

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
COORDENAÇÃO DO CURSO DE
LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

HEWERTON JONH FERREIRA DO NASCIMENTO

CINTILAÇÃO LÍQUIDA APLICADA À DETERMINAÇÃO DE
RADIONUCLÍDEOS EM ÁGUA

Recife
2019

HEWERTON JONH FERREIRA DO NASCIMENTO

**CINTILAÇÃO LÍQUIDA APLICADA À DETERMINAÇÃO DE
RADIONUCLÍDEOS EM ÁGUA**

Monografia apresentada à Coordenação do
Curso de Licenciatura Plena em Química da
Universidade Federal Rural de Pernambuco,
como requisito necessário à obtenção de título de
licenciado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria José de Filgueiras Gomes

Recife

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

N244c Nascimento, Hewerton Jonh Ferreira do.
Cintilação líquida aplicada à determinação de radionuclídeos em água /
Hewerton Jonh Ferreira do Nascimento. - Recife, 2019.
41 f.: il.
Orientador(a): Maria José de Filgueiras Gomes.
Coorientador(a): Elvis Joacir de França.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal
Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife, BR-PE, 2019.
Inclui referências.

1. Trítio 2. Rádio-226 3. Hidrologia I. Gomes, Maria
José de Filgueiras, orient. II. França, Elvis Joacir de, coorient. III. Título

CDD 540

Hewerton Jonh Ferreira do Nascimento

**CINTILAÇÃO LÍQUIDA APLICADA À DETERMINAÇÃO DE
RADIONUCLÍDEOS EM ÁGUA**

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção de título de licenciado em Química, pelo curso de Licenciatura Plena em Química da UFRPE.

Orientadora

Prof^o Dr.a Maria José de Filgueiras Gomes

Examinador

Prof^o Dr. Thiago O. dos Santos

Examinador

Prof^o Me. Robson Alves dos Santos

RESUMO

Técnicas analíticas nucleares são imprescindíveis para quantificação de isótopos naturais e artificiais empregados como traçadores em estudos ambientais. A técnica de Cintilação Líquida possibilita a versatilidade necessária para a monitoração destes isótopos presentes nos recursos hídricos, permitindo os estudos do ciclo hidrológico da bacia hidrográfica desde a origem da água, conexão e relações com fonte de água e aquíferos adjacentes, porosidade do solo, direção e velocidade do fluxo de água. Neste trabalho, a técnica de Cintilação Líquida de Ultra-Baixa Radiação de Fundo - CLUBRF foi aplicada para a determinação de Ra-226 e para implementação da metodologia para a determinação de H-3 em água. Ambos os estudos foram prescindidos da avaliação de descontaminação dos frascos utilizados para os ensaios. Soluções padrão das rodadas do PNI/IRD foram empregadas para a quantificação de Ra-226. Para o estudo do trítio, determinou-se a viabilidade do uso da destilação simples e do destilador de ácido "distillacid" para enriquecimento do radionuclídeo em água, seguida pelo estudo do tempo de medição. Além disso, foi estimado o fator de rendimento para a determinação de H-3 por Cintilação Líquida. Os valores do desvio normalizado (D) obtidos indicaram a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ra-226 em água. Para a quantificação de trítio, a destilação simples foi considerada viável para enriquecimento do radionuclídeo em água, assim como o tempo de medição foi estimado em 60 minutos para obter-se resultados com erros inferiores a 3,9%. Desse modo, a técnica de CLUBRF pode ser empregada para a quantificação de Ra-226 e H-3 em amostras de água no SEAMB/CRCN-NE.

Palavras-chaves: Trítio, Rádio-226, Hidrologia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Figura 1: Processo Básico de Cintilação Líquida | 10 |
| Figura 2: Esquema de uma Célula de TFM | 11 |
| Figura 3: Série radioativa do Urânio..... | 14 |
| Figura 4 : Série radioativa do Tório | 15 |
| Figura 5: Ciclo do Trítio | 17 |
| Figura 6: Cintilador Quantulus 1220, da Perkin Elmer | 19 |
| Figura 7: Vials utilizados contendo o coquetel cintilador e amostras | 21 |
| Figura 8: Espectro obtido pelo contador na determinação de Ra-226. | 21 |
| Figura 9: Representação do sistema de destilação para água tritiada | 23 |
| Figura 10: Destilador distillacid | 24 |
| Figura 11: Índice z para determinação da atividade de Ra-226 em água | 30 |
| Figura 12: Espectro gerado com o tempo de medição de 1 minuto. | 32 |
| Figura 13: Espectro gerado com o tempo de medição de 10 minutos..... | 33 |
| Figura 14: Espectro gerado com o tempo de medição de 60 minutos..... | 33 |
| Figura 15: Resultados da ANOVA para a comparação entre as médias entre os tempos de medição (n = 3)..... | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Tabela 1: Taxa de contagem para a contagem alfa e beta dos frascos descontaminados..... | 28 |
| Tabela 2: Valores obtidos e de referência das amostras das rodadas do PNI/IRD de Ra-226 quantificados por Cintilação Líquida e Desvio Normalizado | 29 |
| Tabela 3: Comparação entre as metodologias de destilação | 31 |
| Tabela 4: Resultados de taxa de contagem e erro para o ensaio de tempo de medição | 32 |
| Tabela 5: Resultados obtidos para o fator de rendimento..... | 35 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------|-----------------------------------------------------------|----|
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 8 |
| 2. | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 10 |
| 2.1. | Cintilação Líquida (LSC)..... | 10 |
| 2.1.1. | Interferentes na análise por cintilação líquida..... | 12 |
| 2.2. | Radioatividade e séries radioativas..... | 13 |
| 2.3. | Rádio..... | 15 |
| 2.4. | Trítio | 16 |
| 2.4.1. | Ciclo do Trítio..... | 17 |
| 3. | METODOLOGIA..... | 19 |
| 3.1. | Descontaminação de frascos de contagem..... | 19 |
| 3.2. | Rádio..... | 20 |
| 3.2.1. | Coquetel de cintilação para Rádio..... | 20 |
| 3.2.2. | Preparo das amostras do PNI | 20 |
| 3.2.3. | Análise do ^{226}Ra por Cintilação líquida | 21 |
| 3.2.4. | Determinação da atividade de ^{226}Ra | 22 |
| 3.3. | Implementação da metodologia de trítio | 22 |
| 3.3.1. | Método de destilação das amostras de H-3 | 23 |
| 3.3.2. | Tempo de medição | 24 |
| 3.3.3. | Fator de Rendimento | 25 |
| 3.4. | Análise de resultados | 25 |
| 3.4.1. | Rádio | 25 |
| 3.4.2. | Trítio..... | 27 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 28 |
| 4.1. | Frasco de contagem | 28 |
| 4.2. | Determinação de Ra-226 | 29 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 4.3. Trítio | 31 |
| 4.3.1. Métodos de destilação | 31 |
| 4.3.2. Tempo de medição | 32 |
| 4.3.3. Fator de Rendimento | 35 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 36 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 37 |

1. INTRODUÇÃO

Isótopos encontrados disseminados no ambiente em concentrações suficientes para fornecer informações do meio são utilizados como traçadores de águas superficiais e subterrâneas, em estudos hidrológicos de recarga e de idade de aquífero (CLARK & FRITZ, 1997). Uma das metodologias recomendadas para a determinação de radionuclídeos em água é a técnica de Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo - CLUBRF, que permite realizar medidas precisas com reprodutibilidade em grande número de amostras (DE OLIVEIRA, 2014).

Por constituírem as próprias moléculas da água, os isótopos mais frequentes utilizados nos estudos hidrológicos são o ^3H , ^2H e ^{18}O (SILVEIRA & SILVA JUNIOR, 2002). O Trítio (^3H) é continuamente distribuído no ambiente, sendo gerado naturalmente, por meio das interações cósmicas na atmosfera e, artificialmente, como resultado das atividades antropogênicas. Encontra-se principalmente na forma de água tritiada (T_2O), na qual exige um controle regular e preciso. O trítio artificial é proveniente das operações de ciclo de combustível nuclear em andamento (L'ANNUNZIATA, 1998). Por constituir na estrutura da molécula da água (T_2O), o trítio percorre todo o ciclo hidrológico. Deste modo, fornece dados sobre recargas de lençóis aquíferos, direção e velocidade de fluxo, relações entre água superficiais e subterrâneas nas bacias dos rios, datação de águas subterrâneas e tempo de residência de águas (BOCCHI, 1980).

