foram sempre prestativos.

Por último, quero agradecer à minha esposa e aos meus filhos pelo apoio incondicional que me deram ao longo da elaboração deste trabalho.

RESUMO

O SEAMB/CRCN-NE participa das rodadas do Programa Nacional de Intercomparação - PNI coordenado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria- IRD, para a monitoração de sua capacidade de determinação de Ra-226 e Ra-228 em água pela técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso - CPF. Contudo, foram detectados resultados sistematicamente fora do controle estatístico, necessitando-se da revisão de toda rotina analítica. Assim, este trabalho teve como objetivo reavaliar as principais etapas da metodologia empregada e garantir a confiabilidade da técnica do CPF para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água. Após o estudo das etapas mais importantes, foram avaliadas a estocagem das soluções a partir da quantificação de Ra-226 por Cintilação Líquida e a qualidade das soluções de carreador por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Foi também realizado controle estatístico da qualidade do contador proporcional Tennelec utilizado nas rodadas do PNI a partir da monitoração (índices z) dos platôs alfa e alfa/beta, eficiências intrínsecas alfa e beta e dos brancos analíticos entre os anos de 2012 e 2017. Para a reanálise das amostras do PNI, foram determinados novamente as eficiências de Ra-226 e Ra-228 do método, o coeficiente e a constante de auto-absorção, utilizando o protocolo previamente estabelecido. As soluções do PNI, nas condições de estocagem, mantiveram as concentrações de Ra-226, enquanto que os resultados das soluções de carreador de rádio permitiram confirmar suas aplicabilidades para a determinação de rendimento químico. Para as variáveis monitoradas platôs alfa e alfa/beta, eficiências alfa e beta e branco analítico, não foram encontrados vieses que comprometessem a metodologia empregada. Com os novos valores de eficiências de Ra-226 e de Ra-228, do coeficiente e da constante de auto-absorção, os resultados obtidos para as amostras das quatro rodadas de intercomparação dos anos de 2016 e 2017 mostraram-se satisfatórios de acordo com os valores do desvio normalizado (D), parâmetro utilizado para a avaliação da performance dos laboratórios no PNI. Desse modo, a revisão do protocolo analítico otimizou o desempenho do SEAMB/CRCN-NE para a quantificação desses dois radionuclídeos em amostras de água.

Palavras-chave: Rádio. Séries radioativas. CPF

ABSTRACT

The SEAMB/CRCN-NE participates in the runs of the Brazilian National Intercomparison Program – PNI, coordinated by the Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD, for monitoring the capability of the determination of Ra-226 and Ra-228 in water by Gas Flow Proportional Counter Technique - GFPC. Nevertheless, outlier results have been detected, needing the revision of the whole analytical routine. Therefore, this work aims at the re-evaluation of the main steps of methodology and the reliability assurance of the GFPS technique for quantifying Ra-226 and Ra-228 in water samples. After the study of the most important steps, the storage of PNI solutions was evaluated by means of the quantification of Ra-226 by Liquid Scintillation and the quality of carrier solution was assessing by means of the Flame Atomic Absorption Spectrometry. Moreover, the statistical control of the proportional counter Tennelec was carried out by the monitoring (z score) of the alpha and alpha/beta plateaus, alpha/beta intrinsic efficiencies and the analytical blanks between 2012 and 2017. For the re-analysis of PNI samples, Ra-226 and Ra-228 efficiencies of the method, the auto-absorption coefficient and constant were re-determined using the protocol previously established. The PNI solutions, in the storage conditions, have preserved the Ra-226 concentrations, while the results of the radium carrier solutions have confirmed their applicability for determining the chemical yield. For the monitored variables alpha and alpha/beta plateaus, alpha and beta efficiencies and the analytical blank, there were no biases that would impair the applied methodology. With the new values of Ra-226 and Ra-228 efficiencies of the method, the auto-absorption coefficient and the constant, the obtained results for the samples from the 2016-2017's intercomparisons were satisfactory according to the normalized deviation (D) values, parameter used for the performance evaluation of PNI laboratories. Therefore, the revision of the analytical protocol has optimized the SEAMB/CRCN-NE performance for quantification of both radionuclides in water samples.

Keywords: Radium. Radioactive Series. GFPC

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Descarga de águas subterrâneas submarinhas.....	24
Figura 2 – Esquema de um contador proporcional de fluxo gasoso.	27
Figura 3 – Visualização ortogonal de uma avalanche provocada por um elétron simples simulada por Monte Carlo. A densidade do sombreamento indica a concentração de elétrons formada na avalanche.....	28
Figura 4 – Diagrama de bloco simplificado de um Espectrômetro de Cintilação Líquida.	29
Figura 5 – Fluxograma do procedimento radioquímico para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 pela técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso.	35
Figura 6 – Diagrama de Ishikawa para a garantia de confiabilidade dos resultados da determinação de Ra-226 e Ra-228 em água pela técnica do CPF.	38
Figura 7 – Quantulus 1220 Ultra LowLevel da Perkin Elmer.	40
Figura 8 – Contador Proporcional de Fluxo Gasoso utilizado nas análises radiométricas	43
Figura 9 – Fontes de calibração mista (Sr-90 + Y-90) e de Am-241 para atividade alfa e beta, respectivamente.	44
Figura 10 – Curva de taxa de contagem do platô alfa utilizando a fonte de Am-241. ..	45
Figura 11 – Curva de taxa de contagem do platô alfa/beta utilizando a fonte de Sr-90+Y-90.	45
Figura 12 – Procedimento de preparação da solução padrão de Ra-226 para cálculo de K, η_{abs} e eficiência	47
Figura 13 – Gráfico de controle para o parâmetro voltagem de operação do platô alfa	54
Figura 14 – Gráfico de controle para o parâmetro voltagem de operação do platô alfa/beta	55
Figura 15 – Gráfico de controle estatístico da eficiência alfa	56
Figura 16 – Gráfico de controle estatístico da eficiência beta	57

Figura 17 – Controle estatístico para o branco analítico das emissões alfa	58
Figura 18 – Controle estatístico para o branco analítico das emissões beta	58
Figura 19 - Equilíbrio secular para a quantificação de Ra-226 pelo CPFG	59
Figura 20 – Determinação do coeficiente de auto-absorção de Ra-226 ($\eta_{abs}(Ra226)$) e a constante do coeficiente de auto-absorção (K)	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potabilidade com relação aos parâmetros radioquímicos da água para consumo humano.	18
Tabela 2 – Taxas de exposição do ser humano à radiação ionizante.	18
Tabela 3 – Lista das partículas dos raios cósmicos responsáveis pela formação dos radionuclídeos cósmicos	19
Tabela 4 – Principais características de alguns radionuclídeos cosmogênicos	20
Tabela 5 – Radionuclídeos primordiais de meia-vida longa.....	21
Tabela 6 – Radionuclídeos da série radioativa natural do U-238, com meias-vidas, modos de decaimento e energia da partícula emitida.....	21
Tabela 7 – Radionuclídeos da série radioativa natural do ²³² Th, com meias-vidas, modos de decaimento e energia da partícula emitida.....	22
Tabela 8 – Propriedades físicas das partículas nucleares alfa e beta.	25
Tabela 9 – Resultado obtidos no PNI para determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água pelo SEAMB/CRCN-NE.....	32
Tabela 10 – Características das amostras selecionadas para os ensaios.	39
Tabela 11 – Condições analíticas para a determinação de Ba por FAAS	42
Tabela 12 – Valores obtidos e de referência das amostras das rodadas do PNI/IRD quantificados por Cintilação Líquida e índices z.....	52
Tabela 13 – Resultados dos carreadores de rádio analisados por FAAS	53
Tabela 14 – Resultados médios dos rendimentos químicos com a solução de Ba ²⁺ 2....	53
Tabela 15 – Valores obtidos anteriormente e atuais, e de referência para a determinação de Ra-226 em amostras de água do PNI/IRD.....	61
Tabela 16 – Valores obtidos anteriormente, obtidos atuais e de referência para a determinação de Ra-228 em amostras de água do PNI/IRD	63

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CLUBR	Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CPFG	Contador Proporcional de Fluxo Gasoso
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LSC	<i>Liquid Scintillation Counting</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PNI	Programa Nacional de Intercomparaes
SEAMB	Serviço de Monitoração Ambiental
SGD	<i>Submarine Groundwater Discharge</i>
USNRC	<i>United States Nuclear Regulatory Commission</i>
UNSCEAR	<i>United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 Potabilidade de água.....	16
2.2 Radioatividade natural.....	18
2.3 Radiação cósmica e os radionuclídeos cosmogênicos	19
2.4 Radionuclídeos primordiais e as séries de decaimento	20
2.5 Rádio e seus isótopos	23
2.5.1 Isótopos de rádio como traçadores ambientais.....	23
2.5.2 Rádio no organismo humano.....	24
2.6 Técnicas analíticas nucleares para as medições de Ra-226 e Ra-228 ..	26
2.6.1 Contador Proporcional de Fluxo Gasoso	26
2.6.2 Espectrometria de Cintilação Líquida.....	28
2.7 Rastreabilidade	30
2.7.1 Programa Nacional de Intercomparação- IRD.....	31
2.7.2 Desempenho do SEAMB/CRCN-NE/CNEN no PNI-IRD para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em água.....	32
3 MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Fluxograma da análise radiométrica	34
3.2 Procedimento radioquímico padrão do SEAMB/CRCN-NE	34
3.3 Amostras do PNI.....	38
3.4 Determinação de Ra-226 por CLUBR.....	39
3.4.1 Preparação das amostras	39
3.4.2 Determinação da concentração de atividade de Ra-226	40
3.5 Verificação das soluções dos carreadores.....	42

3.6 Contador Proporcional de Fluxo Gasoso - CPF	43
3.6.1 Instrumentação	43
3.6.1.1 Obtenção do platô alfa e alfa/beta	44
3.6.1.2 Eficiências para as medições de radiações alfa e beta do CPF	46
3.6.2 Determinação do coeficiente ($\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$) de autoabsorção, da constante (K) e eficiência do Ra-226	46
3.6.3 Eficiência do ^{228}Ra	48
3.6.4 Cálculos da concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228	49
3.7 Análise dos resultados	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Determinação de Ra-226 por CLUBR	52
4.2 Solução de carreador de rádio	53
4.3 Controle estatístico da qualidade do CPF	54
4.3.1 Platôs alfa e alfa/beta	54
4.3.2 Eficiências alfa e beta	56
4.3.3 Branco analítico	57
4.4 Equilíbrio secular	59
4.5 Coeficiente de auto-absorção	60
4.6 Resultados das análises das amostras do PNI	60
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A água desempenha papel crucial em todas as funções dos ecossistemas, sendo a matéria fundamental para existência da vida. Com a elevada dependência de recursos hídricos para todas as atividades necessárias, incluindo transporte de eletrólitos e nutrientes, controle osmótico, controle de temperatura do corpo e meio para as reações químicas, a garantia da qualidade, relacionada intimamente com a potabilidade, é de extrema relevância para a manutenção da saúde humana e ambiental.

A potabilidade das águas envolve parâmetros microbiológicos, físico-químicos e radiológicos (BRASIL, 2011). Os parâmetros radiológicos avaliam a radioatividade presente nas águas em que, dependendo da radiação total emitida por partículas alfa ou beta, é recomendada a quantificação de Ra-226 e Ra-228, assim como de outros radionuclídeos importantes para proteção radiológica. Também deve ser realizada a quantificação de outros radionuclídeos perante solicitação da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN (BRASIL, 2011).

Como parte dos serviços de análises de parâmetros radiológicos de potabilidade em água, o Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste–SEAMB/CRCN-NE/CNEN garante o nível metrológico do método analítico para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em água. Para isso, os resultados das quantificações de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água contaminadas com concentração conhecida do PNI obtidos pelo SEAMB/CRCN-NE/CNEN são enviados para o Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD/CNEN. Esse programa busca padronizar as técnicas analíticas nucleares, principalmente a técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPF, no território brasileiro para a determinação de radionuclídeos naturais como Ra-226 e Ra-228 em água. A avaliação das rodadas é realizada pelo IRD, compilando os resultados e os desempenhos obtidos na forma de relatórios. Historicamente, o SEAMB vem tendo desempenho satisfatório, todavia, torna-se necessária a revisão dos métodos estabelecidos como esforço contínuo para a garantia da qualidade dos resultados, favorecendo a confiabilidade da determinação de Ra-226 e Ra-228 em água.

O presente trabalho tem como objetivo principal revisar as principais etapas e demonstrar a confiabilidade da metodologia de determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água utilizada pelo SEAMB/CRCN-NE a partir da revisão das etapas do

procedimento radioquímico com aplicação de técnicas estatísticas de controle de qualidade nas etapas de medição. Dentre os objetivos específicos, têm-se:

- Empregar a Espectrometria de Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo – CLUBR para comprovar a manutenção da qualidade das soluções enviadas pelo PNI-IRD/CNEN, devido ao tempo de armazenamento;
- Garantir a qualidade das soluções de carreador de rádio por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama;
- Monitorar as principais etapas envolvidas na determinação de Ra-226 e Ra-228 em água a partir de conceitos de garantia de qualidade do procedimento analítico,
- Otimizar a metodologia de determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água, consolidando o procedimento radioquímico do SEAMB/CRCN-NE/CNEN.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Potabilidade de água

A água de qualidade deve atender aos padrões de potabilidade estabelecidos pelos órgãos responsáveis. Toda a água a ser usada em um suprimento público ou privado deve ser potável e não deve ser quimicamente pura. A água carente de matéria dissolvida e em suspensão não tem paladar e é desfavorável à saúde humana. Desta forma, manter a água potável e constantemente disponível ao homem é uma das obrigações dos órgãos governamentais fiscalizadores. Por ser um bem essencial à saúde, é de responsabilidade do poder público e de toda sociedade (SILVA, 2004).

Para ser considerada potável, a água destinada ao abastecimento público deve atender aos valores permissíveis dos parâmetros químicos, físicos, organolépticos e microbiológicos de qualidade. No Brasil, estes parâmetros estão regulamentados pela Portaria do Ministério da Saúde Nº 2.914 de 2011 (BRASIL, 2011).

De acordo com dados do Serviço Geológico do Brasil - CPRM (2001), houve um crescimento acelerado na utilização de água de origem subterrânea em quase todos os países do mundo. As águas subterrâneas apresentam a vantagem de serem naturalmente filtradas e purificadas devido à infiltração, produzindo água com maior qualidade. Esse tipo de água, por possuir elevado poder de percolação no solo e elevada capacidade de solubilização de substâncias químicas, possui quantidade maior de radionuclídeos, o que contribui significativamente para a ingestão de substâncias radioativas quando comparada com aquelas provenientes de alimentos (LAURIA, 1986).

Entre os anos de 1980 a 1990, as pesquisas sobre águas subterrâneas davam enfoque aos problemas de avaliação quantitativa da reserva, todavia, atualmente, o controle da qualidade tornou-se bastante relevante. As atenções foram dirigidas para as contaminações de águas subterrâneas por resíduos industriais, resíduos de depósitos de lixo urbano como o chorume, derramamento dos produtos derivados do petróleo, uso de fertilizantes, pesticidas, herbicidas em atividades agrícolas e, ainda, rejeitos radioativos depositados em formações geológicas profundas (FEITOSA et al., 2008).

Levando-se em consideração os riscos à saúde pública, os custos e a praticidade na fixação de uma concentração máxima permissível para cada radioisótopo, os órgãos vinculados à Radioproteção têm desenvolvido constantes estudos sobre padrões de

referência para a qualidade da água, buscando atualizar constantemente as tabelas das normas e recomendações à medida que novos fatos científicos surjam (TAUHATA, 2014).

A concentração de radionuclídeos presentes nos diversos tipos de água depende de sua origem e dos locais de estoque, em que a água pode carregar materiais radioativos que estão no solo e no ar. Dentre os radionuclídeos encontrados tanto em água de superfície quanto em águas subterrâneas, os que despertam maior interesse, devido aos riscos de danos à saúde associados à quantidade ingerida, são U-238, U-234, Ra-226, Ra-228 e Rn-222. Outros radionuclídeos considerados importantes, como Th-232, Th-230 e Th-228, normalmente ocorrem em baixas concentrações, como resultado da insolubilidade relativa de algumas espécies químicas em condições ambientais normais (TSEZOS; VOLESKY, 1981). Quando presentes em alimentos, água ou ar, tais radioisótopos podem ser incorporados no organismo humano por ingestão e inalação. Um radionuclídeo de importância para a segurança radiológica é o radônio, que provém imediatamente do decaimento radioativo de Ra-226. Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2008) e o Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), é de extrema importância a avaliação da radioatividade na água para proteção radiológica.

A portaria de potabilidade da água, Número 2.914 de 12 de dezembro de 2011, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água, pelo controle de qualidade da água e as autoridades sanitárias com a missão de garantir a qualidade da água “para consumo humano”. É estabelecido que a água produzida e distribuída para população deve ser controlada, assim como a quantidade mínima e a frequência com que as amostras devem ser coletadas, bem como os parâmetros e limites permissíveis do ponto de vista microbiológicos, físicos, químicos e radioativos.

No artigo 38 da Portaria Número 2.914 do Ministério da Saúde, faz-se referência ao padrão de potabilidade da água com relação aos valores de referência do ponto de vista radiológico. A análise da radioatividade alfa/beta total é indicada como avaliação preliminar. Caso os níveis máximos preconizados pelo Ministério da Saúde (Tabela 1) sejam superados, deve ser realizada análise específica para radionuclídeos presentes (BRASIL, 2004).

Tabela 1– Potabilidade com relação aos parâmetros radioquímicos da água para consumo humano.

Parâmetro	Valor máximo permitido (Bq L ⁻¹)
α total	0,5
β total	1,0

Fonte: BRASIL (2011).