A utilização de Trítio é escassa no país de acordo com um levantamento bibliográfico sobre aplicação de radioisótopos em estudos hídricos (SILVEIRA & SILVA JUNIOR, 2002). Publicações referentes ao estudo do Trítio em projetos no período de 1968 a 1998 foram pouco explorados e não caracterizaram o objetivo central da pesquisa. O levantamento bibliográfico está restrito às regiões norte, nordeste, a Amazônia e a bacia do Paraná, e tem como objetivo principal a quantificação da recarga e idade do aquífero. Contudo, os trabalhos relacionados não se aprofundam na técnica de quantificação de Trítio.

Outra fonte de distribuição natural de radionuclídeos no ambiente está associada às séries de decaimento do Urânio-238 (^{238}U) e do Tório-232 (^{232}Th) onipresentes em todas as águas subterrâneas e são representados por vários isótopos com meia-vida e químicas muito diferentes (SWARZENSKI, 2007). Processos por meio de ações físicas

e químicas de lixiviação ou dissolução, radionuclídeos são incorporadas as águas subterrâneas que emergem como águas minerais radioativas (DE OLIVEIRA, 1993). Destaque-se o Rádio-226 (^{226}Ra), um emissor alfa de meia vida de 1602 anos progenitor do Radônio-222 (^{222}Rn), meia vida de 3,8 dias, é o isótopo amplamente utilizado como traçador de águas subterrâneas e superficiais para estimar o tempo de residência de um aquífero (SILVA et al,2009).

Em virtude destas observações, o objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica de CLUBRF para a determinação de Ra-226 e a implementação da determinação de trítio em amostras de água no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN/NE. Como objetivos específicos, têm-se:

- Verificar a metodologia de descontaminação dos frascos para a garantia de baixa radiação de fundo durante a análise de amostras por CLUBRF;
- Avaliar a qualidade do procedimento analítico da metodologia de determinação de Ra-226 utilizando as soluções enviadas pelo Programa Nacional de Intercomparação – PNI, realizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN;
- Determinar o método mais adequado de destilação para o enriquecimento de trítio em amostras de água;
- Estimar os erros relacionados com os tempos de medição;
- Estudar o efeito de extinção química (“quenching”) e a eficiência de detecção para a quantificação de H-3 em água,
- Estimar o fator de rendimento relacionado com o método de destilação simples.

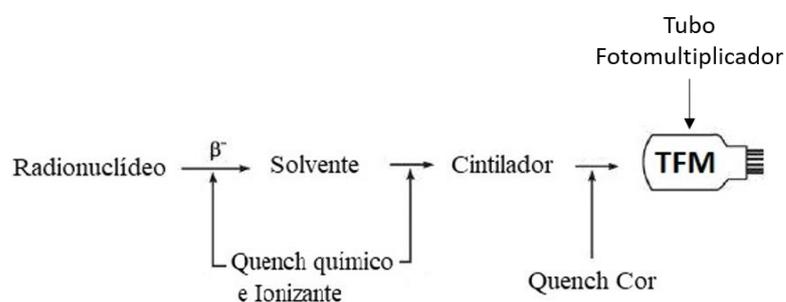
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Cintilação Líquida (LSC)

A Cintilação líquida é amplamente utilizada para detecção e quantificação dos mais comuns decaimentos nucleares (alfa, beta e gama) por ser considerado o método mais sensível disponível. Associados às novas metodologias de preparação de amostra, possibilitam condições analíticas adequadas para a determinação de diversos radionuclídeos. As principais vantagens da aplicação do método de cintilação líquida nas medições de atividade beta de baixa energia são a sua sensibilidade, rapidez, simplicidade e baixos limites de detecção que podem ser alcançados (JANKOVIC, 2018).

A amostra é colocada no coquetel de cintilação para formar uma solução homogênea para as medições, cujo princípio é baseado na emissão de energia pelo radionuclídeo, a qual é absorvida pelo o solvente orgânico (solução cintiladora), provocando ionizações e excitações de suas moléculas. Em seguida, essa energia é transferida para as moléculas do coquetel. Essas moléculas cintiladoras excitadas perdem rapidamente sua energia e retornam ao seu estado fundamental originais por meio de um mecanismo de fluorescência (L'ANNUNZIATA, 1998).

Figura 1: Processo Básico de Cintilação Líquida



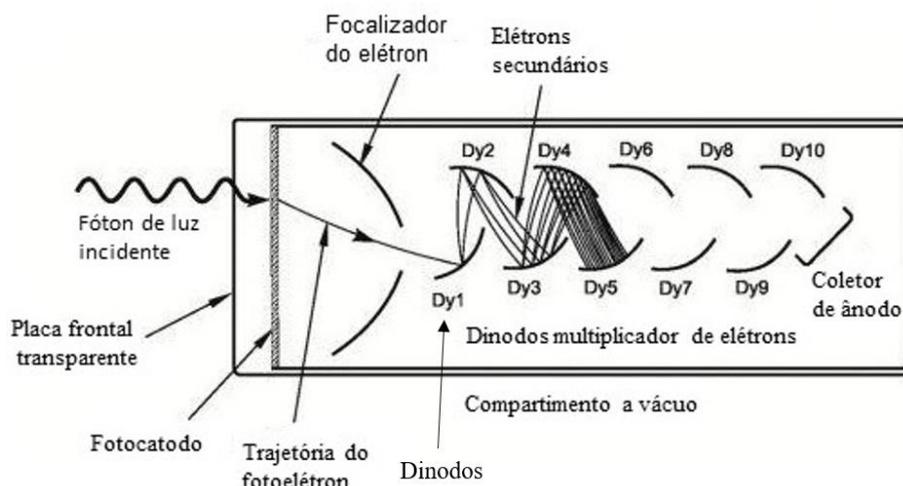
Fonte: adaptada de L'annunziata (1998).

Quimicamente, tem-se a conversão de parte da energia cinética de uma partícula ionizante em fótons. A intensidade do fóton detectado é função da energia e do tipo de

decaimento nuclear, enquanto o número de fótons é proporcional à desintegração nuclear (DE OLIVEIRA, 2014).

A energia proveniente do decaimento radioativo pode ser absorvida por meio de formas térmica, iônica e excitação de moléculas da solução (L'ANNUNZIATA, 1998). O processo de cintilação envolve a conversão de energia resultante da interação entre as moléculas da solução cintiladora e a radiação produzida pelo decaimento nuclear em fótons. A função dos tubos fotomultiplicadores (TFMs) é converter esses fótons emitidos do frasco de cintilação líquida em elétrons no momento em que atingem ao fotocátodo presentes na face do TFM. Sua segunda função é amplificar estes fotoelétrons produzidos a partir de uma série de dinodos carregados, positivamente assim, tem-se um fóton convertido a um sinal eletrônico correspondente (JANKOVIC, 2018).

Figura 2: Esquema de uma Célula de TFM



Fonte: Adaptado de L'annunziata (1998).

Em um equipamento de Cintilação Líquida tem-se o uso de dois TFMs e um circuito de coincidência. Os TFMs permitem a detecção de luz por coincidência e a soma de pulso de coincidência, já o circuito de coincidência é usado para diferenciar os sinais de fundo dos eventos de decaimento nuclear verdadeiro no frasco de cintilação (L'ANNUNZIATA, 1998). A medição por eventos de coincidências baseia-se no evento de decaimento nuclear que ocorre no frasco de cintilação. Tal ação é responsável por produzir luz isotrópica (o raio de luz se propaga com a mesma velocidade em todas as

direções). A luz é emitida em todas as direções a partir do frasco de cintilação, assim o sinal é detectado em ambos os TFMs ao mesmo tempo e é aceito como um evento de decaimento nuclear verdadeiro. Caso ocorra um evento de fundo em um dos TFMs ou no circuito eletrônico, produzirá um único sinal, que será detectado em apenas um dos dois TFMs, assim será rejeitado. O circuito de adição tem a função de remontar os dois sinais coincidente em um único sinal com a intensidade somada, tal ação aperfeiçoar a relação sinal-ruído no instrumento. Após esta etapa, o sinal é amplificado e enviado para o conversor analógico-digital que possui a função de converter o sinal analógico, isto é o pulso com certa altura, para um número que representa sua altura ou intensidade de pulso. Assim, torna-se possível classificar os pulsos digitais com base em sua magnitude ou número de altura de pulso (JANKOVIC, 2018).

2.1.1. Interferentes na análise por cintilação líquida

Para quantificar os eventos do decaimento radioativo como atividade em termos de desintegração por minuto, um equipamento de cintilação líquida conta o número de fótons em um período de tempo pré-selecionado para fornecer uma taxa de contagem da amostra. O procedimento é dependente da eficiência do processo, pois todo o processo está propício a sofrer com interferentes de radiações externas ou da própria amostra (L'ANNUNZIATA, 1998).