Esses emissores alfa e beta presentes na água podem ser pertencentes às Séries Radioativas primordiais do ²³⁸U e do ²³²Th, responsáveis pela exposição da população humana à radiação ionizante classificada como radioatividade natural.

2.2 Radioatividade natural

Independente da origem (cósmica ou terrestre), aproximadamente 70% da radiação ionizante a que o homem está exposto é proveniente de fontes radioativas naturais (UNSCEAR, 2000). Logo, a exposição à radiação natural aos seres humanos é bastante superior às fontes artificiais. Os dados sobre a radiação natural no sistema terrestre estimam dose de, aproximadamente, 2,4 mSv ano⁻¹ (UNSCEAR, 2000). Radônio é responsável por mais de 50% da radiação ionizante de acordo com a Tabela 2 (UNSCEAR,2000).

Tabela 2 - Taxas de exposição do ser humano à radiação ionizante.

Fontes de Radiação Ionizante	Taxa de exposição (%)
Radônio	54
Raio- X-Médico	11
Radiação interna	11
Radiação Terrestre	8
Radiação Cósmica	8
Medicina Nuclear	4
Produtos Consumidos	3
Outros	1

Fonte: UNSCEAR (2000).

A radioatividade natural pode ser proveniente de 70 isótopos radioativos dos 340 isótopos formados na natureza, sendo classificados em:(A) primordiais com meias-vidas longas, que estiveram presentes na Terra desde a sua formação;(B) secundários, que são derivados do decaimento radioativo dos primordiais e (C) cosmogênicos, que são constantemente produzidos por bombardeamento de núclídeos estáveis por raios cósmicos na atmosfera. Os mais significativos, do ponto de vista de dose para a população, são H-3 (trítio), Be-7, C-14 e Na-22. Em geral, são emissores beta de pequena energia e com curtas meia-vidas. Todos os elementos com números atômicos superiores a 80 têm isótopos radioativos e todos os isótopos com números atômicos superiores a 83 são radioativos (EISENBUD; GESELL, 1997). Porém, também existem radionuclídeos com números atômicos abaixo de 80.

2.3 Radiação cósmica e os radionuclídeos cosmogênicos

As partículas dos raios cósmicos da Tabela 3, ao entrarem em contato com as camadas atmosféricas, originam os radionuclídeos cosmogênicos (BONOTTO; SILVEIRA, 2006). Tais radionuclídeos, não apresentam grandes contribuições com relação às doses de radiação, excetuando os radionuclídeos ^{14}C , ^3H e ^{22}Na , que são essenciais nos processos metabólicos dos seres humanos.

Tabela 3 – Lista das partículas dos raios cósmicos responsáveis pela formação dos radionuclídeos cósmicos

Partícula	Abundância
Prótons de alta energia	85%
Partículas alfa	14%
Íons pesados	1%

Fonte: UNSCEAR (2000)

A exposição terrestre à radiação cósmica ocorre de maneira heterogênea. As zonas polares recebem quantidade maior de partículas quando comparadas com as zonas equatoriais. Isso ocorre devido ao campo magnético terrestre que possui a capacidade de desviar as partículas e radiações na região do Equador (HEILBRON et al.,2004). O aumento da altitude é um fator que contribui para o incremento da exposição às radiações, triplicando ou quadruplicando o risco radiológico para as populações que vivem a alguns

milhares de metros de altitude (HEILBRON et al., 2004). Alguns radionuclídeos cosmogênicos estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais características de alguns radionuclídeos cosmogênicos

Radionuclídeos	Meia-vida	Tipo de radiação	Probabilidade de emissão (%)	Razão de produção atmosférica (átomos cm ⁻² s ⁻¹)
³ H	12,33 anos	β	100	0,25
¹⁴ C	5.730 anos	CE*	100	1,8
²² Na	2.602 anos	CE*	100	5,6x10 ⁻⁵
³⁶ S	87,51 dias	β	100	1,3x10 ⁻³

*CE = Captura eletrônica.

Fonte: Adaptado de UNSCEAR (2000).

Esses radionuclídeos não devem contribuir grandemente para a radioatividade encontrada em amostras de água, por isso alguns radionuclídeos como o trítio possuem limites bastante elevados (máximo de 3,0 Bq L⁻¹) em água potável. Porém, existe tratamento diferenciado para regiões próximas a instalações nucleares devido à geração artificial desse radionuclídeo (CANADIAN NUCLEAR SAFETY COMMISSION, 2008).

2.4 Radionuclídeos primordiais e as séries de decaimento

Os radionuclídeos presentes desde a formação do universo são denominados radionuclídeos primordiais. Dentre eles, existem apenas alguns que apresentam meia-vida compatível com a idade da terra (BONOTTO; SILVEIRA,2004). Na Tabela5, estão listados alguns radionuclídeos primordiais. As fontes de radiação terrestre mais importantes são K-40, Rb-87 e as duas séries de elementos radioativos que tem sua origem no decaimento do U-238 e Th-232. Outros radionuclídeos da série de decaimento do U-235 têm influência quase desprezível para a exposição humana à radiação natural (UNSCEAR, 2000).

Tabela 5 - Radionuclídeos primordiais de meia-vida longa

Radionuclídeos	Meia-vida (em anos)	Radionuclídeos	Meia-vida (em anos)
^{238}U	$4,468 \times 10^9$ a	^{115}In	$4,410 \times 10^{14}$ a
^{235}U	$7,040 \times 10^8$ a	^{176}Lu	$3,760 \times 10^{10}$
^{232}Th	$1,400 \times 10^{10}$ a	^{147}Sm	$1,060 \times 10^{11}$
^{40}K	$1,248 \times 10^9$ a	^{50}V	$>2,400 \times 10^{17}$
^{87}Rb	$4,970 \times 10^{10}$ a	^{138}La	$1,030 \times 10^{11}$

Fonte: Adaptado de UNSCEAR (2000).

Os isótopos U-238 (Tabela 6) e Th-232 (Tabela 7) são os principais radionuclídeos-pais responsáveis pelas séries radioativas naturais de importância para a proteção radiológica. O urânio natural é composto por U-238(99,28%), U-235(0,71%) e U-234 (0,0054%) (WISSER; WILKEN, 2003). Em regiões com material geológico com teores anômalos de U-238 e Th-232, estes radionuclídeos são transferidos às águas subterrâneas devido aos processos físico-químicos de dissolução ou lixiviação, criando águas minerais radioativas (OLIVEIRA, 1993).

Tabela 6 - Radionuclídeos da série radioativa natural do U-238, com meias-vidas, modos de decaimento e energia da partícula emitida.

Radionuclídeo	Meia-vida	Desintegração	Energia (MeV)
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$ a	α	4,2
^{234}Th	24,1 d	β	0,19
^{234}Pa	1,159 min* 6,7 h	β	2,32 1,13
^{234}U	$2,455 \cdot 10^5$ a	α	4,768
^{230}Th	$7,540 \cdot 10^4$ a	α	4,68
^{226}Ra	1600 a	α	4,777
^{222}Rn	3,8235 d	α	5,486
^{218}Po	3,098 min	α	5,998

Continua...

Tabela 6 - Radionuclídeos da série radioativa natural do U-238, com meias-vidas, modos de decaimento e energia da partícula emitida.

Radionuclídeo	Meia-vida	Desintegração	Energia (MeV)	Conclusão
²¹⁴ Pb	27,06 min	β	0,7	
²¹⁸ At	1,5 s	α	6,63	
²¹⁴ Bi	19,9 min	α β	5,51 3,71	
²¹⁴ Po	1,636·10 ⁻⁴ s	α	7,683	
²¹⁰ Tl	1,30 min	β	1,9	
²¹⁰ Pb	22,20 a	β	0,017	
²¹⁰ Bi	5,012 d	β	1,155	
²¹⁰ Po	138,376 d	α	5,3	
²⁰⁶ Tl	4,202 min	β	1,51	
²⁰⁶ Pb		Estável		

*Forma metaestável

Fonte: Modificado de Nacional Nuclear Data Center (2018).

Tabela 7 - Radionuclídeos da série radioativa natural do ²³²Th, com meias-vidas, modos de decaimento e energia da partícula emitida.

Radionuclídeos	Meia-vida	Desintegração	Energia (MeV)
²³² Th	1,40·10 ¹⁰ a	α	4,007
²²⁸ Ra	5,75 a	β	0,040
²²⁸ Ac	6,15 h	β	2,18
²²⁸ Th	1,9125 a	α	5,423
²²⁴ Ra	3,6319 d	α	5,681
²²⁰ Rn	55,6 s	α	6,28
²¹⁶ Po	0,145 s	α, β	6,774
²¹² Pb	10,64 h	B	0,580
²¹⁶ At	3,0·10 ⁻⁴ s	A	7,79
²¹² Bi	60,55 min	α, β	6,086;2,25
²¹² Po	2,99·10 ⁻⁷ s	α	8,78
²⁰⁸ Tl	3,053 min	β	1,79
²⁰⁸ Pb		Estável	

Fonte: Modificado de National Nuclear Data Center (2018).

Dentre os filhos do decaimento do urânio e tório, destacam-se os isótopos de rádio, principalmente Ra-226 e Ra-228, com grande relevância para a potabilidade radiológica da água.

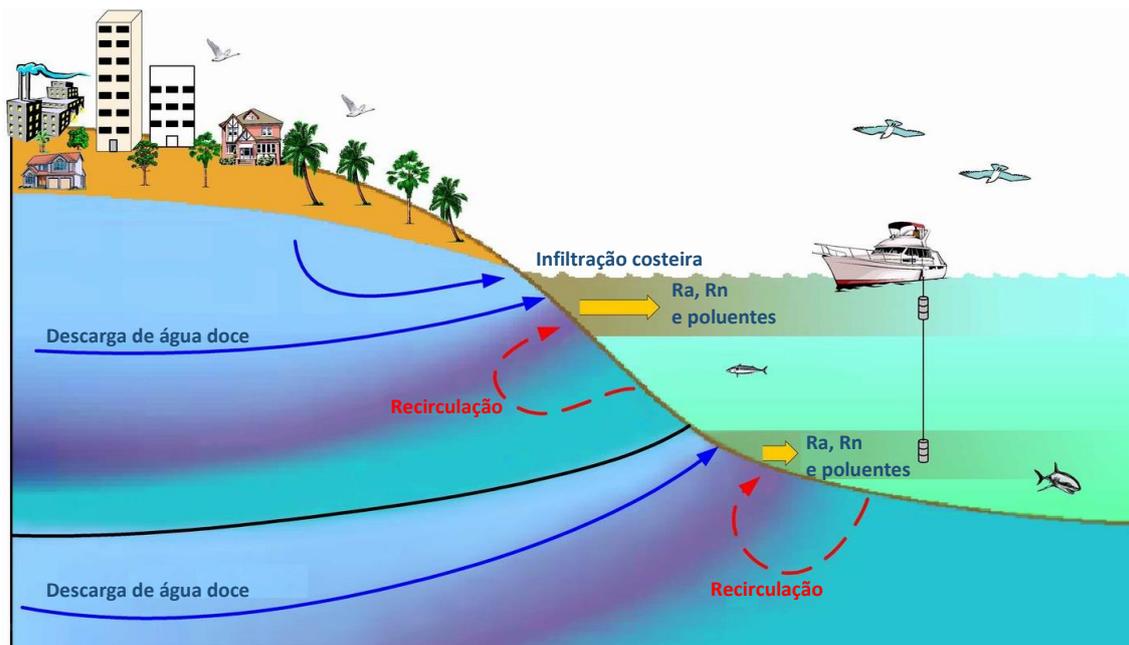
2.5 Rádio e seus isótopos

O elemento químico rádio pertence ao Grupo IIA - Metais Alcalinos Terrosos com características metálicas, formando álcalis ao reagir com a água. Além disso, possui a capacidade de emitir radiação (radioativo) com quatro isótopos naturais pertencentes às Séries Radioativas. Na série do U-235, tem-se o Ra-223 com meia-vida de 11,4 dias e emissão alfa no decaimento radioativo, enquanto que, na série do U-238, Ra-226 apresenta meia-vida de 1.600 anos e emissão de partículas alfa. Na Série do Th-232, ocorrem dois isótopos do rádio: ^{224}Ra , com meia-vida de 3,64 dias e emissão alfa, e o ^{228}Ra , com meia-vida de 5,75 anos, sendo um emissor de partículas beta (GEIBERT, 2008). Suas propriedades químicas são semelhantes às de Ca (RUTGERS VAN DER LOEFF, 2001), o que aumenta o interesse por sua quantificação em matrizes ambientais.

2.5.1 Isótopos de rádio como traçadores ambientais

Rádio pode formar hidróxidos, cloretos e carbonatos na forma de complexos, alterando a mobilidade dos seus isótopos em solução (BONOTTO; SILVEIRA, 2004). Os isótopos de Ra encontram-se dissolvidos nas águas dos oceanos, nos quais são introduzidos nas águas subterrâneas submarinas na interface com os sedimentos ali presentes, sendo importantes traçadores ambientais (OLIVEIRA et al, 2001; MOORE; OLIVEIRA, 2001). O decaimento do ^{230}Th presente nos sedimentos produz Ra-226, que é liberado para a água do mar. Por ser solúvel ao longo da coluna de água (RUTGERS VAN DER LOEFF et al., 2008), pode ser utilizado em estudos de monitoração de movimentos de água no oceano e da influência da descarga de águas subterrâneas – SGD (do inglês “*Submarine Groundwater Discharge*”) em ambientes costeiros (KOCZY, 1958; OLIVEIRA et al., 2001) como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Descarga de águas subterrâneas submarinhas



Fonte: Modificado de IAEA (2008).

Rádio e radônio são enriquecidos na SGD quando comparados à água do mar. Fontes de SGD podem ser detectadas pela medição da distribuição espacial de rádio e radônio nas águas costeiras. Variações temporais nas suas concentrações de atividade – principalmente resultantes da mistura entre SGD e água do mar trazida pelas ondas – permite a determinação do volume de SGD (MULLIGAN; CHARETTE, 2006) (Figura 1).

Isótopos do rádio estão presentes nas rochas e em águas subterrâneas. Nas regiões com elevadas concentrações de urânio e de tório no solo e nas rochas, a probabilidade de absorção pode ser grande, devido à necessidade do consumo de água, à produção agrícola e à pecuária, que podem conter altas concentrações dos radioisótopos. Nesse caso, o acúmulo destes radionuclídeos pode contribuir para o aumento da dose radiológica (IAEA, 2010).

2.5.2 Rádio no organismo humano

Os veículos de transporte de rádio para os seres humanos são os alimentos e a água. Estudos demonstram que, no esqueleto humano, o radionuclídeo está em equilíbrio a uma concentração de Ra-226 aproximadamente 25 vezes maior com relação a ingestão diária. Por exemplo, se a concentração de rádio no esqueleto humano for de

aproximadamente 4,65 Bq, significa que o indivíduo consumia diariamente uma dose correspondente a 0,185 Bq (CAMARGO; MAZZILLI, 1998). Ra-226, por possuir meia-vida de 1.600 anos, origina uma nova série de decaimento, em que estão presentes radionuclídeos de grande importância do ponto de vista da proteção radiológica como Rn-222 e Po-210.

Os isótopos de Ra, por serem semelhantes ao Ca, são absorvidos facilmente pelos ossos (IAEA,2010).A ingestão de Ra-226 pelos organismos pode levar a formação de tumores na estrutura óssea (IAEA,1984), pois, com o decaimento desse radioisótopo por emissão alfa, o corpo fica sujeito a doses elevadas de radiação e o organismo acaba recebendo uma porcentagem elevada de energia depositada (MINAS GERAIS, 2009).

As partículas alfa são formadas por dois prótons e dois nêutrons, semelhante ao núcleo de um átomo de He. Por isso possuem características bastante diferenciadas das partículas beta, como indicado na Tabela 8. Por apresentar elevada massa, baixo poder de penetração e grande poder de ionização, as partículas alfa dissipam mais energia. Por isso, deve-se ter um cuidado especial com esse radioisótopo, em termos de proteção radiológica, evitando assim, os danos decorrentes da sua ingestão.

Tabela 8 - Propriedades físicas das partículas nucleares alfa e beta.

Partícula	Massa	Poder de Penetração	Poder de Ionização	Velocidade
Alfa	Grande	Baixo	Alto	Baixa
Beta	Muito pequena	Alto	Baixo	Alta

Fonte: O autor

A determinação do radioisótopo Ra-226, devido à elevada capacidade da partícula alfa interagir com o meio, exige processos mais rigorosos quando comparados com outras fontes de radiação (ASTM, 2004).A complexidade da determinação de isótopos é grande, mesmo com as técnicas analíticas nucleares atuais, pois há necessidade de separação química e medidas subsequentes para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 em água (USEPA, 2017).

2.6 Técnicas analíticas nucleares para as medições de Ra-226 e Ra-228

Dentre as técnicas analíticas mais comumente empregadas para a caracterização de Ra-226 em água, tem-se a técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso - CPFPG e a Espectrometria de Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo – CLUBR. Porém, para a determinação de Ra-228, é necessária a técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso devido à sensibilidade desse equipamento (USEPA, 2017).

O contador proporcional é caracterizado por utilizar um gás como meio de ionização pelas partículas carregadas. Esses detectores são os mais utilizados para a monitoração ambiental e podem ser aplicados para a quantificação de Ra-226 e Ra-228, a partir da preparação radioquímica das amostras (KNOLL, 2010).

A Cintilação Líquida é baseada na interação da partícula com um coquetel cintilador que absorve a energia cinética das partículas e a transforma em fótons de luz. Os fótons de luz produzidos são captados por um sistema de fotomultiplicadoras e os pulsos elétricos gerados são contabilizados e discriminados por um analisador multicanal (OLIVEIRA, 2014).

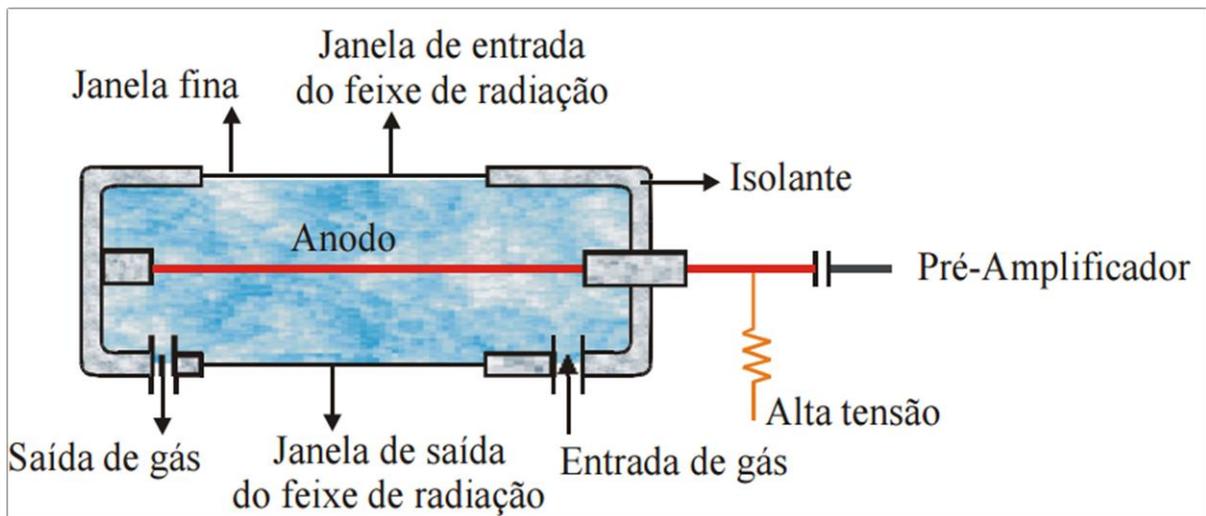
2.6.1 Contador Proporcional de Fluxo Gasoso

Os detectores a gás constituem os tipos mais tradicionais e difundidos de detectores de radiação ionizante, sendo utilizados desde as primeiras experiências com esse tipo de partícula. A interação das radiações com os gases provoca principalmente excitação e ionização dos seus átomos. Na ionização, formam-se pares elétron-íon que dependem de características dos gases utilizados e da radiação ionizante (TAUHATA et al., 2003).

Os detectores gasosos geralmente são compostos por um cilindro metálico, com um ânodo axial, repleto de gás, ou de uma mistura de gases, e um eletrodo central bem isolado das paredes. O próprio corpo da câmara funciona como o cátodo, e o sistema é dotado de uma entrada e uma saída para o gás (Figura 2). Uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo central e as paredes do cilindro. Quando partículas alfa ou beta interagem com o gás do detector, provocam ionização de suas moléculas e, sob a ação do campo elétrico, crescente no sentido do deslocamento dos íons, ocorre o movimento das

cargas no sentido dos eletrodos (cátodo ou ânodo). Tais partículas adquirem energia cinética suficiente para provocar ionização de mais moléculas da mistura gasosa, provocando uma reação em cadeia chamada de avalanche que amplifica o sinal. Conseqüentemente, formam-se no detector, correntes ou pulsos elétricos proporcionais à quantidade de íons primeiramente formados, produzindo picos de corrente mensuráveis em amplitude (ZAMBONI, 2007; KNOLL, 2010).

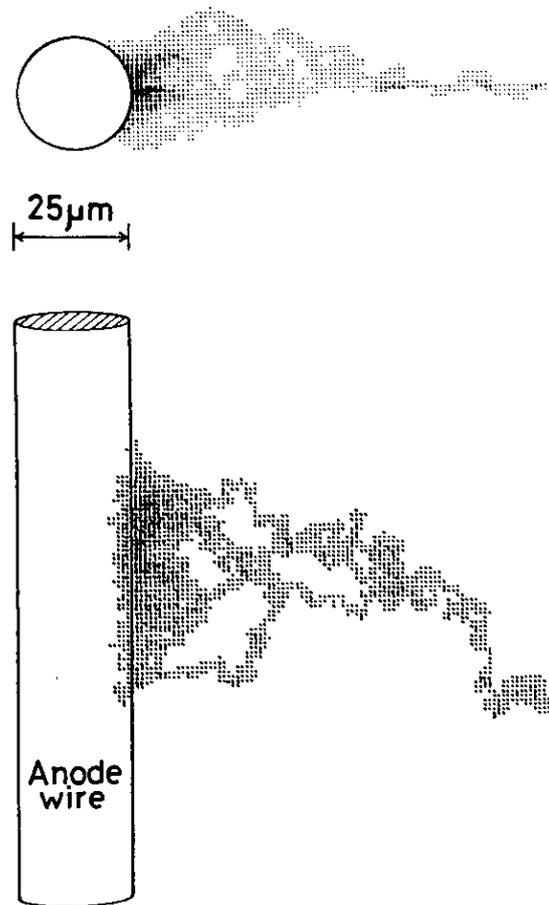
Figura 2 - Esquema de um contador proporcional de fluxo gasoso.



Fonte: Adaptado de Tauhata et al. (2003).

Uma representação do processo de avalanche pode ser observada na Figura 3. Nesse caso elucidativo, a avalanche é confinada a uma pequena distância ao longo da extensão do anodo e cobre somente uma extensão limitada da circunferência do anodo, orientada geralmente na direção do elétron incidente. Desse modo, o contador é capaz de responder a outros eventos ocorrentes no anodo antes que os íons tenham sido removidos do primeiro evento, proporcionando baixos tempos mortos nas medições pela técnica CPF (KNOLL, 2010).

Figura 3 – Visualização ortogonal de uma avalanche provocada por um elétron simples simulada por Monte Carlo. A densidade do sombreamento indica a concentração de elétrons formada na avalanche



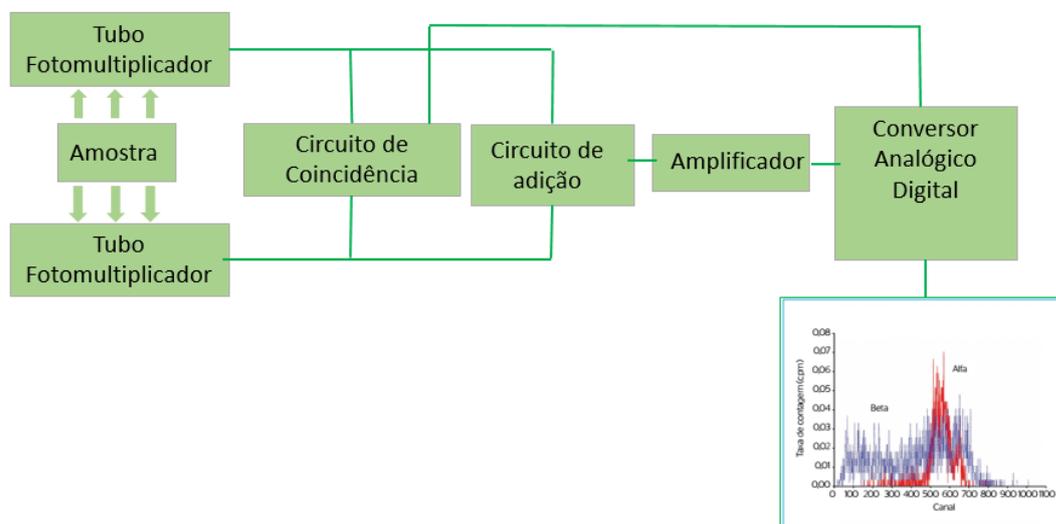
Fonte: Knoll (2001).

2.6.2 Espectrometria de Cintilação Líquida

A Espectrometria de Cintilação Líquida foi inicialmente utilizada nas determinações de emissores β de baixa energia. Posteriormente, com a implementação da separação entre radiação α e β por análise de pulsos nos espectrômetros comerciais dos anos 80, esta técnica passou a ser bastante empregada na análise de emissores α (OLIVEIRA, 2014). A utilização de materiais cintiladores para detecção de radiação é muito antiga - o sulfeto de zinco já era usado nas primeiras experiências com partículas α . Por essa razão, a aplicação de materiais cintiladores continua sendo uma das técnicas mais úteis para detecção e espectroscopia de radiações (TAUHATA et al., 2003).

A cintilação líquida utiliza uma solução cintiladora, ou coquetel cintilador, constituído por duas ou mais substâncias capazes de converter a energia da partícula incidente em fótons com comprimentos de onda adequados à máxima sensibilização da fotomultiplicadora utilizada (SANTOS, 2010). A energia das radiações pode ser absorvida pelo meio de três formas: térmica, iônica e excitação de moléculas da solução. Esta última excita os elétrons das camadas eletrônicas das moléculas do cintilador e estes, posteriormente, perdem a energia em excesso, emitindo fótons com intensidade proporcional à energia da radiação absorvida (OLIVEIRA, 2014). Esses fótons incidem em uma fotocélula extraíndo elétrons que são multiplicados em um fotomultiplicador. Com isso, é produzido pulso elétrico, que por sua vez, migra para um amplificador capaz de fornecer pulsos elétricos a um sistema eletrônico de contagem. Os pulsos são analisados e separados em função de sua altura e contados por um sistema multicanal (Figura 4) (OLIVEIRA, 2014).

Figura 4 - Diagrama de bloco simplificado de um Espectrômetro de Cintilação Líquida.



Fonte: Adaptado de Tauhata et al. (2003).

O coquetel cintilador é constituído por:

- Solvente. Normalmente é um hidrocarboneto aromático com a finalidade de absorver a energia liberada pelas partículas, transferindo-a para outras moléculas existentes no coquetel de cintilação, que emitirão os fótons desejados (SANTOS, 2010).

- Cintilador primário. Possui a função principal de absorver a energia de excitação das moléculas do solvente e emitir a energia absorvida em forma de luz. Deve apresentar características como emissão de fótons em grande quantidade, com curta duração e faixa de frequência adequada à máxima sensibilidade da fotomultiplicadora que estiver sendo utilizada. Além disso, deve ser suficientemente solúvel nas condições de trabalho exigidas e quimicamente estável, não reagindo com os outros componentes da solução (SANTOS, 2010).
- Cintilador secundário. Atualmente utilizado com a finalidade de reduzir certas extinções por coloração que podem surgir no sistema cintilador-amostra. A quantidade necessária deste cintilador numa amostra é bem menor que a do cintilador primário (10 a 100 vezes mais diluído) (SANTOS, 2010).

Com respeito às técnicas disponíveis, a necessidade de demonstração da confiabilidade das medições é fundamental para favorecer a comparabilidade dos resultados das determinações. Além disso, poucos laboratórios possuem técnicas analíticas nucleares que possam ser empregadas simultaneamente para a determinação de radionuclídeos ou avaliar independentemente alguma etapa do processo analítico. Obviamente, demonstrar a rastreabilidade ao Sistema Internacional de Medidas não é tarefa trivial, pois é um processo custoso e criterioso quanto aos equipamentos, padrões utilizados e recursos humanos (COPLIN; QI, 2009).

2.7 Rastreabilidade

Segundo INMETRO (2000), rastreabilidade é a propriedade do resultado de uma medida ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente padrões nacionais ou internacionais, por meio de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo fontes de incertezas estabelecidas.

Laboratórios europeus acreditados são responsáveis por assegurar a rastreabilidade em nível mais elevado na Europa, enquanto que nos Estados Unidos é de competência do *National Institute of Standards and Technology* - NIST assegurar a rastreabilidade em níveis elevados dos procedimentos analíticos (SOUSA, 2010). No Brasil, é responsabilidade dos INMETRO, garantir a rastreabilidade, a equivalência e o reconhecimento internacional dos padrões de referência nacionais, inclusive em apoio às atividades de acreditação de laboratórios.

Por conta da infraestrutura implementada e da competência desenvolvida na área de metrologia das radiações ionizantes, o INMETRO, em 1989, delegou ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria– IRD/CNEN, a responsabilidade nacional no campo da metrologia das radiações ionizantes. Com esta atribuição, os grupos ligados à área de metrologia do IRD passaram a ser designados Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI) e tornaram-se responsáveis pela padronização da metrologia das radiações ionizantes em território brasileiro (IRD, 2010).

2.7.1 Programa Nacional de Intercomparação- IRD

A participação regular de rodadas de ensaios de proficiência constitui uma das melhores maneiras para um laboratório analítico monitorar seu desempenho, com relação a seus próprios requisitos e às normas de outros laboratórios (ISO, 1997). Ensaios de proficiência e outros tipos de intercomparações são aceitos como meios importantes de garantia da qualidade em níveis nacional e internacional (ANVISA, 2004; MEIJER, 2009), pois ajudam a destacar não só o desempenho da repetitividade e reprodutibilidade entre laboratórios, mas também a existência de erros sistemáticos.

Desde 1991, o Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) promove o Programa Nacional de Intercomparação (PNI), em que o Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – SEAMB/CRCN-NE participa para avaliar o desempenho de vários laboratórios brasileiros de análises radiométricas. A participação no PNI tem como propósito aumentar a confiabilidade dos resultados dos ensaios, atestando o nível de competência das análises realizadas no laboratório participante (TAUHATA et al., 2006).

Este programa distribui entre duas ou três vezes ao ano, nos meses de abril, agosto e dezembro, amostras ambientais, simuladas contaminadas com quantidades conhecidas de radionuclídeos importantes para a proteção radiológica. Os laboratórios participantes analisam as amostras e enviam os resultados para o IRD para avaliação do seu desempenho analítico. A cada rodada são preparados relatórios individuais e confidenciais que são enviados para os laboratórios participantes. Desde a sua implementação em 1991, até dezembro de 2009 foram realizadas 63 rodadas de intercomparação nas quais foram distribuídas 4099 amostras ambientais simuladas, num total de 7882 análises (IRD, 2010). A participação no programa de intercomparação causou uma melhoria significativa no desempenho analítico dos laboratórios. A

percentagem de acerto aumentou de, aproximadamente, 75% em 1991 para valores em torno de 90%, alcançados nos últimos anos (IRD, 2015). Para a validação da metodologia da proficiência, os resultados são avaliados de acordo com o Desvio Normalizado - D (NATRELLA, 1963; JARVIS, 1981). Para $|D| \geq 3$, o sistema de análise está fora de controle.

2.7.2 Desempenho do SEAMB/CRCN-NE/CNEN no PNI-IRD para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em água

O PNI organizado pelo IRD/CNEN busca padronizar técnicas analíticas e nucleares no território brasileiro para a determinação de radionuclídeos naturais e artificiais em matrizes ambientais. Contudo, durante a participação do SEAMB/CRCN-NE/CNEN, foi observado que as determinações de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água estavam fora de controle em algumas rodadas de intercomparação (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultado obtidos no PNI para determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água pelo SEAMB/CRCN-NE

Data Referência	Rodada	Valores de $ D $ *	
		Ra-226	Ra-228
04/02/2011	abr/11	>3,00	>3,00
20/05/2011	ago/11	2,72	>3,00
03/11/2011	dez/11	0,58	0,59
31/01/2012	abr/12	0,98	0,71
04/05/2012	ago/12	1,21	1,50
22/10/2012	dez/12	NR	NR
07/02/2013	abr/13	>3,00	>3,00
23/05/2013	ago/13	NR	NR
24/09/2013	dez/13	1,36	0,71
24/02/2014	abr/14	>3,0	ND
26/05/2014	ago/14	NR	ND
02/10/2014	dez/14	0,73	ND
12/02/2015	abr/15	1,48	ND
03/07/2015	ago/15	>3,00	>3,00
25/03/2016	abr/16	NR	NR
20/06/2016	ago/16	NR	NR
16/01/2017	abr/17	1,61	1,41
12/06/2017	ago/17	ND	ND

* $D = \frac{(x-U)}{su/\sqrt{n}}$, em que X é valor médio obtido das “n” análises realizadas pelo laboratório participante; U é valor de referência e su = o desvio padrão do valor de referência.

NR = não reportado; $D \geq 3$ = análise fora de controle; ND = não disponível

Fonte: O autor.

Os resultados obtidos mostraram que, desde o início da participação do SEAMB no PNI-IRD, no ano de 2011, o máximo de acertos foi de duas rodas por ano, e esse foi obtido no ano de 2012. Ou seja, as rodadas mais recentes foram aquelas com pior qualidade de resultados, sendo clara a necessidade de uma averiguação das fontes de não conformidades analíticas.

Sabe-se que as não conformidades observadas não são exclusivamente apresentadas pelo SEAMB, pois muitos outros laboratórios participantes do PNI apresentam resultados analíticos insatisfatórios, sendo mais precisos e exatos quando da análise de radionuclídeos específicos (TAUHATA et al., 2006). Esse fato também tem acontecido em intercomparações realizadas entre laboratórios espanhóis que realizavam determinações de concentrações de atividade alfa total e do isótopo ^{234}U em amostras de água subterrânea natural (ESPASA et al., 2012).

Uma forma de verificação das não conformidades foi a identificação das principais atividades do procedimento analítico, seguido pelo controle da qualidade dessas atividades, finalizando-se com a análise radiométrica das soluções de amostras fornecidas pelo PNI. Tendo em vista que o SEAMB estoca as soluções, esse fato possibilitou a repetição desses ensaios para a melhoria na determinação de Ra-226 e Ra-228 em água. Com esse esforço analítico, foi possível obter maior confiabilidade da técnica analítica nuclear utilizada, estudando-se possíveis vieses analíticos decorrentes durante as rodadas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a análise das amostras do PNI para a quantificação do Ra-226 e Ra-228 em água pela técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPFPG, emprega-se o procedimento composto pelas seguintes etapas:

- Recebimento e diluição das amostras;
- Procedimento radioquímico para a precipitação dos analitos;
- Separação das espécies químicas para a análise radiométrica;
- Dissolução e filtração para a obtenção da porção analítica;
- Determinação do rendimento químico,
- Análise radiométrica por CPFPG.