A radiação de fundo (“background”) constitui toda radiação externa a amostra, como a radiação cósmica, ambiental, ruído do equipamento, emissão espontânea de elétrons do TFM e a radioatividade dos materiais do próprio tubo (DE OLIVEIRA, 2014). Para contornar este efeito, é necessário realizar a contagem de background, ou seja, determinar toda radiação emitida pelo equipamento e recipientes de acondicionamento de amostras.

A extinção química (quench) está associada à amostra e consiste em um fenômeno em que a solução da amostra pode absorver a energia do decaimento nuclear no processo de cintilação ou fótons produzidos pela cintilação, reduzindo assim a taxa de contagem da amostra (JANKOVIC, 2018). Segundo L'annunziata (1998) um agente “quench” químico atua como uma esponja que absorve energia antes que seja possível produzir cintilação. Além de reduzir o número de fótons, resultando em uma redução na contagem

de radiação, implicará na diminuição da intensidade da luz, que afeta as alturas de pulsos medidas pelo processo de cintilação. A fotoluminescência ocorre quando a exposição da mistura amostra/coquetel luz ultravioleta. Resulta em um fóton unitário que decai em poucos minutos (DE OLIVEIRA, 2014). Portanto, é recomendável repouso das soluções após a preparação na ausência de luz por um período. A quimioluminescência é a produção de luz dentro do coquetel devido a uma reação química. Alguns dos procedimentos para eliminação da quimioluminescência é o resfriamento da amostra. O resfriamento retarda a reação em vez de acelerar sua terminação (L'ANNUNZIATA, 1998).

2.2. Radioatividade e séries radioativas

Define-se radioatividade como “atividade que determinados átomos possuem de emitir radiações eletromagnéticas e partículas de seus núcleos instáveis com o propósito de adquirir estabilidade” (FONSECA, 1992). As radiações têm origem nos ajustes que ocorrem no núcleo atômico, nas camadas eletrônicas do átomo ou por meio da interação de outras radiações e partículas com o núcleo ou átomo. As partículas alfas (α) e as partículas betas (β) foram identificadas em 1899 pelo físico inglês Rutherford. Nesse mesmo ano a radiação gama (γ) foi identificada pelo físico francês Villard (PATRÍCIO et al, 2012):

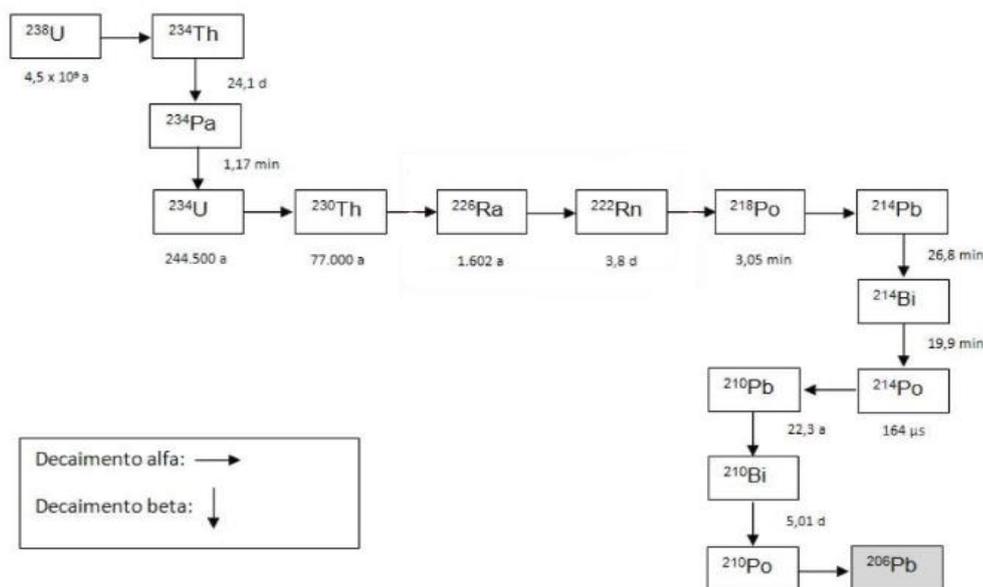
- Partículas alfa: Ocorre a radiação com a liberação de partículas constituída por dois prótons e dois nêutrons, portanto, similar a um núcleo de hélio (${}^4_2\text{He}$), com carga 2+ e com energia cinética, no qual varia de 3 MeV a 7 MeV. São emitidas por núcleos instáveis de elevada massa atômica, como por exemplo, Ra-226.
- Partículas betas: O núcleo do átomo busca estabilidade por meio da emissão simultânea de um elétron (β^-) ou pósitron (β^+) – partícula de mesma massa do elétron e carga positiva – e um antineutrino ou neutrino.
- Radiação gama: A radiação ocorre quando um núcleo atômico em um estado excitado libera fótons até atingir uma estrutura mais estável.

Naturalmente, as séries radioativas do U-238, Th-232 e U-235 estão presentes desde a formação do universo e são um conjunto de desintegrações sucessivas que ocorre

em um núcleo até atingir uma configuração estável, em que cada decaimento, os núcleos emitem radiações dos tipos alfa, beta e/ou gama (CARDOSO et al, 2000). Os dois isótopos naturais Urânio-238 (U-238) e Urânio-235 (U-235) dão origem a duas séries de decaimento radioativo, respectivamente, a série do Urânio iniciada pelo U-238 e a série do actínio pelo U-235 (BONOTTO, 2006). A série do U-235 não é muito empregada em estudos ambientais devido à sua menor abundância (0,7%) comparada com U-238 (99,7%).

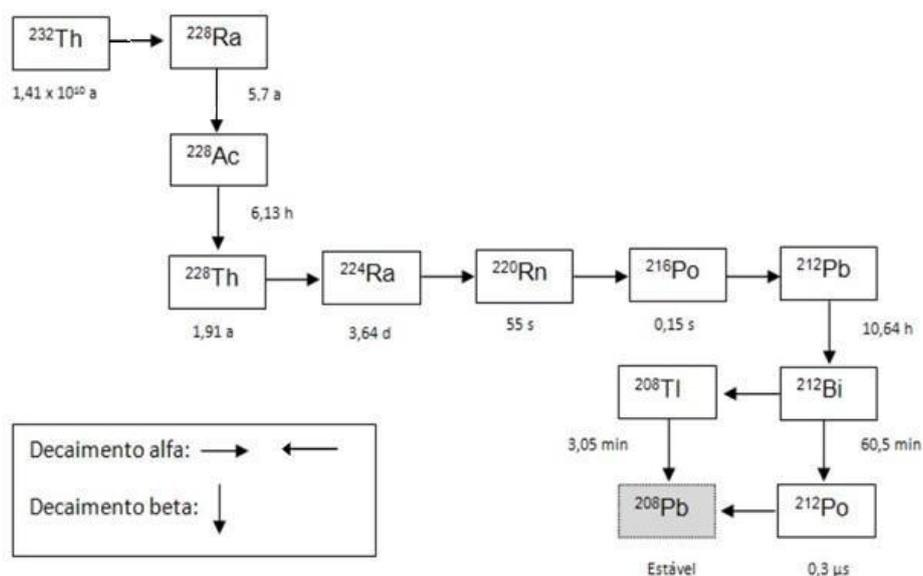
A série do U-238 é composta por 14 decaimentos radioativos (oito do tipo alfa e seis do tipo beta), obtendo a estabilidade no último membro, o chumbo-206 (^{206}Pb) (BONOTTO, 2006).

Figura 3: Série radioativa do Urânio.



Fonte: Amaral (2018)

A Figura 4 apresenta a série do Tório, cujo precursor é Tório-232 e é composta por 12 radioisótopos, obtendo a estabilidade no último membro, o chumbo-208 (^{208}Pb) (CARDOSO et al, 2000).

Figura 4 : Série radioativa do Tório

Fonte: Amaral (2018)

Todas as séries radioativas possuem isótopos radioativos de rádio, sendo um radionuclídeo bastante aplicável em estudos ambientais, assim como, possui grande relevância para a proteção radiológica.

2.3. Rádio

Rádio é o elemento químico de número atômico 88, pertence à família 2A, metais alcalinos terrosos. Seus principais isótopos são o rádio-226 (Ra^{226}) e rádio-228 (^{228}Ra) e são gerados respectivamente nas séries radioativas do Urânio e do Tório. O rádio-226 é um emissor alfa de meia vida de 1.602 anos, formado do decaimento radioativo sequencial de cinco isótopos, o rádio-228 é um emissor beta de meia-vida de 5,75 anos. Outra particularidade das séries radioativas é a presença de gases radioativos como o radionuclídeo-filho do Rádio, radônio, que possui dois isótopos. Os mais comuns são radônio-222 (Rn-222) originado do decaimento do Ra-226 e radônio-220 (Rn-220) originado do Ra-224 . O isótopo de maior meia vida é radônio-222, que corresponde a 3,8 dias, portanto possui maior probabilidade de escapar das rochas ou águas para atmosfera (EISENBUG & GESSEL, 1997).