As principais variáveis do método foram estudadas e monitoradas conforme as ferramentas de controle estatístico da qualidade, permitindo a reorganização da rotina analítica. Para avaliar a qualidade do procedimento analítico utilizou-se o diagrama de Ishikawa, para o estudo das potenciais causas de falha, além da utilização do padrão de Ra-226 e Ra-228 fornecidas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD e índice z, para averiguação do controle estatístico de qualidade, conforme descrito nas seções seguintes.

3.1 Fluxograma da análise radiométrica

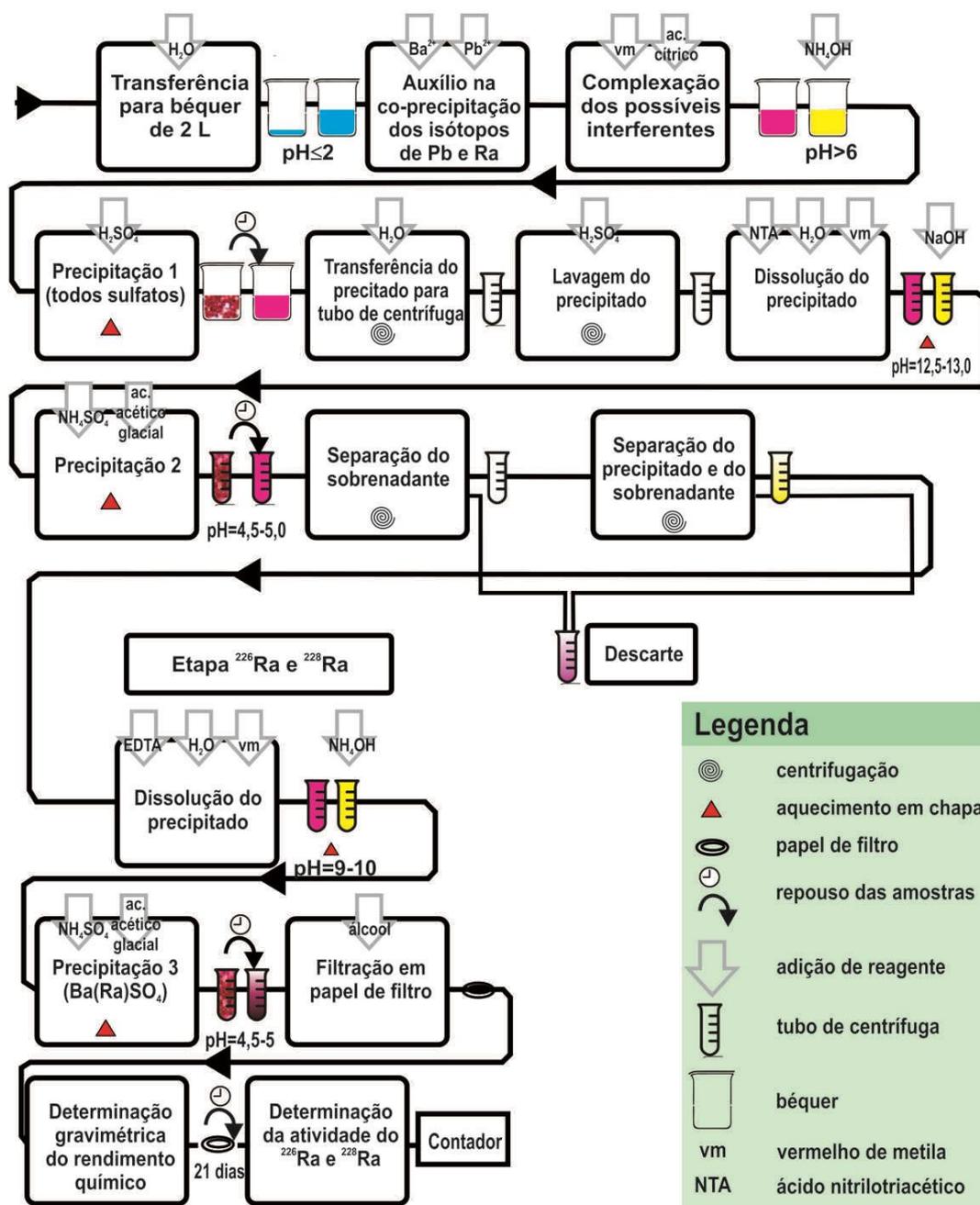
Para a análise das concentrações de Ra-226 e Ra-228 em água foi empregada metodologia de rotina do Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares - CRCN/NE (Figura 5), desenvolvida com base no método utilizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD, 1994). A metodologia foi validada por meio da comparação com os resultados de referência das rodadas do PNI.

3.2 Procedimento radioquímico padrão do SEAMB/CRCN-NE

Para garantir a qualidade analítica, durante a execução do procedimento radioquímico, utilizou-se de água ultrapura ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}$ a 25°C), e as vidrarias e recipientes foram limpos por imersão em solução de detergente científico por 12 h,

enxague com água ultrapura, lavagem com solução aquosa de ácido clorídrico a 1mol/L e enxague com água ultrapura.

Figura 5 – Fluxograma do procedimento radioquímico para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 pela técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso.



Fonte: Adaptado de Costa (2016).

A 1 L da solução da amostra fornecida pelo PNI (diluição 1:8), adicionou-se 1,0 mL do carreador de chumbo (20 mg de Pb^{+2} ml^{-1}) e 1,0 mL de carreador de rádio (20 mg de Ba^{+2} ml^{-1}) para promover a separação do chumbo e do rádio da solução por precipitação de sulfato de chumbo e coprecipitação do rádio na forma de sulfato de bário e rádio (PARSA et al., 2005). Tal quantidade é necessária para assegurar a precipitação do analito, mesmo que presente em baixas concentrações. Para evitar a precipitação e formação de hidróxidos de possíveis interferentes, principalmente Fe^{3+} e Al^{3+} , foi adicionado ácido cítrico para complexá-los (OLIVEIRA et al., 2001). Foi adicionado hidróxido de amônia PA para ajustar o pH entre 4,5 e 5,0. A solução foi aquecida até a ebulição. Foram adicionados 50 mL de ácido sulfúrico 3 mol/L para promover a precipitação dos sulfatos de bário, rádio e chumbo. Após 24 horas de decantação, o sobrenadante foi descartado. A centrifugação foi realizada por 5 minutos a rotação de 3.000 rpm. O precipitado foi lavado com água ultrapura e, em seguida, com ácido sulfúrico 0,1 mol/L, para evitar a solubilização dos precipitados dos sulfatos de bário, rádio e chumbo e favorecer a eliminação de possíveis interferentes (OLIVEIRA et al., 2001).

O precipitado foi dissolvido com a adição 15 mL de solução de Titriplex I® (ácido nitrilotriacético-NTA, água ultrapura e hidróxido de sódio), aquecendo-o em banho-maria por 15 minutos. O pH manteve-se entre 12,5 e 13,0. O objetivo desta etapa foi complexar o chumbo e o bário. O chumbo, por apresentar uma maior constante de estabilidade, é facilmente separável do bário e do rádio. Esta etapa também teve a finalidade de eliminar possíveis interferentes como o cálcio e principalmente o tório, que precipitam na forma de sulfato (GOLDIN, 1961).

Ainda em banho-maria, foi adicionado 1,0 mL de solução de ácido sulfúrico 0,9 mol/L e quatro gotas do indicador vermelho de metila 0,2%. O pH foi corrigido com ácido acético glacial pa. para manter-se no intervalo entre 4,5 e 5,0. O banho-maria ocorreu durante 24 horas. Nessa etapa, precipitou-se os sulfatos de bário e rádio, permanecendo em solução o chumbo (inclusive ^{210}Pb e ^{212}Pb , emissores beta, que interferem na contagem do ^{228}Ra) complexado com Titriplex I (GOLDIN, 1961). A solução foi centrifugada a 200 rotações por minuto (rpm) por 10 minutos e o sobrenadante foi desprezado. O precipitado foi dissolvido com 2,0 g do sal dissódico do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), 5,0 mL de hidróxido de amônio PA e 25 mL de

água ultrapura, aquecendo em banho-maria. O pH dessa solução continuou maior ou igual a 13. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de solução de sulfato de amônio (25 g/L), duas gotas da solução indicadora vermelho de metila 0,2% e ajustou-se pH para 4,5– 5,0 com ácido acético PA, tomando-se nota do dia e a hora da precipitação.

O objetivo da re-precipitação foi eliminar elementos interferentes que poderiam precipitar na forma de sulfato, principalmente cálcio e tório. O controle do pH foi essencial nessa etapa, pois, se o pH fosse muito baixo, poderia ocorrer precipitação de alguns interferentes, ou ainda a dissolução de uma quantidade pequena de sulfato de bário e rádio, devido à formação de hidrogenosulfato (GOLDIN, 1961).

Com a formação do precipitado de $[\text{Ba}^{2+}\text{Ra}(\text{SO}_4)]$, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo. O precipitado foi lavado e seco em estufa à 80° C durante 30 minutos para cálculo do rendimento químico. Após o equilíbrio secular (21 dias), realizou-se a determinação das concentrações de atividade de Ra-226 (alfa) e da atividade de Ra-228 (beta) no Contador Proporcional de Fluxo Gasoso, S5 – XLB da Canberra. A determinação de Ra-228 é condicionada a subtração dos emissores beta provenientes do decaimento radioativo do ^{222}Rn , filho do Ra-226 (Seção 3.6). Também foram preparados os brancos analíticos contendo todos os reagentes utilizados na análise. A análise dos brancos com as amostras permitiu estudar a interferência de outras espécies na amostra e dos traços de analito encontrados nos reagentes usados na preservação, preparação e análise.

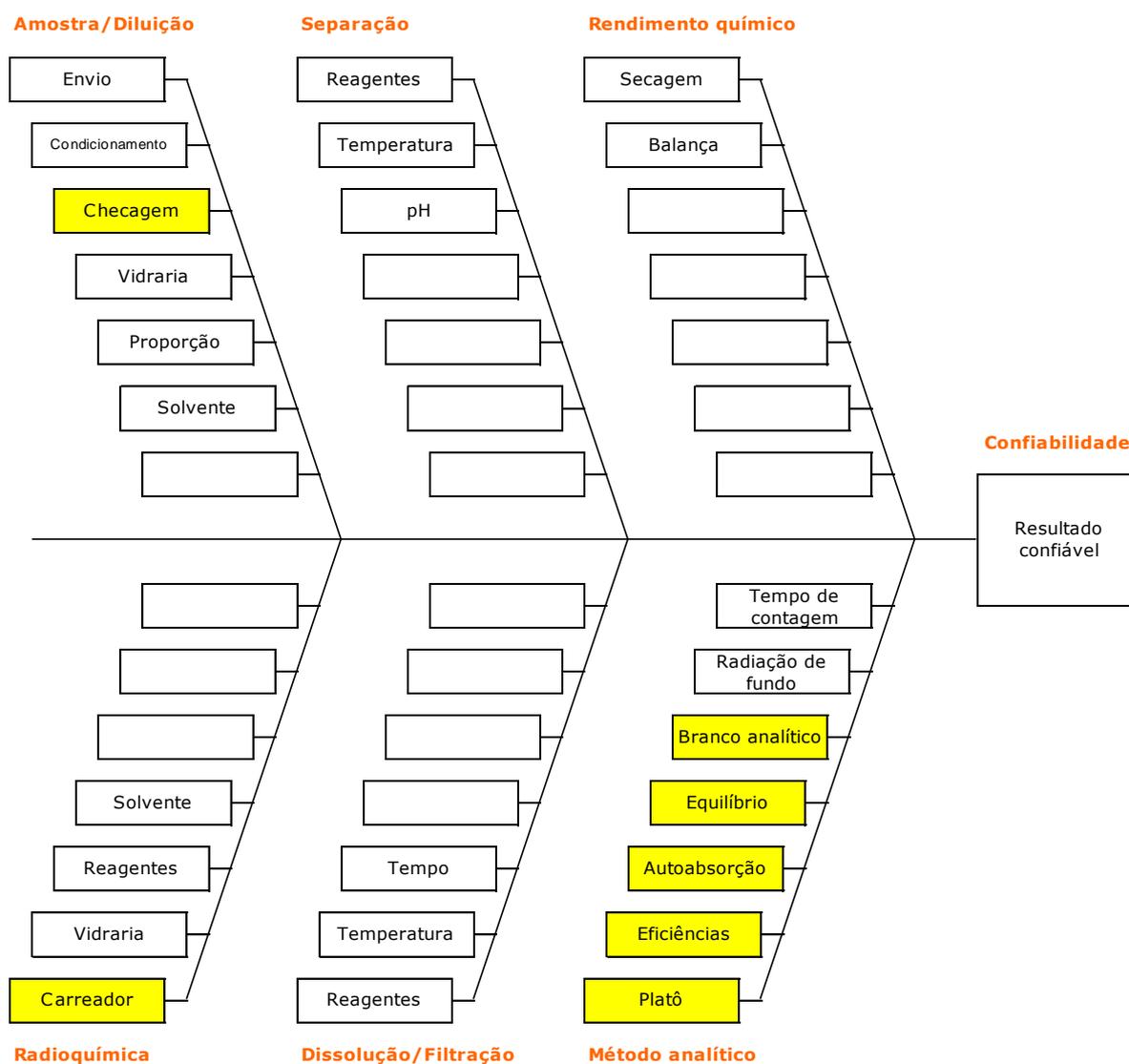
Por ser uma das ferramentas mais eficazes e mais utilizadas nas ações de melhoria e controle de qualidade, o Diagrama de Ishikawa foi confeccionado (Figura 6) para agrupar e visualizar as várias causas que estão na origem de um problema ou as condições necessárias para se obter um determinado resultado (WONG, 2011; NOLL et al., 2014). Para técnica do CPF, foram identificados seis grupos de atividades primordiais para a garantia da qualidade das análises radiométricas, extraídos do fluxograma da Figura 5.

Como o SEAMB/CRCN-NE já possui protocolo bem estabelecido para o conjunto de ações referente a Boas Práticas Laboratoriais, calibração de vidrarias e verificação periódica de balanças, apenas as atividades em amarelo foram monitoradas (Figura 6):

- Checagem das soluções do PNI utilizando a Espectrometria de Cintilação Líquida de Ultra Baixa Radiação de Fundo;
- Verificação do grau analítico das soluções dos carreadores com Ba;
- Parâmetros do contador proporcional como a voltagem dos platôs e eficiências intrínsecas alfa e beta;

- Branco analítico,
- Parâmetros (coeficiente e constante) relacionados com a auto-absorção e equilíbrio secular.

Figura 6 – Diagrama de Ishikawa para a garantia de confiabilidade dos resultados da determinação de Ra-226 e Ra-228 em água pela técnica do CPGF.



Fonte: O autor.

3.3 Amostras do PNI

As amostras utilizadas foram disponibilizadas pelo IRD a partir das rodadas do PNI/IRD no período entre 2016 e 2017 (Tabela 10). Amostras anteriores a 2016 não foram utilizadas devido à possível agregação dos analitos às paredes dos frascos. Os relatórios de análise do PNI/IRD são de carácter restrito, por isso as informações mais importantes foram compiladas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características das amostras selecionadas para os ensaios.

Rodada do PNI	Data de referência	Valores de referência (Bq L ⁻¹)			
		Ra-226		Ra-228	
		U	su	U	su
Abril-2016	25/03/2016	1,15	± 0,17	0,39	± 0,098
Agosto-2016	20/06/2016	0,78	± 0,12	0,39	± 0,050
Abril-2017	16/01/2017	1,26	± 0,13	1,40	± 0,210
Agosto-2017	12/06/2017	0,70	± 0,05	-	-

U é valor de referência; su = o desvio padrão do valor de referência; (Bq l⁻¹) = Becquerel por litro

Fonte: O autor.

3.4 Determinação de Ra-226 por CLUBR

A técnica de CPFPG é a metodologia utilizada no SEAMB para a quantificação de Ra-226, contudo optou-se por empregar a técnica de Espectrometria de Cintilação Líquida de Ultra Baixa Radiação de Fundo – CLUBR para a determinação de Ra-226 para a checagem das soluções do PNI do SEAMB/CRCN-NE, devido ao simples procedimento de análise e por ser uma técnica analítica independente. Nesse caso, assumiu-se que as amostras do PNI analisadas não continham interferentes para a análise de Ra-226 por CLUBR.

3.4.1 Preparação das amostras

Inicialmente, foi preparado um coquetel cintilador, composto por 1,0 L de p-xileno, 7,0 g de 2,5 difeniloxazol (PPO) e 0,75 g de 1,4 bis [2-(5-difeniloxazol)]-benzeno (POPOP). Alíquotas de 12,0 mL das mesmas soluções do PNI da Tabela 10 foram transferidas para recipientes de vidro com exceção da amostra da Rodada de Agosto de 2017, pois não havia chegado até o momento da análise. Também foram adicionados aos

frascos 12,0 mL do coquetel cintilador, gerando duas fases diferentes. Os frascos foram selados e as amostras armazenadas à temperatura controlada (24 °C) e ao abrigo da luz por, ao menos, 21 dias. Foram analisadas amostras em triplicatas para cada solução do PNI analisada. O branco analítico foi preparado, adicionando-se aos frascos de vidro de mesma natureza dos utilizados para as amostras, 12,0 mL de água ultrapura Milli-Q® e 12,0 mL do coquetel de cintilação.