A concentração de rádio em águas é regulada por reações de adsorção-dessorção com minerais e rochas e pela solubilidade dos minerais que contém rádio presentes. Em águas potáveis, as concentrações variam de acordo com a região, porém é geralmente baixa podendo em alguns locais ultrapassar esses valores devido a concentrações mais altas de rádio encontradas na geologia da região. Os isótopos de rádio podem ser determinados em amostras de águas por meio de vários métodos como espectrometria gama, espectroscopia alfa e beta, método de emissão de radônio e contagem por cintilação líquida alfa (SHUKTOMOVA & RACHKOVA, 2011). As medidas do rádio são determinadas por inferência a partir do conceito de equilíbrio secular. Assim, mesmo que o objeto de estudo seja o rádio, radônio e seus radionuclídeos-filhos são aqueles realmente quantificados.

Segundo Turner (2007), ocorre o equilíbrio secular radioativo quando o tempo de confinamento (t) do radionuclídeo-filho com o seu respectivo precedente (radionuclídeo-pai) é aproximadamente maior que sete meias-vidas do radionuclídeo-filho (T_2), ou seja, pode-se afirmar que a atividade do radionuclídeo-filho é exatamente igual a atividade do radionuclídeo-pai em um ambiente confinado e sem ocorrências de reações físico-químicas (CHAGAS, 2017).

Por outro lado, também são encontrados na natureza radionuclídeos isolados, cuja formação não está associada a séries radioativas como é o caso do trítio (H-3), também formado por atividades antropogênicas.

2.4. Trítio

Trítio é o único isótopo radioativo do hidrogênio emissor de partículas beta de baixa energia. Durante o processo de decaimento para o hélio-3, há uma liberação de energia em torno de 18,6 keV (PANE et al, 1978). Possui meia-vida de 12,262 anos. Trítio é continuamente distribuído no ambiente, sendo um radionuclídeo gerado, naturalmente, por meio das interações cósmicas na atmosfera e, artificialmente, resultado de atividades antropogênicas, como anteriormente citado. Segundo Bocchi (1980), a formação de Trítio na atmosfera é resultado das interações de raios cósmicos com constituintes gasosos, principalmente nas reações induzidas de prótons e nêutrons de alta energia, com núcleos de nitrogênio e oxigênio. A taxa média de produção de Trítio

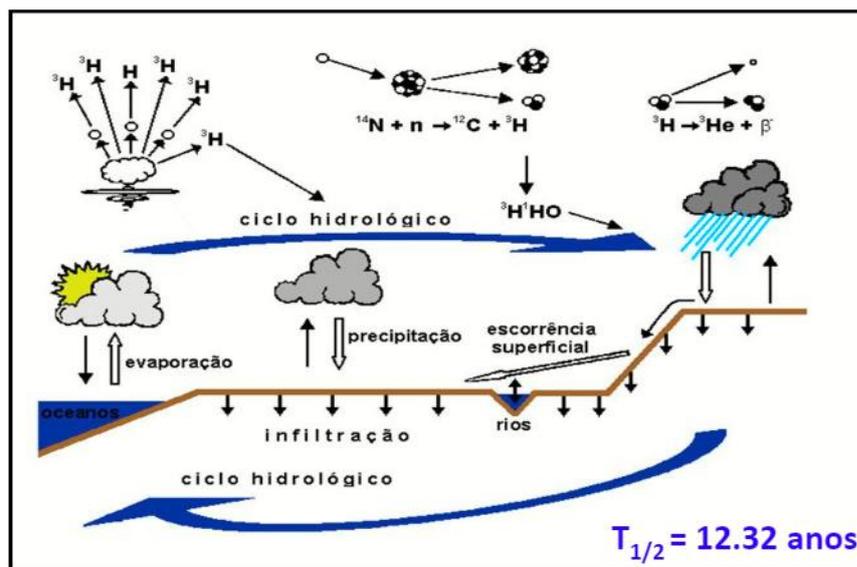
corresponde a uma produção natural anual de cerca de 0,20 kg de trítio (CRAIG & LAL, 1961; ANH et al., 2016). Estima-se que 55% da produção natural de trítio ocorrem na estratosfera (MASARIK & BEER, 1999).

O trítio também é produzido de maneira antropogênica por diferentes tipos de atividades nucleares. O maior causador do aumento da concentração de trítio foram os testes nucleares entre 1945 e 1963. Segundo Erickson (1965), a taxa de produção de trítio nas explosões depende de diversos fatores, exemplos, o tipo de bomba e altitude de explosão. Estimou-se a liberação de aproximadamente 650 kg, porém, a maior parte do trítio foi introduzida neste período desapareceu por decaimento radioativo e diluição nos oceanos (CAUQUOINC et al., 2015). Outro contribuidor para a liberação de trítio no ambiente são as usinas nucleares de geração de energia elétrica por meio da fissão do U-235 (PANE et al, 1978).

2.4.1. Ciclo do Trítio

A figura 5 demonstra o ciclo trítio em função da produção natural e artificial dos radionuclídeos e sua interação com o ciclo hidrológico por meio de formação de água tritiada.

Figura 5: Ciclo do Trítio



Fonte: Carreira et al, (2015).

Como descrito anteriormente, o trítio é produzido continuamente nas camadas superiores da atmosfera como um gás e devido sua rápida interação com o oxigênio no ar alcança a superfície terrestre como água tritiada em forma de chuva, neve e umidade atmosférica. Como as explosões termonucleares provocaram a entrada descontínua de trítio na natureza, esses acontecimentos possibilitaram os estudos de circulação de água utilizando o trítio como um traçador hidrológico

Utilizando este recurso, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e a Organização Mundial de Meteorologia (OMM) iniciaram, em 1961, um trabalho para compilar dados de concentração de Trítio em água pluviais. Os estudos possibilitaram as seguintes conclusões (PANE et al, 1978):

- Trítio produzido em um hemisfério fica retido a ele, o que explica o baixo teor de trítio nas águas pluviais no hemisfério sul em comparação ao norte onde ocorreram testes nucleares no período de 1952 até 1962;
- A umidade elevada em regiões litorâneas proporciona um aumento da concentração do trítio.
- Quanto mais alta a localidade em uma linha de latitude, maior será a concentração de trítio nas águas pluviais.

A disponibilização de infraestrutura adequada para a quantificação de trítio por CLUBRF é recomendada para o aumento da utilização desse radionuclídeo em estudos hidrológicos.

3. METODOLOGIA

3.1. Descontaminação de frascos de contagem

Para a redução de contaminantes radioativos e outras substâncias, os frascos de vidro “vials” empregados nos ensaios desse estudo foram previamente lavados com água destilada. Posteriormente, emergidos completamente na solução de Extran 10%, de forma que as paredes internas ficaram totalmente em contato com a solução durante 24 horas. Após esse tempo, foram retirados e enxaguados com água Mili-Q ultrapura mineral até remoção total da solução de extran 10%. Em seguida, utilizando a mesmo procedimento empregado no extran 10%, os frascos foram emergidos na solução de ácido nítrico 10%. Após o tempo de repouso, os frascos foram enxaguados com água ultrapura e secos em capela de fluxo laminar.

Aleatoriamente, 20 frascos foram selecionados para a medição de radioatividade no contador de cintilação líquida (“*Liquid Scintillation Counter*” - LSC) produzido pela Perkin Elmer, modelo Quantulus 1220 (Figura 6).

Figura 6: Cintilador Quantulus 1220, da Perkin Elmer



Fonte: O autor

O tempo de medição para cada frasco 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), cujo valor foi fixado em 90.

3.2. Rádio

3.2.1. Coquetel de cintilação para Rádio

No laboratório do Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (SEAMB/CRCN-NE), foi preparado o coquetel cintilador a ser utilizado, composto por 1,0 L de p-xileno, 7 g de 2,5 difeniloxazol (PPO), e 0,75 g de 1,4 bis [2-(5-difeniloxazol)]-benzeno (POPOP).

3.2.2. Preparo das amostras do PNI

As amostras utilizadas foram as soluções de Ra-226 do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) de acordo com cada rodada do PNI. Em recipientes de vidro, foram preparadas amostras em triplicatas da solução padrão contendo 12,0 mL cada e 12,0 mL do coquetel de cintilação. Os recipientes foram fechados e as amostras agitadas durante 5 minutos. Para o branco analítico, foram preparados frascos da mesma natureza dos utilizados para as amostras, contendo 12,0 mL água ultrapura e 12,0 mL do coquetel de cintilação. As amostras preparadas foram colocadas em repouso na ausência de luz no período de 30 dias até atingir o equilíbrio secular entre o Ra-226 e seus filhos emissores alfa. A Figura 7 mostra os recipientes, contendo a amostra com o coquetel de cintilação.

Figura 7: Vials utilizados contendo o coquetel cintilador e amostras

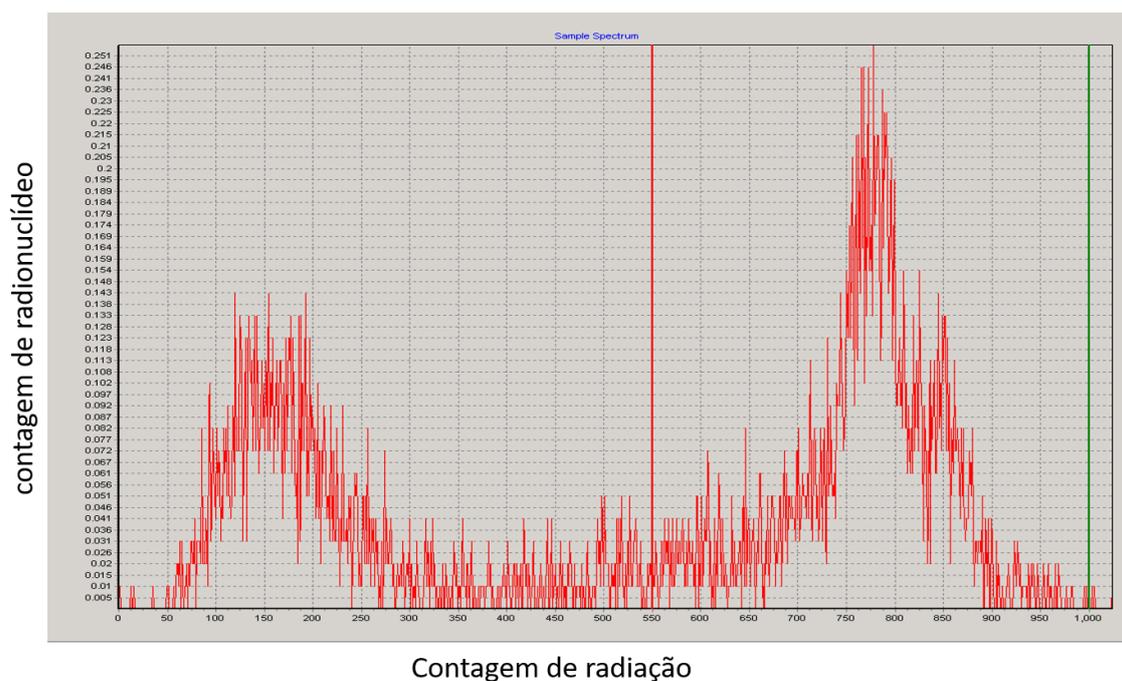


Fonte: O autor

3.2.3. Análise do ^{226}Ra por Cintilação líquida

Utilizou-se, para isso, do contador (LSC) Quantulus 1220 com o tempo de medição para cada amostra de 100 minutos. Para a diferenciação dos espectros provenientes das partículas alfa e das partículas beta foi utilizada a ferramenta de discriminação de pulsos (PSA), cujo valor foi fixado em 90. A Figura 8 exemplifica um espectro gerado pelo LSC na determinação de Ra-226.

Figura 8: Espectro obtido pelo contador na determinação de Ra-226.



Fonte: O autor

3.2.4. Determinação da atividade de ^{226}Ra

Considerando o equilíbrio secular, as concentrações de atividade de Ra-226 nas amostras foram calculadas a partir da Equação 1, fornecida 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} = taxa de contagem do *background* (cpm);
- 60 = fator de conversão de cpm para cps;
- V = volume da amostra,
- Ef = eficiência de contagem.

A eficiência de contagem (Ef) foi calculada a partir da na Equação 2, na qual as variáveis são as mesmas presentes na Equação 1, sendo A o valor da concentração de atividade de Ra-226 da solução padrão fornecida pelo IRD/CNEN (concentração de atividade de Ra-226 = 11,56 Bq L⁻¹; data de referência = 02/10/14).

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

3.3. Implementação da metodologia de trítio

Os mesmos frascos anteriormente descontaminados e avaliados por LSC foram empregados para a determinação de parâmetros associados com a implementação da metodologia de trítio.

3.3.1. Método de destilação das amostras de H-3

Utilizou a metodologia padrão do EPA 906,0 para a quantificação de trítio. É necessário tratamento prévio, que consiste na obtenção de alíquotas de 100 ml das amostras-teste adicionadas de 0,5 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,1 g de permanganato de potássio (KMnO₄). Em seguida, a mistura é encaminhada para destilação (EPA, 1980). O tratamento com KMnO₄ faz-se necessário, pois as amostras podem apresentar pequenas quantidades de compostos orgânicos, que poderiam causar interferências térmicas ao serem destiladas com o trítio. O NaOH é aplicado para inibir que outros radionuclídeos como carbono-14 sejam destilados com H-3.

Foram empregadas duas metodologias de destilação, em que a primeira consistiu em uma destilação simples e, para a segunda, foi utilizado o destilador de ácido “distillacid”. Para a destilação simples, foi utilizado um balão de vidro de fundo redondo com 250 ml de volume acoplado a um condensador reto por um adaptador de braço lateral. Na saída do condensador, são descartados os primeiros 10 mL do destilado, e armazenado os próximos 50 mL. O volume restante no balão é descartado (Figura 9).

Figura 9: Representação do sistema de destilação para água tritiada



Fonte: O autor

O sistema de destilação de ácidos Distillacid da Berghof emprega a técnica de “sub-boiling”, sendo altamente eficiente, pois o solvente não entra em ebulição e,

portanto, não contamina os vapores que serão condensados posteriormente. Esse purificador de ácidos é fabricado totalmente em plásticos de engenharia isostáticos PP, TFMTM-PTFE, PTFE, PFA, eliminando, completamente, os problemas de corrosão. O destilado entra em contato apenas com PFA ultrapuro. O processo de aquecimento da água ocorre por meio de uma lâmpada infravermelho sem contato com a amostra. Similarmente, foram descartados os primeiros 10 mL do destilado e armazenados os próximos 50 mL. O volume restante no balão foi descartado.

Figura 10: Destilador distillacid



Fonte: O autor

3.3.2. Tempo de medição

Para as análises no contador de cintilação líquida, é necessário que a amostra obtida após o tratamento químico e destilação seja homogeneizada junto a um coquetel de cintilação. Para tanto, foi utilizado o coquetel de cintilação comercial UltimaGold™ AB da Perkin Elmer®. Separou-se três amostras destiladas diferentes, alíquotas de 12 ml de volume de cada uma foram adicionadas a 12 ml do coquetel de cintilação, em recipientes anteriormente descontaminados próprios para análise no Quantulus 1220™. No primeiro teste programou-se Quantulus 1220™ para tempo de medição para cada

amostra de 60 segundos por ciclo, pois foi o tempo estabelecido para amostras contendo altas atividades de H-3. Posteriormente, com as mesmas amostras programou-se o tempo de medição para cada amostra em 600 segundos e, por último, 3600 segundos. Para a diferenciação dos espectros provenientes das partículas alfa e das partículas beta, foi utilizada a ferramenta de discriminação de pulsos (PSA), cujo valor foi fixado em 90.

3.3.3. Fator de Rendimento

Para esse ensaio, alíquota de 50 mL de uma solução padrão do PNI/IRD foi submetida à destilação simples com KMnO_4 e NaOH . Após descarte dos primeiros 10 mL, 12 mL foram transferidos para frasco contendo o coquetel de cintilação Ultima Gold. Simultaneamente, alíquota de 12 mL dessa mesma solução não destilada foi também transferida para o frasco de contagem contendo 12 mL do coquetel Ultima Gold. Em seguida, foram levados para análise no Contador (LSC) com o tempo de contagem para cada amostra de 3600 segundos. Para a diferenciação dos espectros provenientes das partículas alfa e das partículas beta, foi utilizada a ferramenta de discriminação de pulsos (PSA), cujo valor foi fixado em 90.

3.4. Análise de resultados

3.4.1. Rádido

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

$$D = \frac{X-U}{\frac{Su}{\sqrt{n}}} \quad (3)$$

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

Quanto mais o valor de D se aproxima de zero, melhor é o desempenho alcançado pelo laboratório participante. Quando o valor de D for maior ou igual três, os sistemas de análise estão fora de controle, indicando a necessidade de reavaliação do procedimento de determinação radioquímico (TAUHATA et al., 2006).