3.4.2 Determinação da concentração de atividade de Ra-226

Após o tempo necessário para que Rn-222 entrasse em equilíbrio secular com o Ra-226, foi determinada a concentração de atividade do analito nas amostras a partir da determinação da concentração atividade de radônio. Para isso, utilizou-se do Contador por Cintilação Líquida (LSC) produzido pela Perkin Elmer, modelo Quantulus 1220, do Laboratório de Cintilação Líquida do CRCN-NE (Figura 7).

Figura 7- Quantulus 1220 Ultra Low Level da Perkin Elmer.



Fonte: O autor.

Antes das análises, as amostras foram agitadas durante 5 minutos de modo a transferir o radônio para a fase orgânica. A análise das amostras foi realizada após três horas para que o Rn-222 entrasse em equilíbrio com seus radionuclídeos descendentes emissores alfa (Po-214 e Po-218). O tempo de contagem para cada amostra foi 100 minutos. Para a diferenciação dos espectros provenientes das partículas alfa e das partículas beta foi utilizada a ferramenta de discriminação de pulsos (PSA) com valor igual a 90.

Considerando o equilíbrio secular, as concentrações de atividade de Rn (A_{Rn-222}), e por consequência de Ra (A_{Ra-226}), nas amostras foram calculadas a partir da Equação 1, dada por ASTM (2004). O fator igual a 3 refere-se à divisão entre os emissores alfa presentes na amostra (Rn-222, Po 218 e Po-214).

$$A = \frac{R_A - R_{BG}}{60 \times V \times Ef \times 3} \quad (1)$$

na qual,

- R_A = taxa de contagem da amostra (cpm);
- R_{BG} = a taxa de contagem do *background* (cpm);
- 60 = o fator de conversão de cpm para cps;
- V = o volume da amostra,
- Ef = a eficiência de contagem.

A eficiência de contagem (Ef) foi calculada com base na Equação 2:

$$Ef = \frac{R_A - R_{BG}}{60 \times V \times A \times 3} \quad (2)$$

na qual, os parâmetros são análogos aos presentes na Equação 1, sendo A o valor conhecido da concentração de atividade de Ra-226 das amostras. O padrão para o cálculo da eficiência foi obtido a partir da diluição de solução certificada pelo IRD/CNEN (Atividade: 1,44 Bq; Data de referência: 02/10/2014).

3.5 Verificação das soluções dos carreadores

A função do carreador no procedimento radioquímico é aumentar as concentrações de Ba^{2+} em solução, o que auxilia na coprecipitação dos isótopos de rádio, na forma de sulfato ($Ra^{2+}Ba^{2+}SO_4$). Nesse caso, atinge-se a constante do produto de solubilidade para a precipitação, mesmo quando esse radionuclídeo se encontra em quantidade muito baixa. A presença desse carreador ainda garante o cálculo do rendimento químico ao final do procedimento.

As soluções do carreador foram analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS para a determinação de bário, elemento químico fundamental para a garantia de coprecipitação de isótopos de Ra. Para a preparação da solução de carreador de rádio, pesou-se 35,6 g de cloreto de bário dihidratado que foi dissolvido em balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água ultrapura. Após o preparo, as soluções foram analisadas por FAAS para a quantificação de Ba de acordo com o seguinte procedimento:

- Preparação de solução de Ba para construção da curva analítica a partir de solução padrão Merck (1000 mg/l);
- Construção de curva analítica adequada à faixa de trabalho (0- 20 mg l⁻¹);
- Diluição das amostras de carreador de Ba em 50 vezes;
- Adição de modificador de matriz (Tabela 11);
- Realização das análises de determinação de bário, utilizando parâmetros apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Condições analíticas para a determinação de Ba por FAAS

Analito	Ba
Comprimento de onda (nm)	553,6
Modificador de matriz	KCl
Corrente (mA)	20
Gás combustível / oxidante	Acetileno / Ar

Fonte: O Autor

3.6 Contador Proporcional de Fluxo Gasoso - CPFG

A determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água por CPFG depende do procedimento radioquímico descrito na Seção 3.1, assim como da instrumentação analítica, que, por sua vez, depende de parâmetros intrínsecos do equipamento a ser utilizado.

3.6.1 Instrumentação

Após o tempo necessário (21 dias) para atingir equilíbrio secular, a radioatividade dos precipitados das amostras e dos brancos analíticos foi medida a partir do contador Tennelec Series 5 XLB da Canberra® (Figura 8). Conforme mencionado anteriormente, esse equipamento é formado por uma câmara, contendo mistura P-10 (Metano 10% e Argônio 90%) e por um sistema coletor das cargas geradas. Anteriormente às análises, é necessária a obtenção de parâmetros essenciais para a operação do equipamento como os platôs alfa e alfa/beta e as eficiências intrínsecas para as medições alfa e beta.

Figura 8 – Contador Proporcional de Fluxo Gasoso utilizado nas análises radiométricas



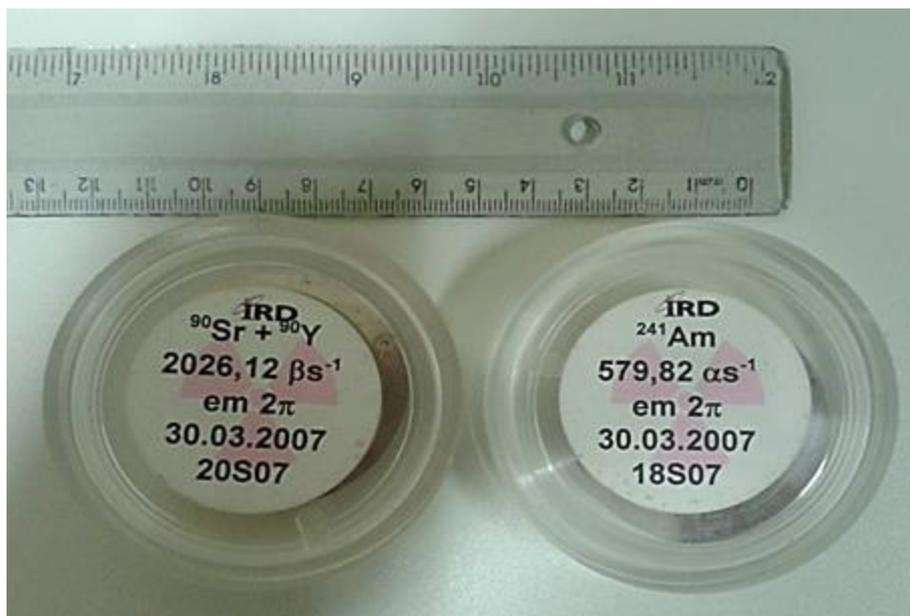
Fonte: O Autor

3.6.1.1 Obtenção do platô alfa e alfa/beta

Os sistemas de contagem das partículas foram realizados em condições, cuja taxa de contagem da fonte de calibração fosse insensível às mudanças a variações na alta voltagem aplicada ao detector. As curvas de taxa de contagem versus alta voltagem do detector permitem estabelecer a região com estas características denominada de platô.

Para obtenção dos platôs alfa e beta, foram construídas curvas de taxa de contagem das fontes de calibração versus tensão aplicada. Estas curvas foram iniciadas em 300 volts e acrescidas de 30 em 30 volts, num total de 45 passos (CANBERRA, 2004). O tempo de contagem em cada passo foi 60 segundos. Para o platô alfa, utilizou-se das fontes de calibração do isótopo ^{241}Am do amerício (Atividade: $579,28 \alpha \text{ s}^{-1}$; Data de referência: 30/03/2007), e, enquanto que para o alfa/beta, a fonte de calibração utilizada foi composta pelos isótopos ^{90}Sr e ^{90}Y do estrôncio e do ítrio (Atividade: $2026,12 \beta \text{ s}^{-1}$; Data de referência: 30/03/2007). A Figura 9 mostra as fontes padrão utilizadas neste estudo. Esses radionuclídeos são empregados rotineiramente para a obtenção dos platôs alfa e alfa/beta (GARCÍA-LEÓN; GARCÍA MONTAÑO; MADURGA, 1983; WUU et al., 2002).

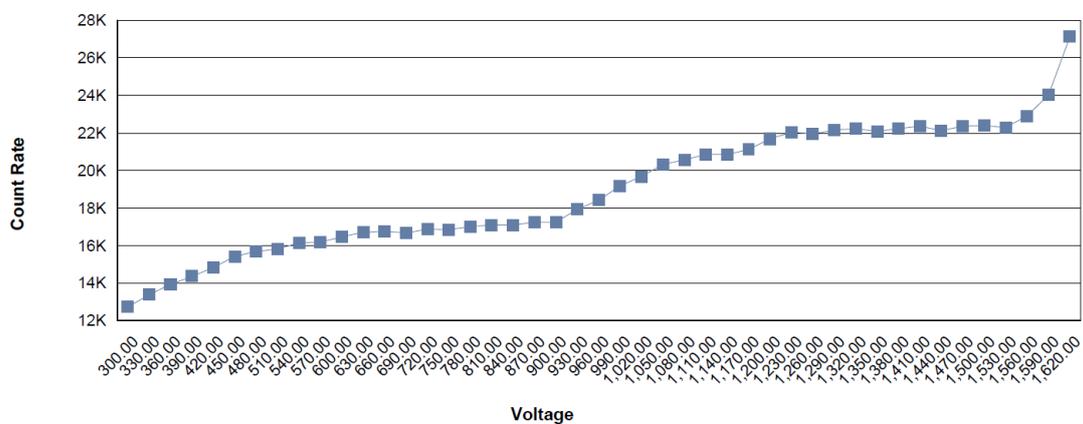
Figura 9 - Fontes de calibração mista (Sr-90 + Y-90) e de Am-241 para atividade alfa e beta, respectivamente.



Fonte: O autor.

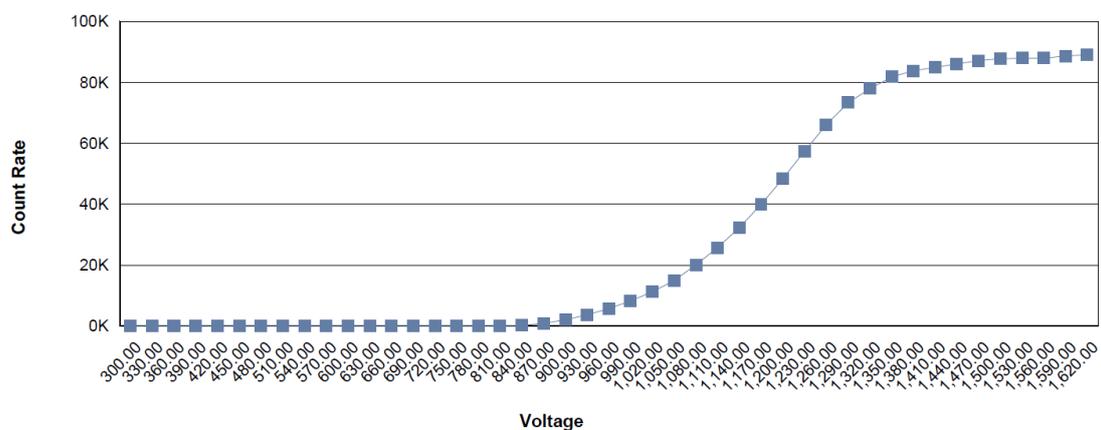
A partir das curvas de taxa de contagem dos platôs alfa (Figura 10) e alfa/beta (Figura 11), foi possível realizar as determinações radiométricas. O contador proporcional não permite discriminar a excitação do gás P-10 entre partículas alfa e beta, diretamente. Porém realiza, primeiramente, a quantificação da excitação das partículas alfa; e logo após, as medições referentes às partículas alfa e beta, simultaneamente. Os valores normalmente obtidos no SEAMB/CRCN-NE para esses parâmetros são 660 V e 1500 V para os platôs alfa e beta, respectivamente.

Figura 10—Curva de taxa de contagem do platô alfa utilizando a fonte de Am-241.



Fonte: O autor.

Figura 11—Curva de taxa de contagem do platô alfa/beta utilizando a fonte de Sr-90+Y-90.



Fonte: O autor.

Devido a possíveis eventos de flutuações na rede elétrica, o índice z foi aplicado para monitorar os platôs alfa e alfa/beta entre os períodos de 2012 e 2017 para o controle estatístico de qualidade em nível de 95% de confiança (valores entre -2 e 2).

3.6.1.2 Eficiências para as medições de radiações alfa e beta do CPFPG

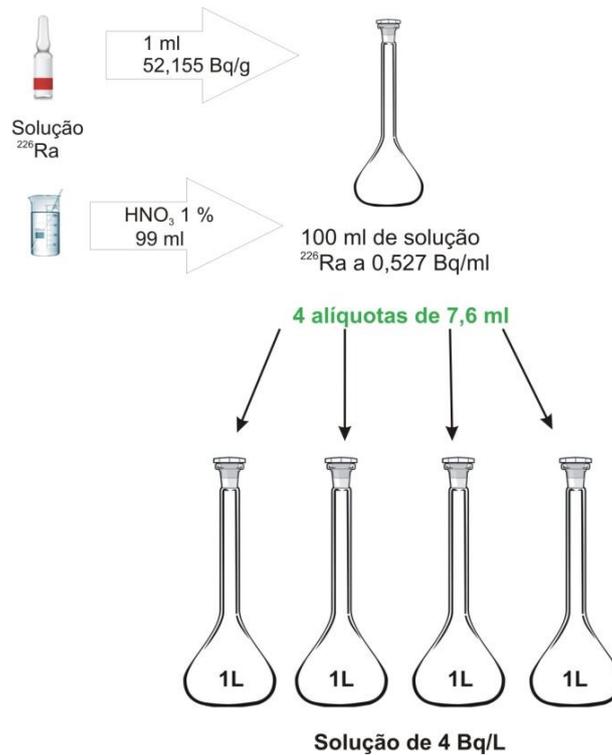
Para a calibração de eficiência do equipamento, foram utilizadas as mesmas fontes dos radioisótopos ^{241}Am com atividade alfa de 579,82 Bq e outra composta por dois radioisótopos ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) com atividade beta de 2026,12 Bq, fornecidas pelo IRD, indicadas na Figura 9. Para obtenção das eficiências, a radioatividade emitida pelas fontes foi quantificada durante 15 minutos para cada tipo de emissão após a obtenção dos platôs alfa e alfa/beta.

As eficiências alfa e beta do equipamento também estão sujeitas a variações nas condições de funcionamento do contador, por isso, também foram monitoradas ao longo do período de 2011 a 2017, utilizando-se do índice z . Tipicamente, as respectivas eficiências médias foram $48,8\% \pm 0,7\%$ e $46,8\% \pm 0,7\%$ para as partículas alfa e beta.

3.6.2 Determinação do coeficiente ($\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$) de autoabsorção, da constante (K) e eficiência do Ra-226

Os cálculos da atividade de Ra-226 pela técnica do CPFPG envolvem a obtenção dos parâmetros coeficiente de auto absorção ($\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$) e K , que é a constante de auto-absorção. Para tanto, foi preparada solução de Ra-226, a partir de padrão de atividade conhecida, fornecida pelo IRD. Retirou-se 1 mL da solução de atividade conhecida, que foi diluída para 100 mL com ácido nítrico a 1% (v/v). Em seguida, alíquotas de 7,6 mL da solução resultante foram transferidas para balões de 1.000 mL e completadas com o mesmo ácido, como mostra a Figura 12. Após a preparação, as soluções seguiram para procedimento radioquímico e posterior análise por CPFPG.

Figura 12– Procedimento de preparação da solução padrão de Ra-226 para cálculo de K, η_{abs} e eficiência



Fonte: O autor

Para a obtenção dos valores de $\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$ e K foram preparados e contados padrões de Ra-226 com atividades conhecidas e com tratamento radioquímico idêntico ao realizado para as amostras do PNI. As leituras foram efetuadas logo após a secagem do precipitado e continuaram sendo realizadas durante as semanas subsequentes. Dessa forma, foi possível construir uma curva na qual, para cada padrão, relacionou-se a abscissa o termo $(1 - e^{-0,181t})$ e na ordenada o produto

$$\left[\frac{(R_A - R_{BG})}{(60 \times R_q \times E_\alpha \times A_{\text{Ra-226}} \times M)} \right], \text{ em que:}$$

R_A = taxa de contagem da amostra (cpm);

R_{BG} = a taxa de contagem do *background* (cpm);

60 = o fator de conversão de cpm para cps;

R_q = o rendimento químico;

E_α = a eficiência alfa do equipamento;

$A_{\text{Ra-226}}$ = a concentração de atividade do padrão (em Bqg⁻¹),

M = a massa (g) do padrão de Ra-226.

O valor de $\eta_{\text{abs(Ra-226)}}$ foi obtido pela interseção da reta com o eixo das ordenadas e a inclinação da reta correspondeu ao produto $\eta_{\text{abs(Ra226)}} \times K$. A eficiência de Ra-226 também foi obtida considerando os resultados das soluções contendo 4 Bq L^{-1} referentes à última medição conforme a Equação 3.

$$E_{Ra-226} = \frac{R_A - R_{BG}}{60 \times A \times M} \quad (3)$$

na qual,

- R_A = taxa de contagem da amostra (cpm);
- R_{BG} = a taxa de contagem do *background* (cpm);
- 60 = o fator de conversão de cpm para cps;
- A_{Ra-226} = a concentração de atividade do padrão (em Bq g^{-1}),
- M = a massa (g) da solução de Ra-226.

3.6.3 Eficiência do ^{228}Ra

Outro parâmetro calculado para a obtenção da atividade das amostras de intercomparação foi a eficiência da quantificação de Ra-228 pela técnica do CPFPG. Para isso, utilizou-se de outra solução padrão de atividade conhecida também fornecida pelo IRD. Uma alíquota de 200 mL da solução padrão (Ra-228: atividade 25 Bq l^{-1} ; Data de referência: 07/03/2007) foi adicionada a um balão volumétrico de 1000 mL, completado com água Milli-Q. A atividade final da solução foi $2,5 \text{ BqL}^{-1}$. A amostra foi preparada conforme a metodologia de preparo radioquímico com conseguinte detecção da radioatividade no CPFPG. As leituras foram efetuadas logo após a secagem do precipitado e a eficiência foi calculada por meio da Equação 4.

$$E_{Ra-228} = \frac{R_A - R_{BG}}{60 \times A \times M} \quad (4)$$

na qual,

- R_A = taxa de contagem da amostra (cpm);

- R_{BG} = a taxa de contagem do *background* (cpm);
 60 = o fator de conversão de cpm para cps;
 A_{Ra-228} = a concentração de atividade do padrão (em Bqg^{-1}),
 M = a massa (g) da solução de Ra-228.

3.6.4 Cálculos da concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228

Por meio do método gravimétrico, determinou-se o rendimento químico conforme a Equação 5, que expressa o quanto foi recuperado pela via de purificação radioquímica.

$$R_q = \frac{\text{mols de } Ba^{+2} \text{ do precipitado}}{\text{mols de } Ba^{+2} \text{ do carreador}} \quad (5)$$

A atividade específica do Ra-226 das soluções das amostras foi determinada por meio da Equação 6.

$$A_{Ra-226} = \frac{R_A - R_{BG}}{60 \times m \times R_q \times E_\alpha \times \eta_{abs(Ra226)} \times [1 + K \times (1 - e^{-\lambda_{Rn222} \times t})]} \quad (6)$$

na qual,

- R_A = taxa de contagem alfa da amostra (cpm);
 R_{BG} = taxa de contagem da radiação de fundo (cpm);
 m = massa da amostra (l);
 R_q = rendimento químico;
 E_α = eficiência de contagem de radiação alfa obtida por meio de uma fonte de ^{241}Am (diâmetro de 2,5 cm);
 $\eta_{abs(Ra226)}$ = coeficiente de auto-absorção de Ra-226 (valor padrão para o laboratório);
 λ_{Rn222} = constante de desintegração de Rn-222 igual a $0,181d^{-1}$;
 t = tempo transcorrido entre a precipitação do rádio e a contagem, em dias,
 K = Constante para a correção de autoabsorção dos radionuclídeos emissores alfa presentes na amostra.

Para o cálculo da concentração de atividade do Ra-228, foi utilizada a Equação 7 (COSTA, 2016):

$$A_{Ra-228} = \frac{R_B - R_{BG}}{60 \times R_q \times E_{Ra-228}} - 2 \times (1 - e^{-\lambda_{Rn-222} \times t}) \times A_{Ra-226} \quad (7)$$

na qual,

- R_B = taxa de contagem beta da amostra (cpm);
- R_{BG} = taxa de contagem da radiação de fundo (cpm);
- R_q = rendimento químico;
- E_{Ra-228} = eficiência de contagem β do Ra-228;
- λ_{Rn222} = constante de desintegração de Rn-222 igual a $0,181d^{-1}$;
- t = tempo transcorrido entre a precipitação do rádio e a contagem, em dias,
- A_{Ra-226} = concentração de atividade de Ra-226 calculada pela Equação 6.

3.7 Análise dos resultados

O cálculo do índice z foi empregado como ferramenta de controle estatístico da qualidade. O índice z avalia o desempenho do resultado de uma determinada variável utilizando a melhor estimativa do parâmetro a ser avaliado, de acordo com a Equação 8.

$$z = \frac{X - U}{su} \quad (8)$$

em que,

- X = valor obtido;
- U = valor de referência da rodada,
- su = desvio-padrão do valor de referência.

O cálculo do índice z foi empregado para averiguar o controle estatístico de qualidade em nível de 95% de confiança. Em outras palavras, valores satisfatórios para o índice z implicam uma probabilidade de 95 % de os resultados obtidos estarem corretos. Índices z entre -2 e 2 indicam a confiabilidade do método empregado. Valores de $|z|$ no intervalo entre 3 e 2, por sua vez, indicam resultados questionáveis (FIGUEIREDO et al., 2006). Esse teste estatístico é usado em vários ramos da ciência, como na medicina (KOCKS et al., 2010), e em análises ambientais (FIGUEIREDO et al., 2006), sendo baseado na norma internacional ISO 13528/2005 (MATOS; RODRIGUES, 2013).

O desvio normalizado D é o parâmetro utilizado para a avaliação do desempenho dos laboratórios do PNI/IRD, sendo, portanto, utilizado para a comparação entre os valores obtidos e de referência nas rodadas de intercomparação. O desvio normalizado (D) determina o desempenho analítico alcançado pelos laboratórios participantes do PNI e é calculado pela seguinte equação (TAUHATA et al., 2006):

$$D = \frac{X - U}{su} \times \sqrt{n} \quad (9)$$

em que,

- X = valor obtido;
- U = valor de referência da rodada,
- su = desvio-padrão do valor de referência.
- n = número de repetições realizadas pelo laboratório participante

À medida que D se aproxima de zero, melhor foi o desempenho alcançado pelo laboratório participante. Se D maior ou igual que 3, os resultados da análise estão fora de controle, indicando a necessidade de reavaliação do procedimento de determinação radioquímica (TAUHATA et al., 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados das análises radiométricas e químicas, do controle estatístico da qualidade das atividades mais importantes e do desempenho do SEAMB/CRCN-NE após a realização da pesquisa para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em água utilizando o Contador Proporcional de Fluxo Gasoso - CPFPG.

4.1 Determinação de Ra-226 por CLUBR

A aplicação da Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo – CLUBR permitiu a checagem das concentrações de Ra-226 nas soluções das rodadas de intercomparação do SEAMB CRCN-NE por uma técnica analítica nuclear independente. A Tabela 12 mostra os valores obtidos e de referência de algumas amostras das rodadas do PNI/IRD estocadas no CRCN-NE. Embora tenha sido percebido um viés analítico negativo devido aos menores valores obtidos quando comparados aos de referência, os valores dos índices z indicam controle estatístico em nível de 95% de confiança (FIGUEIREDO et al., 2006), confirmando, assim, que as soluções foram convenientemente armazenadas e podem ser utilizadas para a garantia de confiabilidade da determinação de Ra-226 e Ra-228 pela técnica do CPFPG.

Tabela 12– Valores obtidos e de referência das amostras das rodadas do PNI/IRD quantificados por Cintilação Líquida e índices z

Rodada do PNI	Valor obtido (Bq l ⁻¹)		Valor de referência* (Bq l ⁻¹)		Índice z
	Média	DP	Média	DP	
Abril/2016	8,7 ± 0,5		9,2 ± 1,4		-0,36
Agosto/2016	5,3 ± 0,2		6,2 ± 1,0		-0,93
Abril/2017	9,3 ± 0,3		11,2 ± 1,7		-1,14

*As soluções usadas nessa análise não foram diluídas, porém foram realizadas as devidas correções nos cálculos das atividades

Fonte: O autor.

4.2 Solução de carreador de rádio

Os resultados obtidos das concentrações dos carreadores de rádio quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS e os desvios relativos em comparação com os valores teóricos estão representados na Tabela 13. Analisando os resultados das concentrações obtidas, as soluções não interferiram nos cálculos dos rendimentos químicos. Os desvios relativos negativos indicaram valores menores que os esperados, porém, essas pequenas variações não influenciaram nos resultados dos rendimentos. Além da solução preparada para esse estudo, aproveitou-se da oportunidade para analisar a solução que vinha sendo utilizada pelo SEAMB para as análises de Ra-226 e Ra-228. O resultado indicou que a solução anterior também poderia ser utilizada para as análises radiométricas.

Tabela 13 – Resultados dos carreadores de rádio analisados por FAAS

Carreador	Data de preparo	Concentração esperada de Ba (mg L ⁻¹)	Concentração medida de Ba (mg L ⁻¹)	Desvio relativo (%)
Solução de Ba ²⁺ 1	30/12/2008	20.000	19.179	-4,1
Solução de Ba ²⁺ 2	08/03/2017	20.000	19.287	-3,6

Fonte: O autor.

Como os carreadores de rádio estiveram com as concentrações adequadas para o método radioquímico, os resultados médios dos rendimentos químicos foram compilados na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados médios dos rendimentos químicos com a solução de Ba²⁺ 2

Amostra	Rendimento químico médio (%)
Abril/2016	98,84
Agosto/2016	100,00
Abril/2017	95,90
Agosto/2017	97,30

Fonte: O autor

Embora não tenha sido encontrado na literatura um valor mínimo aceitável para o rendimento químico, sabe-se que quanto maior for seu valor, menor seria a perda de rádio

durante as etapas de coprecipitação e purificação. Neste estudo, o rendimento médio foi de 98,01%, o que é superior aos valores de 80 %, obtido por Lauria (1986), ao valor de $(90 \pm 5) \%$, obtido por Oliveira (2001) e 96%, encontrado por Costa (2016).

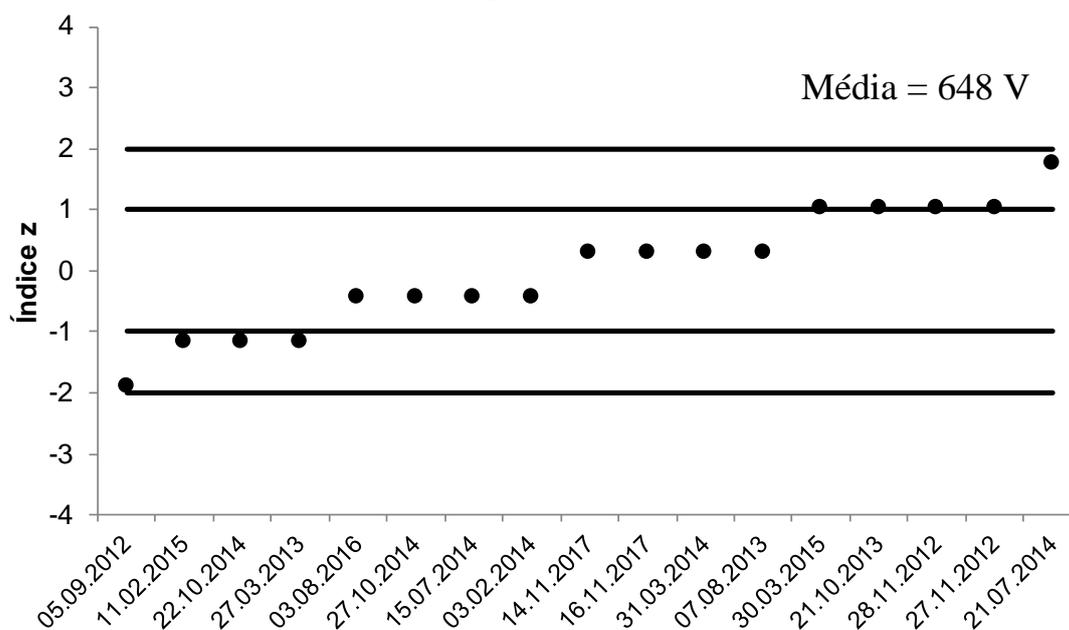
4.3 Controle estatístico da qualidade do CPFG

O controle estatístico da qualidade do CPFG foi realizado para os parâmetros platôs alfa e alfa/beta, eficiências alfa e beta e o branco analítico, que, embora não seja uma propriedade do equipamento, também depende de variáveis como radiação de fundo, tensão da rede elétrica e estabilidade das medições.

4.3.1 Platôs alfa e alfa/beta

A Figura 13 mostra os valores de índice z para o parâmetro platô alfa entre os anos de 2012 até 2017. Houve um controle rigoroso em todos os parâmetros de voltagem de operação para a quantificação de emissões alfa pelo CPFG, pois os valores de índice z demonstraram o controle estatístico de qualidade em nível de 95% de confiança para todos os anos de análise.

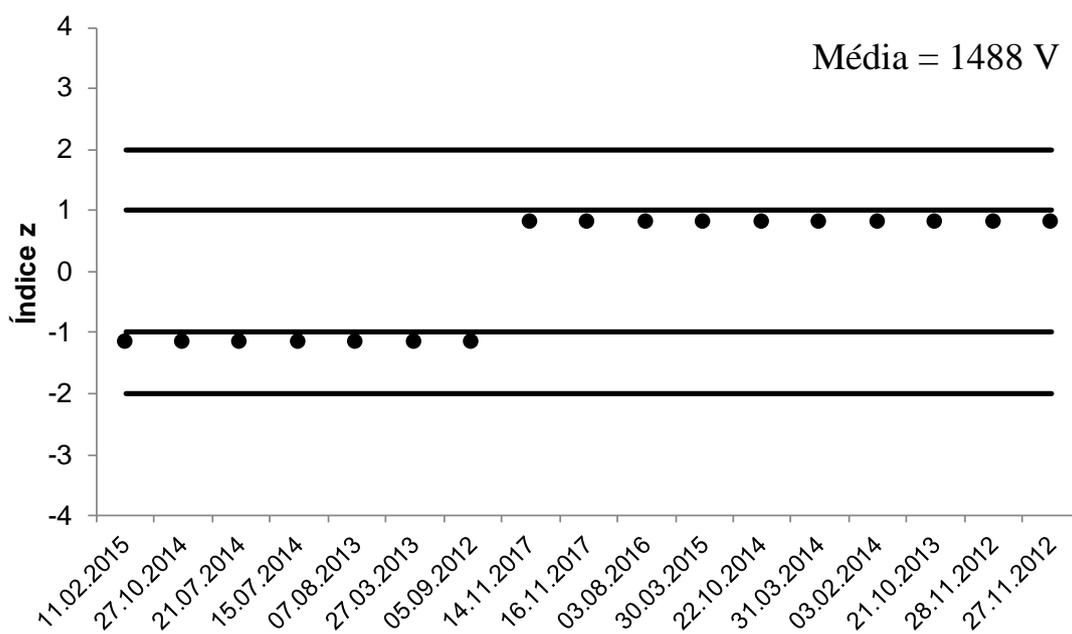
Figura 13 – Gráfico de controle para o parâmetro voltagem de operação do platô alfa



Fonte: O autor.

Observando o gráfico de controle do parâmetro de voltagem de operação do platô alfa/beta com relação aos índices z (Figura 14), verificou-se claramente que a voltagem de operação do platô alfa/beta esteve sob controle da qualidade em nível de 95% de confiança. Este foi o parâmetro menos suscetível à variação ao longo do histórico de medições do equipamento CPFV.

Figura 14 – Gráfico de controle para o parâmetro voltagem de operação do platô alfa/beta



Fonte: O autor.

As tensões dos platôs dependem da estrutura do detector e da natureza do gás ou mistura gasosa utilizada no CPFV (KNOLL, 2010). Neste estudo, com a mistura P-10, obtiveram-se tensões médias dos platôs de 648 V para alfa e 1488 V para alfa/beta em concordância aos valores de 1000 V para o platô alfa e 2000 V para os platôs alfa e beta recomendados por Mafra (1973) e Knoll (2010). A tensão média para o platô alfa deste trabalho é muito próxima à tensão de 600 V encontrada por Silva Filho (2013), enquanto que o valor médio de 1488 V, para o platô alfa/beta, está em concordância com o manual do fabricante, que recomenda que a tensão máxima seja menor que 1650 V (CANBERRA, 2004).

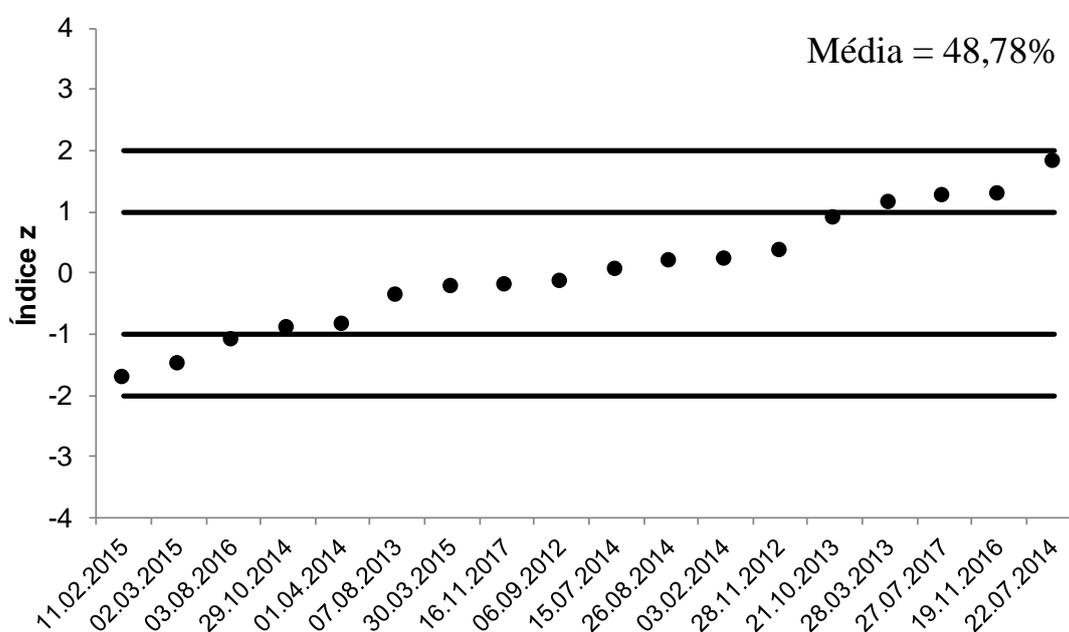
A atividade de monitoração de parâmetros dos equipamentos realizada neste estudo foi pioneira, e deve ser implementada no Sistema de Qualidade do SEAMB/CRCN-NE, assim como sugerido por Xiang et al. (2018) e por

Zafar et al. (2018), como uma abordagem para monitorar processos por meio de ferramentas estatística de controle da qualidade.