Para as análises realizadas, também foi empregado o cálculo do índice z 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 4 (MOURA,2018).

$$z = \frac{X-U}{su} \quad (4)$$

em que,

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

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; MOURA, 2018).

3.4.2. Trítio

Além do erro propriamente explicitado nas análises por contador de Cintilação Líquida, a análise de variância (ANOVA) foi empregada para avaliar a diferença entre os tempos de medição utilizando o programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004.).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Frasco de contagem

Na Tabela 1, é possível visualizar os valores obtidos de taxa de contagem (contagens por segundo) para os frascos descontaminados e analisados pelo contador de Cintilação Líquida (LSC).

Tabela 1: Taxa de contagem para a contagem alfa e beta dos frascos descontaminados.

| Frascos | Taxa de contagem | | Frascos | Taxa de contagem | |
|---------|------------------|-------|---------|------------------|--------|
| | Alfa | Beta | | Alfa | Beta |
| 1 | 0,041 | 9,497 | 11 | 0,020 | 10,618 |
| 2 | 0,001 | 7,861 | 12 | 0,001 | 7,963 |
| 3 | 0,020 | nd | 13 | 0,020 | nd |
| 4 | 0,010 | 9,495 | 14 | 0,020 | 9,495 |
| 5 | 0,010 | 9,291 | 15 | 0,001 | 8,065 |
| 6 | 0,001 | 9,085 | 16 | 0,001 | nd |
| 7 | 0,010 | 8,984 | 17 | 0,010 | 7,044 |
| 8 | 0,010 | 8,474 | 18 | 0,018 | nd |
| 9 | 0,001 | 8,270 | 19 | 0,001 | 7,657 |
| 10 | 0,001 | 9,699 | 20 | 0,001 | 8,167 |

nd = não disponível

Fonte: O autor

A importância de verificar a taxa de contagem dos frascos de cintilação deve-se à possibilidade de trabalhar com valores baixos de radiação de fundo, além de reduzir custos com a aquisição de novos frascos. Os valores obtidos mostraram baixos valores de radiação de fundo para a contagem alfa, indicando que o procedimento utilizado de

descontaminação foi adequado para a determinação do Ra-226. Por outro lado, para a contagem beta obtiveram-se valores elevados se comparados com a contagem alfa. Sugere-se que o protocolo de medição do trítio seja alterado para beta de baixa energia, excluindo-se a contribuição de outros emissores beta como K-40 (SUOMELA, 1993).

4.2. Determinação de Ra-226

A aplicação da Cintilação Líquida para a determinação de Ra-226 nas soluções das rodadas de Intercomparação permitiu avaliar a qualidade do procedimento analítico. A Tabela 2 mostra os valores obtidos e de referência de amostras das rodadas do PNI/IRD.

Tabela 2: Valores obtidos e de referência das amostras das rodadas do PNI/IRD de Ra-226 quantificados por Cintilação Líquida e Desvio Normalizado

| Rodada do PNI | Amostra | Concentração de atividade de Ra-226 (Bq L ⁻¹) | | | | D normalizado |
|---------------|---------|-----------------------------------------------------------|------------|---------------------|--------|---------------|
| | | Valor obtido | | Valor de referência | | |
| | | Média | Incerteza* | Média | Desvio | |
| 02/2014 | 1 | 0,31 ± 0,03 | | 0,408 ± 0,061 | | |
| | 2 | 0,36 ± 0,03 | | 0,408 ± 0,061 | | -1,36 |
| | 3 | 0,38 ± 0,03 | | 0,408 ± 0,061 | | |
| 05/2014 | 1 | 1,00 ± 0,05 | | 1,35 ± 0,2 | | |
| | 2 | 1,60 ± 0,06 | | 1,35 ± 0,2 | | -0,34 |
| | 3 | 1,73 ± 0,06 | | 1,35 ± 0,2 | | |
| 10/2014 | 1 | 1,14 ± 0,05 | | 1,36 ± 0,2 | | |
| | 2 | 1,16 ± 0,52 | | 1,36 ± 0,2 | | 0,49 |
| | 3 | 1,71 ± 0,06 | | 1,36 ± 0,2 | | |
| 02/2015 | 1 | 0,33 ± 0,03 | | 0,35 ± 0,053 | | |
| | 2 | 0,28 ± 0,03 | | 0,35 ± 0,053 | | -1,09 |
| | 3 | 0,50 ± 0,04 | | 0,35 ± 0,053 | | |
| 03/2016 | 1 | 1,43 ± 0,06 | | 1,15 ± 0,17 | | |
| | 2 | 0,94 ± 0,05 | | 1,15 ± 0,17 | | 0,27 |
| | 3 | 1,49 ± 0,06 | | 1,15 ± 0,17 | | |
| 06/2016 | 1 | 0,78 ± 0,05 | | 0,78 ± 0,12 | | |
| | 2 | 0,59 ± 0,04 | | 0,78 ± 0,12 | | -1,14 |
| | 3 | 0,82 ± 0,05 | | 0,78 ± 0,12 | | |

*Incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança e estimada a partir das incertezas individuais relativas à eficiência de detecção e erro de medição

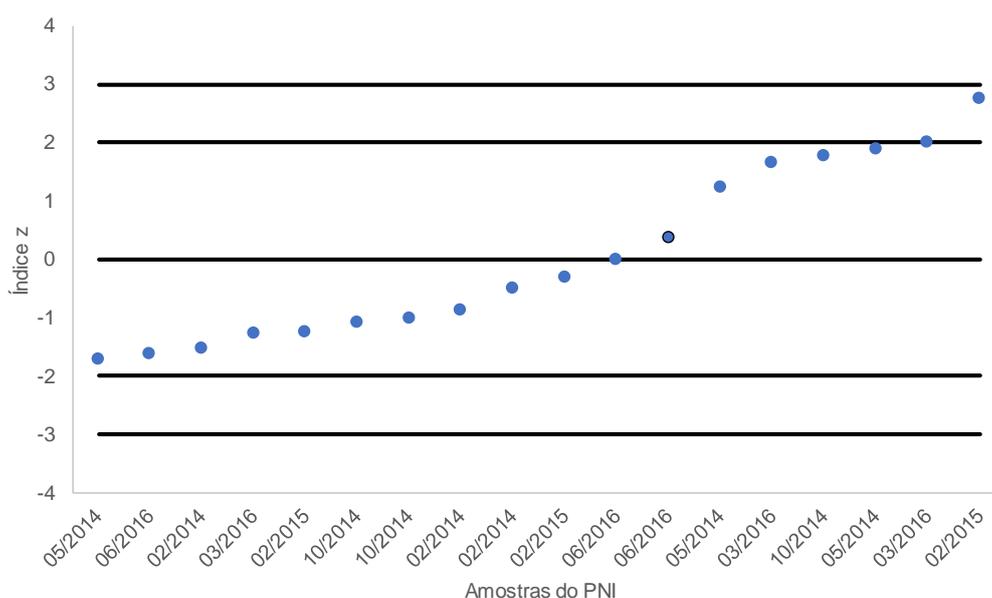
Fonte: O autor

Os valores obtidos neste ensaio de avaliação da qualidade do procedimento analítico foram considerados adequados, pois os valores de D estiveram menores que 2 para todas as soluções do PNI analisadas. Portanto, é correto afirmar que a metodologia empregada atende à normativa recomendada pelo PNI/IRD de avaliação da confiabilidade dos resultados dos ensaios, atestando o nível de competência das análises realizadas nos laboratórios do SEAMB/CRCN-NE (TAUHATA et al., 2006).

Os resultados das amostras do PNI/IRD com datas de preparação maiores que 2 anos foram satisfatórios, confrontando com os resultados de Moura (2018), que tinha restringido o uso de soluções padrões do PNI/IRD no período de 2 anos a partir da data de sua análise na premissa de uma possível perda de analito agregado nas paredes do recipiente de armazenamento.

Com relação aos valores de índice z calculados para os resultados de Ra-226 do PNI/IRD, a Figura 1 demonstra o controle estatístico da qualidade da técnica empregada. Os valores obtidos permitiram afirmar que os resultados estiveram sob controle estatístico em nível de 95% de confiança. Contudo houve um resultado referente ao padrão de 02/2015 que atingiu o valor de confiabilidade de 90%, porém como a análise foi realizada em triplicata e a demais obtiveram um valor de 95% de confiabilidade, considerou este resultado com influência de algum agente contaminante (frascos ou coquetel de cintilação).

Figura 11: Índice z para determinação da atividade de Ra-226 em água



Fonte: autor

4.3. Trítio

4.3.1. Métodos de destilação

De acordo com os dados obtidos para a taxa de contagem, a Tabela 3 mostra a comparação entre os métodos de destilação simples e do “distillacid”, além do erro obtido e o desvio padrão entre as replicatas analisadas.