4.3.2 Eficiências alfa e beta

A Figura 14 mostra o gráfico de controle estatística da qualidade para a eficiência alfa. Os valores obtidos permitiram afirmar que os resultados estiveram sob controle estatístico em nível de 95% de confiança para a eficiência alfa. Contudo observou-se um aumento dessa grandeza na última determinação realizada em 27/07/2017.

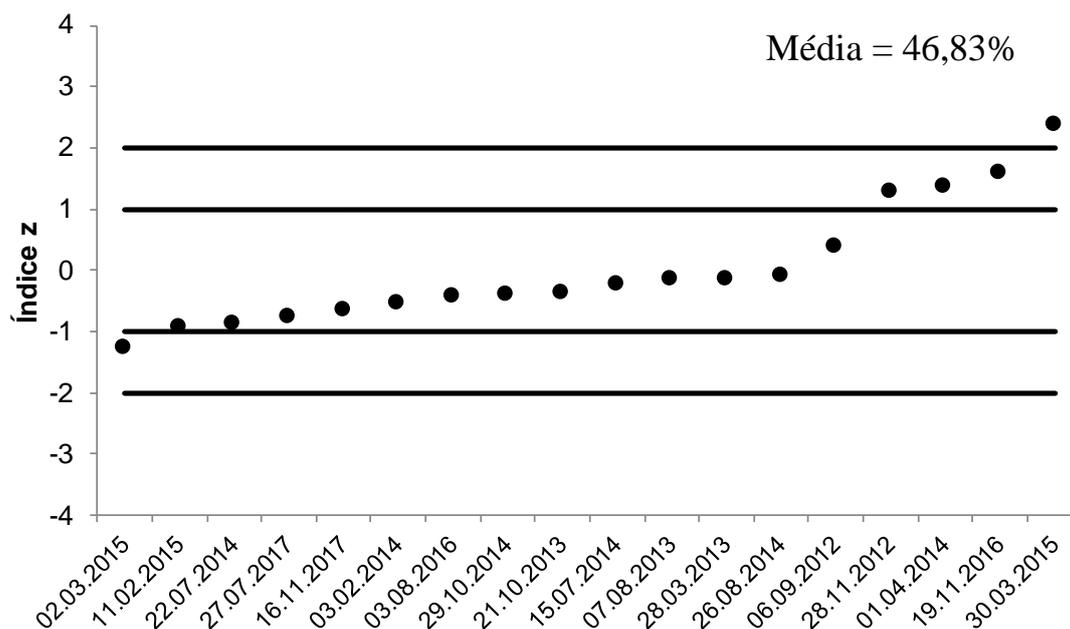
Figura 15 – Gráfico de controle estatístico da eficiência alfa



Fonte: O autor.

Já para a eficiência beta (Figura 16), observou-se que apenas um valor esteve acima do valor máximo de +2 (medição de 30/03/2015), indicando ponto fora de controle em nível de 95% de confiança. Contudo, para as medições subsequentes, os valores de z estiveram entre -2 e +2, indicando que o controle do processo foi retomado.

Figura 16 – Gráfico de controle estatístico da eficiência beta



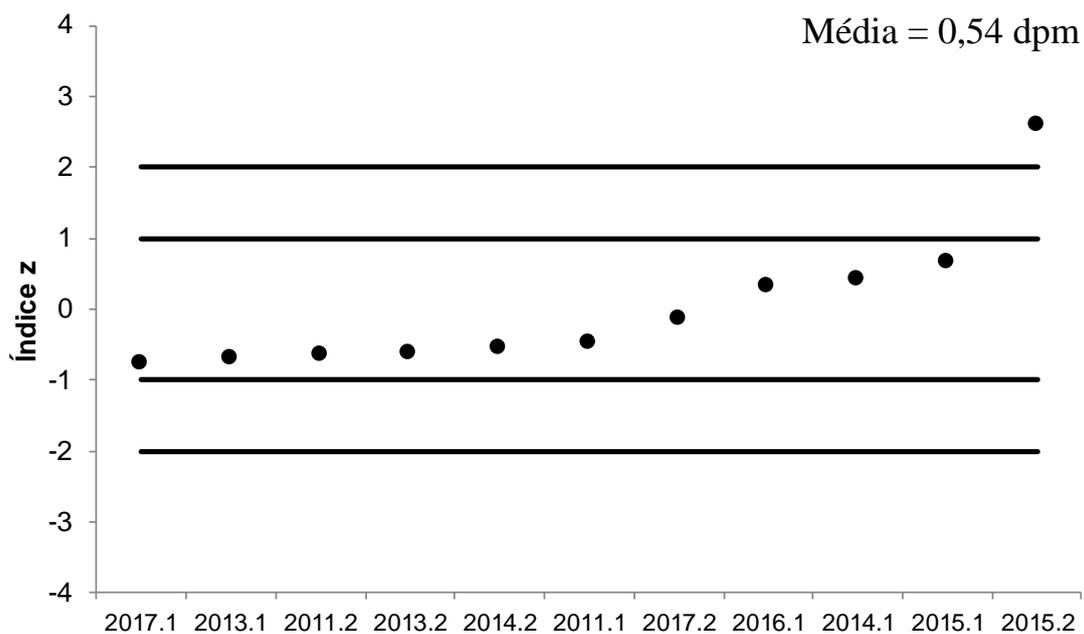
Fonte: O autor.

A monitoração desses parâmetros também permitiu verificar que as eficiências alfa e beta não foram dependentes de condições específicas de medição. Entretanto, é necessário a inclusão dessa atividade de monitoração no Sistema de Qualidade do SEAMB/CRCN-NE.

4.3.3 Branco analítico

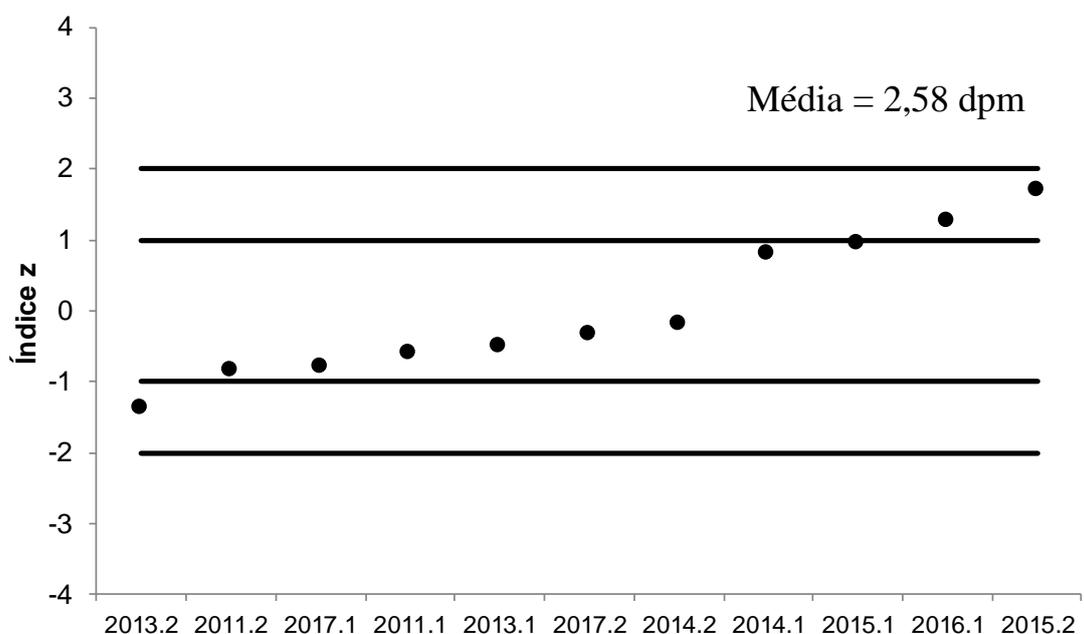
É de fundamental importância o controle estatístico da qualidade dos brancos analíticos, pois permite detectar se os analitos provenientes de amostras previamente analisadas estiveram influenciando as novas análises (MEIJER, 2009). A utilização de brancos analíticos de qualidade possibilita a correção das medições realizadas baseando-se nas possíveis interferências de radionuclídeos provenientes da contaminação da água utilizada (USNRC, 1980).

Na Figura 17, os valores de índice z indicam que uma análise (a realizada no segundo semestre do ano 2015) esteve com o branco analítico fora de controle para as medições de partículas alfa. Mesmo assim, foi surpreendente a capacidade do SEAMB/CRCN-NE em garantir o controle estatístico da qualidade para os brancos analíticos nas medições alfa pelo CPF.

Figura 17 – Controle estatístico para o branco analítico das emissões alfa

Fonte: O autor.

Com relação aos valores de índice z dos brancos analíticos para as determinações de emissões beta da Figura 18, verificou-se que todos os pontos estão sob controle em nível de 95% de confiança.

Figura 18 – Controle estatístico para o branco analítico das emissões beta

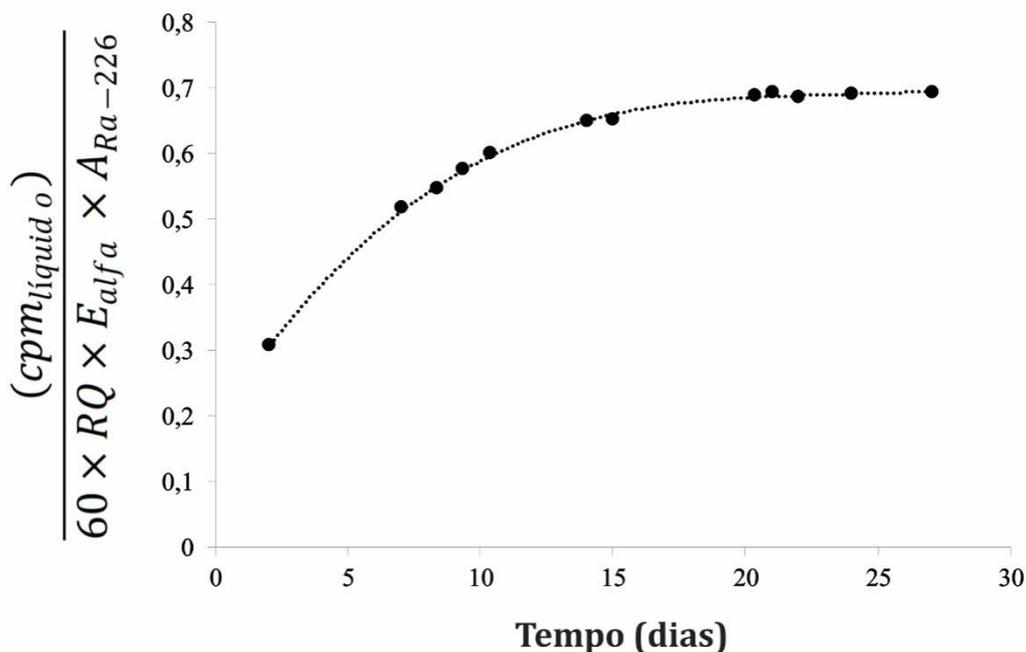
Fonte: O autor.

Como a maioria dos parâmetros descritos na Seção 4.3 estiveram sob controle durante a participação do SEAMB/CRCN no PNI, pode-se dizer que o equipamento forneceu resultados condizentes com os padrões empregados (PALOMO et al., 2007). Esse fato indica que as não conformidades dos resultados obtidos para as concentrações de Ra-226 e Ra-228 ocorreram devido a falhas na preparação radioquímica das amostras.

4.4 Equilíbrio secular

O equilíbrio secular deve ser assegurado para a determinação de Ra-226 por técnicas analíticas nucleares (OLLEY et al., 1993), principalmente para a técnica do CPFQ. A partir do gráfico da Figura 19, verificou-se que o equilíbrio secular foi atingido em 21 dias. Parsa et al. (2005) também utilizaram o mesmo intervalo de tempo para se atingir o equilíbrio secular, a fim de realizar as aferições das atividades de Ra-226 e Ra-228 por meio da técnica do CPFQ. Embora seja possível estabelecer um modelo para a correção (TURNER, 2007), recomenda-se a medição das emissões alfa após a confirmação do equilíbrio secular.

Figura 19 - Equilíbrio secular para a quantificação de Ra-226 pelo CPFQ



Fonte: O autor.

4.5 Coeficiente de auto-absorção

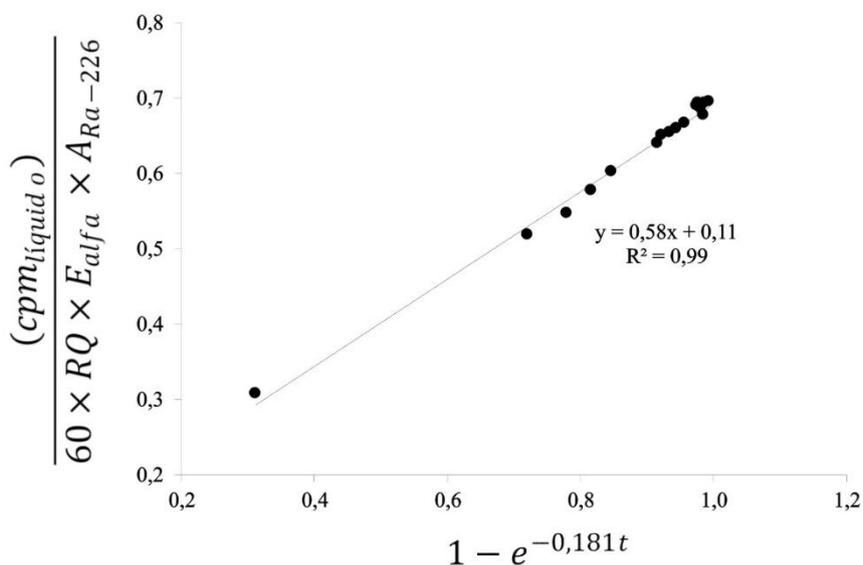
O conhecimento do coeficiente de auto-absorção é de fundamental importância para se obter um valor mais exato a partir do valor inicialmente obtido por meio da técnica analítica (GALLOWAY, 1991). Para determinar experimentalmente o coeficiente de auto-absorção, foram preparados quatro padrões internos de Ba(Ra)SO₄, contendo atividade de 4 Bq de Ra-226. Essas amostras foram analisadas de acordo com a metodologia analítica descrita no tópico 3.6.2. As leituras foram realizadas diariamente e foram iniciadas logo após a precipitação e prosseguiram por 21 dias após o início das medições.

A partir das leituras obtidas, determinou-se a taxa de contagem média de alfa total em função do tempo, com esses dados construiu-se ao gráfico da Figura 20, o qual permite o conhecimento do coeficiente de auto-absorção de Ra-226 ($\eta_{abs(Ra226)}$) e sua influência para a quantificação de Ra-226 em água pela técnica do CPF. O coeficiente de auto-absorção conforme a reta ajustada foi 0,11 ($R^2 = 0,99$), enquanto a constante do coeficiente de auto-absorção K foi calculada em 5,1. Esses parâmetros são determinantes para a garantia da confiabilidade das análises radiométricas, pois afetam grandemente os resultados de Ra-226, que por sua vez, também influenciam nos resultados de Ra-228. O coeficiente de auto-absorção encontrado neste trabalho, 0,11, é muito próximo de 0,19 encontrado por Oliveira (1993), já a constante do coeficiente de auto-absorção K de 5,1 foi idêntica ao valor encontrado nesse mesmo trabalho.

4.6 Resultados das análises das amostras do PNI

Os resultados do controle estatístico da qualidade e os parâmetros relacionados com o coeficiente de auto-absorção e sua constante corroboraram a quantificação de Ra-226 e Ra-228 em água pela técnica do CPF. A Tabela 15 mostra os resultados de quatro rodadas de intercomparação do PNI, referentes aos anos de 2016 com duas rodadas e de 2017 com duas rodadas. Analisando os resultados obtidos e comparando-os com os valores de referência, todos os valores de desvio normalizado D indicaram um ótimo desempenho do SEAMB/CRCN-NE para a quantificação dos radionuclídeos.

Figura 20 – Determinação do coeficiente de auto-absorção de Ra-226 ($\eta_{abs(Ra226)}$) e a constante do coeficiente de auto-absorção (K)



Fonte: O autor.

Tabela 15 – Valores obtidos anteriormente e atuais, e de referência para a determinação de Ra-226 em amostras de água do PNI/IRD

Rodada do PNI	Valor obtido – anterior (Bq l ⁻¹)		Valor obtido – atual (Bq l ⁻¹)		Valor de referência (Bq l ⁻¹)		D _{ant}	D _{atual}	Índice z
	Média	DP	Média	DP	Média	DP			
	Abril/2016	nr		1,17 ± 0,23		1,15 ± 0,12			
Agosto/16	nr		0,88 ± 0,18		0,78 ± 0,17		-	1,06	0,61
Abril/17	1,21 ± 0,12		1,26 ± 0,13		1,40 ± 0,21		-1,61	-1,20	-0,69
Agosto/17	-		0,70 ± 0,05		0,64 ± 0,096		-	1,03	0,60

nr = não reportado

D = desvio normalizado

Fonte: O autor.

Na rodada de abril de 2016, o valor obtido anteriormente não foi reportado, mas os valores obtidos atuais estão dentro da faixa esperada dos parâmetros utilizados pelo IRD, pois o desvio normalizado (D) se aproximou de zero, indicando que o laboratório

alcançou um excelente desempenho. Para garantia de confiabilidade dos resultados, foi empregado também o cálculo do índice z, cujo resultado foi 0,15, demonstrando a capacidade do SEAMB/CRCN-NE em produzir resultados com qualidade.