Tabela 3: Comparação entre as metodologias de destilação

| Amostra | Destilação Simples | | | Destilação “distillacid” | | |
|-----------|--------------------|------|---------------|--------------------------|------|---------------|
| | Taxa de contagem | erro | Desvio Padrão | Taxa de contagem | erro | Desvio Padrão |
| Amostra 1 | 12,9 | 3,6 | 1,00 | 9,0 | 3,0 | 0,57 |
| | 13,9 | 3,7 | | 8,0 | 2,8 | |
| | 14,9 | 3,9 | | 8,0 | 2,8 | |

Fonte: O autor

Considerando-se um branco analítico de 8,6 (Tabela 1), apenas a destilação simples promoveu a concentração do trítio na amostra testada. Com isso, além de possibilitar melhores resultados, o tempo necessário para a destilação no método “distillacid” também foi analisado, equivalendo a três destilações na metodologia da destilação simples. Deste modo, para atividades futuras, foi determinado a destilação simples como metodologia padrão para o caminhamento das análises de trítio, incluindo a destilação em sequência de mais de 400 mL de amostra.

4.3.2. Tempo de medição

Com relação ao tempo de medição, os dados obtidos da taxa de contagem em cada intervalo de tempo podem ser vistos na Tabela 4, assim como os erros estimados para amostras analisadas em triplicata. Os espectros obtidos para 60, 600 e 3600 segundos de tempos de medição estão nas Figuras 11, 12 e 13, respectivamente.

Tabela 4: Resultados de taxa de contagem e erro para o ensaio de tempo de medição

| Amostra | Tempo de medição | | | | | | | | |
|---------|------------------|-------|----------|------------|-------|----------|------------|-------|----------|
| | 1 minuto | | | 10 minutos | | | 60 minutos | | |
| | Taxa | Erro | Erro (%) | Taxa | Erro | Erro (%) | Taxa | Erro | Erro (%) |
| 1 | 8,936 | 2,988 | 33 | 12,145 | 1,113 | 9,2 | 11,168 | 0,436 | 3,9 |
| 2 | 10,955 | 3,303 | 30 | 11,737 | 1,094 | 9,3 | 11,032 | 0,434 | 3,9 |
| 3 | 12,946 | 3,590 | 28 | 14,084 | 1,119 | 7,9 | 11,629 | 0,445 | 3,8 |

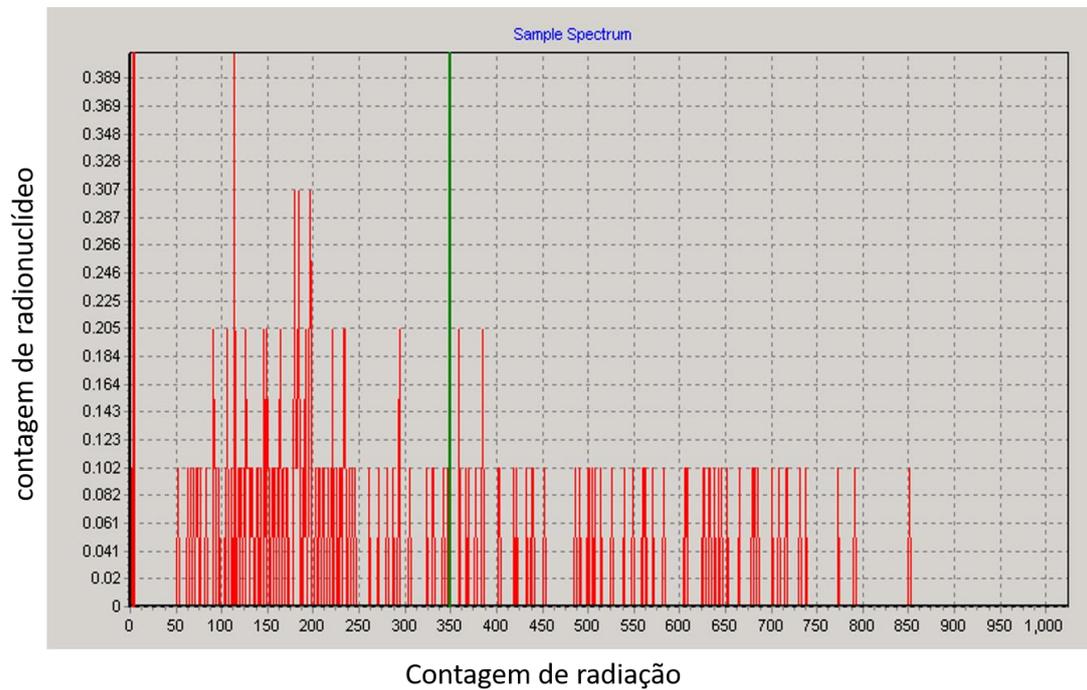
Fonte: O autor

Figura 12: Espectro gerado com o tempo de medição de 1 minuto.



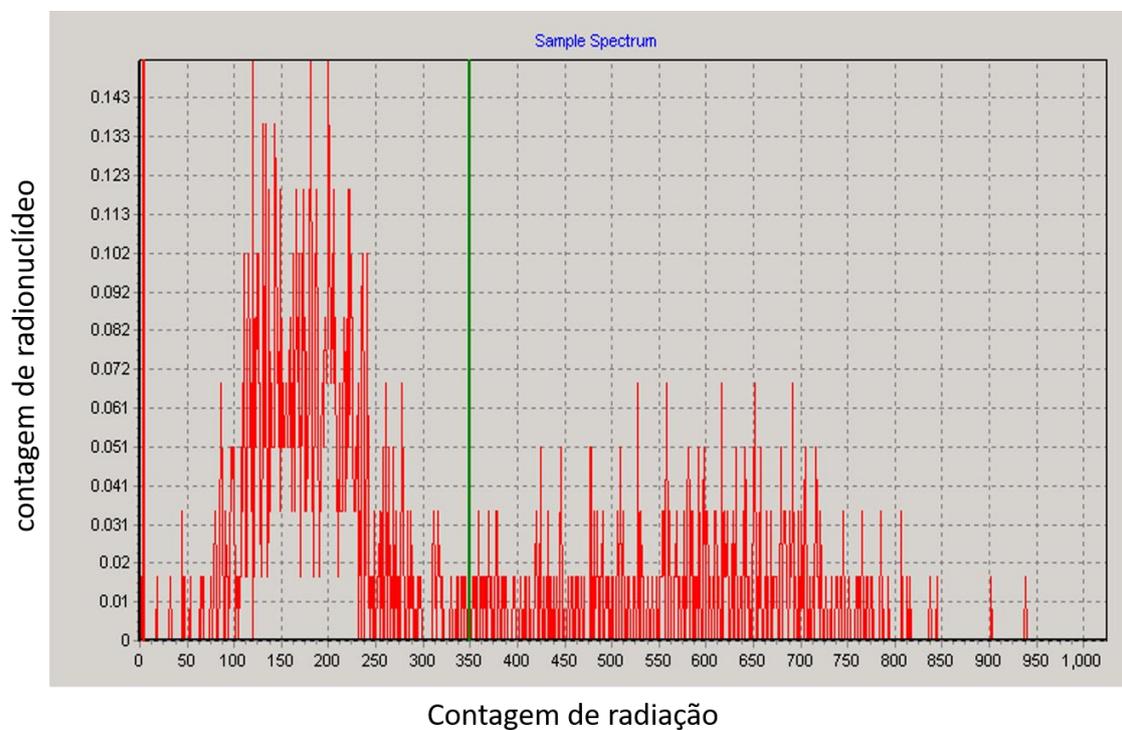
Fonte: autor

Figura 13: Espectro gerado com o tempo de medição de 10 minutos.



Fonte: autor

Figura 14: Espectro gerado com o tempo de medição de 60 minutos.