Para a rodada de agosto de 2016, o valor obtido anteriormente também não foi reportado, mas os valores obtidos atuais estiveram dentro da faixa esperada dos parâmetros utilizados pelo IRD, embora o valor do desvio normalizado tenha sido superior àquele da rodada de abril de 2016. O valor do índice z corroborou os resultados, confirmando que o laboratório atingiu um excelente desempenho.

Na rodada de abril de 2017, os resultados apresentados estão dentro dos parâmetros de controle da qualidade (Tabela 15). Isso pôde ser verificado pelos valores dos desvios normalizados e os valores do Índice-z apresentados. Observou-se uma pequena, mas importante, melhoria ao serem comparados os resultados obtidos neste estudo com os obtidos anteriormente no SEAMB/CRCN-NE.

Os resultados da rodada de agosto de 2017 permitiram corroborar o desempenho do SEAMB/CRCN-NE para a quantificação de Ra-226 em água pela técnica do CPM, pois não foram acusados problemas nas análises de acordo com os valores de D e índice z. Ao analisar todas as rodadas, pôde-se afirmar que o laboratório melhorou seu desempenho nas análises laboratoriais.

Na Tabela 16 estão presentes os resultados obtidos nas rodadas do Programa Nacional de Intercomparação- PNI, referentes aos anos de 2016 e de 2017 para o radionuclídeo Ra-228. ORa-228 tem sido considerado problemático para a quantificação nas amostras do PNI/IRD no CRCN-NE. Na rodada de abril de 2016, o valor obtido anteriormente não foi reportado, enquanto que os valores obtidos atualmente estão dentro da faixa esperada dos parâmetros utilizados pelo IRD, que foi corroborado pelo índice z (Tabela 16).

Para a rodada de agosto de 2016, o valor obtido anteriormente não foi reportado, os valores obtidos atuais não estiveram dentro da faixa esperada dos parâmetros utilizados pelo IRD, embora o resultado do índice-z tenha sido satisfatório em nível de 95% de confiança (entre -2 e 2).

Tabela 16 – Valores obtidos anteriormente, obtidos atuais e de referência para a determinação de Ra-228 em amostras de água do PNI/IRD

Rodada do PNI	Valor obtido – anterior (Bq l ⁻¹)		Valor obtido – atual (Bq l ⁻¹)		Valor de referência (Bq l ⁻¹)		D _{ant}	D _{atual}	Índice z
	Média	DP	Média	DP	Média	DP			
Abril/2016	nr		0,34 ± 0,08		0,39 ± 0,098		-	-0,84	-0,48
Agosto/16	nr		0,27 ± 0,04		0,39 ± 0,098		-	-2,21	-1,27
Abril/17	0,39 ± 0,04		0,45 ± 0,05		0,49 ± 0,12		-1,41	-0,60	-0,35
Agosto/17	-		nd		na		-	-	-

nr = não reportado

nd = não determinado

na = não disponível até o momento

Fonte: O autor.

Na rodada de abril de 2017, verificou-se que a expressiva redução do valor do desvio normalizado D (Tabela 16). Desse modo, os resultados apresentados estão dentro dos valores esperados, corroborando a aplicabilidade da técnica do CPFPG para a quantificação de Ra-228 em amostras de água no CRCN-NE.

Em síntese, foi possível evidenciar que a checagem das soluções do PNI/IRD corroborou os resultados obtidos pelo Contador Proporcional de Fluxo Gasoso na determinação da atividade de Ra-226, garantindo a confiabilidade dos resultados obtidos. Com relação ao grau analítico das soluções dos carreadores de Ba, verificou-se um elevado grau de pureza da concentração, confirmada pela análise por Espectrometria de Absorção Atômica, o que contribuiu bastante para um excelente rendimento químico, conseqüentemente, uma menor perda possível do analito e um resultado satisfatório das análises do CPFPG. Além disso, o maior rigor no método analítico (marcha analítica, branco analítico, eficiência dos analitos para determinação da atividade da amostra, equilíbrio secular e a checagem dos parâmetros do equipamento) proporcionado por esse trabalho seguiu as recomendações de Coplen e Qi (2009). Todas essas verificações influenciaram positivamente para a garantia da qualidade dos resultados do PNI nas últimas rodadas de intercomparação.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste trabalho, sobre a avaliação da confiabilidade da técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPFPG para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 nas análises de água no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, foi possível evidenciar e concluir que:

- As causas inicialmente levantadas foram suficientes para garantir o aperfeiçoamento da técnica do CPFPG;
- Foi garantida as condições de armazenamento das soluções enviadas pelo PNI-IRD/CNEN, após o emprego da Espectrometria de Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo.
- A utilização das soluções de carreador de rádio foi essencial para assegurar a precipitação do analito, mesmo que presente em concentrações baixas, permitindo confirmar suas aplicabilidades, garantindo excelentes valores de rendimento químico;
- A descontaminação de todas as vidrarias utilizadas na etapa radioquímica foi de fundamental importância, para não invalidar os resultados nas rodadas de intercomparação do PNI;
- A ferramenta de controle estatístico da qualidade utilizada permitiu a monitoração, facilitando o estudo dos principais parâmetros instrumentais, sendo de extrema valia para a garantia de confiabilidade dos resultados da determinação de Ra-226 e Ra-228 em análises futuras;
- Mesmo sendo possível a utilização de técnicas como Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo na determinação de Ra-226, a técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso mostrou-se eficiente e vantajosa, devido à baixa radiação de fundo e por apresentar um pequeno limite inferior de detecção;
- A metodologia utilizada pelo SEAMB/CRCN-NE de determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água pela técnica do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPFPG foi otimizada, consolidando o procedimento radioquímico e corroborando a confiabilidade desse procedimento analítico.

REFERÊNCIAS

ANVISA. **Guia para qualidade em química analítica: Uma assistência a acreditação**. Brasília, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 1ª ed., 2004, 80p.

ASTM. **Standard practice for the measurement of radioactivity**. USA, American Society for Testing and Materials, 2004, 28 p.

BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E. G. **Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais**. São Paulo, UNESP, 2006, 154 p.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12/12/2011**. Brasília, Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.

BRASIL. **Portaria nº 518 de 25/03/2004**. Brasília, Ministério da Saúde, 2004. 34 p. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>.

CAMARGO, I. M. C.; MAZZILLI, B. Estimativa de risco devido à ingestão de isótopos de urânio em fontes de águas minerais. **Revista Saúde Pública**, v. 32, p.317-320, 1998.

CANADIAN NUCLEAR SAFETY COMMISSION. **Standards and guidelines for tritium in drinking water**. Ottawa, Canada, 2008, 88p.

CANBERRA. **S550 Eclipse LB – user’s manual**. Meriden, Canberra, 2004, 249p.

CNI. **Avaliação da conformidade: conhecendo e aplicando na sua empresa**. Brasília, Confederação Nacional da Indústria, 2. ed. rev., 2002, 78p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 396**, p.64-68, 2008.

COPLEN, T. B.; QI, H.; Quality assurance and quality control in light stable isotope laboratories: A case study of Rio Grande, Texas, water samples. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 45, p.126 – 134, 2009.

COSTA, A. M. R. **Estudo dos radionuclídeos naturais Ra-226, Ra-228 e Pb-210 em alguns registros sedimentares do Atlântico Sudoeste ao longo holoceno**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, IPEN, 2016, 171p.

CPRM. **Programa de água subterrânea para a Região Nordeste**. Brasília, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 2001. Disponível em:

<http://www.cprm.gov.br/publique/media/hidrologia/mapas_publicacoes/Programa_Agua_Subterranea_Nordeste.pdf>.

EISENBUD, M.; GESELL, T. **Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources**. New York, Academic Press, 3^o ed., 1997, 656 p.

ESPASA, A. B.; MERINO, J. A. C.; TARRAGÓ, M. L.; MURCIANO, I. V. Dificuldades existentes em la medida de la actividad alfa total em muestras de água. **Alfa**, n.18, p.56-62, 2012.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Brasília, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 3^aed., 2008, 389p.

FIGUEIREDO, A. M. G.; FÁVARO, D. I. T.; SAIKI, M.; PAIVA, R. P.; MAIHARA, V. A.; VASCOCELLOS, M. B. A. Trace element quality control analysis of environmental samples at the Neutron Activation Analysis Laboratory IPEN, São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 269, p.383–387, 2006.

GALLOWAY, R. B. Correction for sample self-absorption in activity determination by Gamma Spectrometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 300, p. 367-373, 1991.

GARCÍA-LEÓN, M.; GARCÍA-MONTAÑO, E.; MADURGA, G. Characterization of ⁹⁹Tc by the shape of its plateau with a Gas-Flow Proportional Counter. **The International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v. 35, p. 195-200, 1983.

GEIBERT, W. Charts of the ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th and ²⁴¹Am decay series with principal modes of decay, their intensities and energies. **Radioactivity in the Environment**, v.13, p. 417-423, 2008.

GOLDIN, A. S. Determination of dissolved radium. **Analytical Chemistry**, v. 3, p. 403-409, 1961.

HEILBRON, P. F. L.; XAVIER, A. M.; PONTEDEIRO, E. M.; FERREIRA, S. R. **Segurança nuclear e proteção do meio ambiente**. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2004, 316p.

IAEA. **Analytical methodology for the determination of radium isotopes in environmental samples**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2010, 74 p.

Disponível em: <http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/IAEA-AQ-19_web.pdf> Acesso em: outubro, 2016.

IAEA. **Nuclear and isotopic techniques for the characterization of submarine groundwater discharge in Coastal Zones**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2008, 199p.

IAEA. **The behavior of radium in waterways and aquifers**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1984, 249p. Disponível em: <http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_301_web.pdf>.

INMETRO. **Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais da metrologia**, Brasília: SENAI/DN; 2ª Ed, 2000, 75p.

IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria. **Manual de procedimentos técnicos do Departamento de Proteção Radiológica Ambiental**. Rio de Janeiro, IRD/CNEN, 1994.

IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria. **Programa Nacional de Intercomparação de resultados de análise de amostras ambientais para determinação de radionuclídeos: PNI/IRD/CNEN**. Rio de Janeiro, IRD, 2015, 1 p. Disponível em: <http://www.ird.gov.br/pdf/2015_PNI_divulgacao.pdf>.

IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria. **Relatório 2000-2010**. Rio de Janeiro, IRD, 2010, 92 p. Disponível em: <<http://memoria.cnen.gov.br/doc/pdf/Relatorios/IRD%20-%20RELATORIO%20-%202000-2010.pdf>>.

ISO. **Proficiency testing by interlaboratory comparisons**, Genebra, ISO/IEC Guide 43, 1997.

JARVIS, N. A.; SIU, L. **Environmental radioactivity laboratory intercomparison studies program: fiscal year 1980-1981**. Washington, USEPA, 1981.

KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. New York; Chichester, Wiley, 4ª ed., 2010, 754p.

KOCKS, J.; WARD, K.; MUGHAL, Z.; MONCAYO, R.; ADAMS, J.; HÖGLER, W. Z-score comparability of bone mineral density. **The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**, v. 95, p. 4652-4659, 2010.

KOCZY, F. F. Natural radium as a tracer in the ocean, peaceful uses of atomic energy. **Genebra**, v.18, p. 351-357, 1958.

LAURIA, D. C. **Desenvolvimento de um método de análise sequencial para a determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra e suas aplicações em águas minerais**. Rio de Janeiro, PUC, 1986, 119p.

MAFRA, O. **Técnicas e medidas nucleares**. São Paulo, Edgard Blusher, 1973. 110 p.

MATOS, M. A. A.; RODRIGUES, N. J. F. Gas Mass-Flow Meters: measurements and uncertainties. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 33, p. 45-54, 2013.

MEIJER, H. A. J. Stable isotope quality assurance using the ‘Calibrated IRMS’ strategy. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 45, p. 150-163, 2009.

MINAS GERAIS. **Pesquisa de câncer e radiação natural: Minas Gerais-Brasil: 2004 a 2009**. Belo Horizonte, Secretaria de Estado da Saúde, 2009. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/lapoc/Projeto_pocos_de_caldas.pdf> Acesso em outubro, 2016.

MOORE, W. S.; OLIVEIRA, J. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 76, p. 512-521, 2008.

MULLIGAN, A. E.; CHARETTE, M. A. Intercomparison of submarine groundwater discharge estimates from a sandy unconfined aquifer. **Journal of Hydrology**, v. 327, p.411-425, 2006.

NATIONAL NUCLEAR DATA CENTER. **Nu Dat 2 database**. Disponível em: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>. Acesso em: maio, 2018.

NATRELLA, M. G. **Experimental statistics**. Washington, National Bureau Standards Handbook, n. 91, 1963, p. 3-8.

NOLL, R.; BEGEMANN, C. F.; BRUNK, M.; CONNEMANN, S.; MEINHARDT, C.; SCHARUN, M.; STURM, V.; MAKOWE, J.; GEHLEN, C. Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 93, p. 41-51, 2014.

OLIVEIRA, J. **Determinação de Ra-226 e Ra-228 em águas minerais da região de Águas da Prata**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, IPEN/CNEN/SP, 1993, 82p.

OLIVEIRA, J.; MAZZILI, B. P.; SAMPA, M. H. O.; BAMBALAS, E. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 53, p. 99-109, 2001.

OLIVEIRA, T. C. **Estabelecimento de metodologia para determinação de ^{93}Zr em rejeitos radioativos por Espectrometria de Cintilação Líquida (LSC) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)**. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, UFMG, 2014, 113p.

OLLEY, J. M.; MURRAY, A. S.; MACKENZIE, D. H.; EDWARDS, K. Identifying sediment sources in a gullied catchment using natural and anthropogenic radioactivity. **Water Resources Research**, v. 29, p. 1037-1043, 1993.

PALOMO, M.; PEÑALVER, A.; BORRULL, F.; AGUILAR, C. Measurement of radioactivity in bottled drinking water in Spain. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 65, p. 1165-1172, 2007.

PARSA, B.; OBED, R. N.; NEMETH, W. K.; SUOZZO, G. P. Determination of gross alpha, ^{224}Ra , ^{226}Ra , and ^{228}Ra activities in drinking water using a single sample preparation procedure. **Health Physics**, v. 89, p. 660-666, 2005.

RUTGERS VAN DER LOEFF, M. M.; GEIBERT, W. U- and Th- series nuclides as tracers of particle dynamics, scavenging and biogeochemical cycles in the oceans. **Radioactivity in the Environment**, v. 13, p. 227-268, 2008.

RUTGERS VAN DER LOEFF, M.M. Uranium-thorium decay series in the oceans overview. **Encyclopedia of Ocean Sciences**, p. 3135-3145, 2001. DOI: 10.1006/rwos.2001.0168.

SANTOS, F. P. C. **Radionuclídeos naturais em águas minerais comercializadas na Cidade de Recife – PE**. Dissertação de mestrado. Recife, UFPE, 2010, 61p.

SILVA FILHO, C. A.; FRANÇA, E. J.; SOUZA, E. M.; RIBEIRO, F. C. A.; SANTOS, T. O.; FARIAS, E. E. G.; ARRUDA, G. N.; SOUZA NETO, J. A.; HONORATO, E. V.; HAZIN, C. A. Radioactive risk evaluation of mineral water in the metropolitan Region

of Recife, Northeastern Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 1215-1220, 2013.

SILVA, D. L. **O direito sanitário e a água para consumo humano**. Brasília, Fundação Oswaldo Cruz, 2004, 24 p.

SOUSA, C. **Metrologia - notas históricas**. Porto, Centro de Apoio Tecnológico à Indústria Metalomecânica, 2010.

TAUHATA, L., SALATI, I.P.A., PRINZIO, R.D. **Radioproteção e dosimetria: fundamentos**. Rio de Janeiro, IRD/CNEN, 5ª Ed., 2003, 242p.

TAUHATA, L.; SALATI, I.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. R. **Radioproteção e dosimetria: fundamentos**. Rio de Janeiro, IRD/CNEN, 2014, 344p.

TAUHATA, L.; VIANNA, M. E. C. M.; OLIVEIRA, A. E.; FERREIRA, A. C.; BRAGANÇA, M. J. C.; CLAIN, A. F.; FARIA, R. Q. The Brazilian National Intercomparison Program (PNI/IRD/CNEN): Evaluation of 15 years of data. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 86, p. 384-390, 2006.

TSEZOS, M.; VOLESKY, B. Biosorption of uranium and thorium. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 23, p. 583-604, 1981.

TURNER, J. E. **Atoms, radiation and radiation protection**. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, 585p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Determination of radium-226 and radium-228 in water, soil, air and biological tissue**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-emsl-19.pdf>>. Acesso em: novembro, 2017.

UNSCEAR. **Sources and effects of ionizing radiation**. New York, United Nations Publication, 2000.

USNRC – UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. Radiological effluent and environmental monitoring at uranium mills. **Regulatory Guide 4.14**. Revisão 24/04/1980, 1980.

WISSER, S.; WILKEN, R. D. Determination of uranium-isotopes in ground- and drinking waters from Ontario, Canada. Luxembourg, **Publications du Centre Universitaire**, 2003.

WONG, K. C. Using an Ishikawa diagram as a tool to assist memory and retrieval of relevant medical cases from the medical literature. **Journal of Medical Case Report**, v. 5, 2011.

WUU, J. L.; YUAN, M. C.; SU, S. W.; HWANG, W. S. The alpha and beta emitter measurement system in INER. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 56, p. 261-264, 2002.

XIANG, D.; TSGUNG, F.; PU, X. Statistical process control for latent quality characteristics using the up-and-down test. **Technometrics**, v. 59, p. 496-507, 2018.

ZAFAR, R. F.; MAHMOD, T.; ABBAS, N.; RIAZ, M.; HUSSAIN, Z. A progressive approach to joint monitoring of process parameters. **Computers & Industrial Engineering**, v. 115, p. 253-268, 2018.

ZAMBONI, C.B. **Fundamentos da física de nêutrons**. São Paulo, Livraria da Física, 2007, 153p.