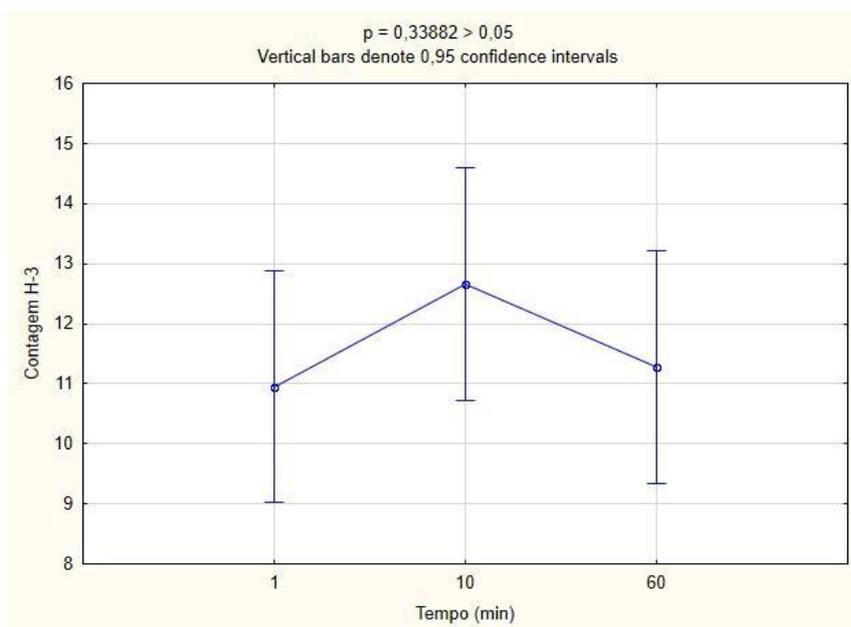


Fonte: autor

Para todas as amostras, houve uma diminuição significativa (até 37%) nos erros das taxas de contagem entre os resultados obtidos para medições de 60 segundos quando comparados com aqueles da primeira alteração do tempo (600 segundos). Entre os tempos de medição de 600 segundos e 3.600 segundos, a diferença foi 39%, indicando que o melhor tempo de detecção foi 3.600 segundos. Portanto, é correto afirmar que os melhores resultados foram atingidos no último ciclo. Em seus estudos, Leonardo (2004) e Pane (1979) utilizaram o tempo de 100 minutos por cada ciclo. Contudo, o tempo de medição pode variar com a eficiência da contagem e o modo de preparo e concentração do analito na amostra. Não foi possível testar esta hipótese nas análises realizadas, adequando o tempo de 60 minutos por ciclo como ideal para a metodologia.

Aplicou-se a análise de variância (ANOVA) nos resultados obtidos para verificar se houve diferença entre as contagens de H-3 em relação ao tempo de medição. Analisando-se a Figura 14, as médias não são significativamente diferentes. Como o valor de p foi maior que 0,05, há indícios estatísticos de que as médias não são significativamente diferentes em nível de 95% de confiança.

Figura 15: Resultados da ANOVA para a comparação entre as médias entre os tempos de medição (n = 3).



Fonte: O autor

4.3.3. Fator de Rendimento

Como a preparação das amostras de água envolvem a destilação simples, é necessário a estimativa do fator de rendimento, cujos resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados obtidos para o fator de rendimento

| Padrão PNI/IRD destilado | Padrão PNI/IRD não destilado | Fator de rendimento | Fator de rendimento médio |
|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Taxa de contagem | Taxa de contagem | | |
| 44,147 | 50,115 | 0,88 | |
| 37,183 | 48,130 | 0,77 | 0,88 |
| 43,143 | 44,149 | 0,98 | |

Fonte: O autor

As análises decorrentes devem ser corrigidas conforme o valor de rendimento médio de 0,88, que foi cerca de 10% menor quando comparado com o valor utilizado por Pourimani e Aghamohammadi (2014) para a quantificação de trítio em água pesada.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados deste trabalho sobre a técnica de Cintilação Líquida de Ultra Baixa Radiação de Fundo - CLUBRF aplicada à determinação de Ra-226 e H-3 em água no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, conclui-se que:

- Garantiu a descontaminação dos frascos de contagem;
- Garantiu a qualidade do procedimento analítico para as análises de Ra-226;
- Verificou a confiabilidade da metodologia de Ra-226;
- Estabeleceu a metodologia de destilação simples como adequada para tratamento de amostra para enriquecimento de H-3;
- Determinou o tempo mínimo de 3.600 segundos para a medição H-3 por CLUBRF,
- Estabeleceu o fator de rendimento para metodologia de H-3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, D. S. **Radônio-222 e radionuclídeos associados em águas de poços e solos em áreas do fosforito uranífero da região metropolitana do Recife**. 2018. 86 f. Dissertação (Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

ANH, H. L.; ANH, V. T.; GIAP, T. V. et al. **Monitoring of tritium concentration in Hanoi's precipitation from 2011 to 2016**. Journal of environmental radioactivity, v. 192, p. 143-149, 2018.

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

BOCCHI, N. **Um sistema para análise do teor de trítio (^3H) em água naturais, através do benzeno**. 1980. 99 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

CAUQUOIN, A. JEAN-BAPTISTE, P.; RISI, C. et al. **The global distribution of natural tritium in precipitation simulated with an Atmospheric General Circulation Model and comparison with observations**. Earth and Planetary Science Letters, v. 427, p. 160-170, 2015.

CARDOSO, E. D. M. ALVES, I. P; LIMA, J. M. D. et al. Radioatividade. **Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN**, 2000.

Carreira, Paula & Nunes, Diego & Valério, Pedro & Araújo, Maria & Marques, J.M. & Antunes da Silva, M. (2015). **Aplicação de teores em trítio e de carbono-14 como método de diagnóstico e análise de sistemas subterrâneos**. 10º Seminário sobre Águas Subterrâneas, Editora: APRH, Lisboa, Portugal, pp.69-72.

CHAGAS, C. J., **O uso do Radônio como traçador para identificação de descarga de aquíferos ao longo do córrego da Matinha, MG**. 2017. 153 f. Dissertação (Pós-

Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CLARK, I. & FRITZ, P. 1997. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. New York, CRC Press. 328p.

CRAIG, H & LAL, D. **The production rate of natural tritium**. Tellus, v. 13, n. 1, p. 86-105, 1961.

DE 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)**. 2014. 113 f. Tese (Doutorado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DE OLIVEIRA, J. **Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de águas da prata**. 1993. 85f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo.

EISENBUD, M.; GESELL, T. **Environmental radioactivity from natural, industrial and military sources: from natural, industrial and military sources**. Elsevier, 1997.

EPA, 1980. **EPA 906. Tritium Analysis by Liquid Scintillation Counting**. National Technical Information Service (NTIS).

ERIKSSON, E. **An account of the major pulses of tritium and their effects in the atmosphere**. Tellus , v. 17, n. 1, p. 118-130, 1965.

FIGUEIREDO, A. M. G.; FÁVARO, D. I. T.; SAIKI, M.; PAIVA, R. P. et al. **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.

FONSECA, M. R. M. **Química: físico-química**. São Paulo: FTD, 1992. 343 p.

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>>.

JANKOVIC, M. M. (Ed.). **Tritium Advances in research and applications.** New York, Nova Science Publishers, p. 99-156. 2018.

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

LEONARDO, L. et al. **Determinação de trítio e estrôncio-90 no controle radiológico do IPEN-CNEN/SP.** 2004. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo.

MOURA, I. A. D. **Confiabilidade da técnica do contador proporcional de fluxo gasoso para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 em água no CRCN-NE.** 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

PANE, Lilian et al. **Estudo de um Sistema para Análise de Trítio em Água por Enriquecimento Eletrolítico e Cintilação Líquida.** 1978. 77f. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo.

PATRÍCIO, M. D. C. M., et al. **A radioatividade e suas utilidades.** POLÊMICA, v.11, n.2, p. 252-260, 2012.

PERKINELMER. **Instrument manual:** Wallac 1220 Quantulus, ultra-low level liquid scintillation spectrometer. Perkin Elmer, 2004. 1220-931-07.

POURIMANI, R. & AGHAMOHAMMADI, M. **Determination of tritium concentration in heavy water.** World Journal of Nuclear Science and Technology, 2014, v.4, p. 170-176.

SHUKTOMOVA, I. I. & RACHKOVA, N. G. **Determination of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in slightly mineralised natural waters.** Journal of environmental radioactivity, v. 102, n. 2, p. 84-87, 2011.

SILVA, L. L. et al., 2009. **O uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos.** s.l.:Química Nova.

SILVEIRA, C. S. & SILVA JUNIOR, G. C. **O uso de isótopos ambientais em estudos hidrogeológicos no Brasil: uma resenha crítica.** Anuário do Instituto de Geociências-UFRJ, v. 25, 2002.

STATSOFT. **Statistica 7.0.** Tulsa: StatSoft, 2004.

SUOMELA, J. **Method for determination of radon-222 in water by liquid scintillation counting.** SSI-rapport 93-13. Division of Radiochemistry and Radioecology. 7p.

TAUHATA, L.; VIANNA, M. E. C. M.; OLIVEIRA, A. E. et al. **The Brazilian National Intercomparison Program (PNI/IRD/CNEN): Evaluation of 15 years of data.** Journal of Environmental Radioactivity, v. 86, p. 384-390, 2006.

TURNER, J. E., 2007. **Atoms, Radiation, and Radiation Protection.** Weinheim: WILEY-VCH VerlagGmbH & Co. KGaA.