

Determinação da concentração de urânio em poços de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco

Cleomacio Miguel da Silva¹; Gustavo Henrique Sousa¹; Romilton dos Santos Amaral¹

¹ Departamento de Energia Nuclear / UFPE
Av. Prof. Luiz Freire, 1000, CEP-50740-540, Recife – PE – Brasil
cleomacio@uol.com.br

Resumo

A região urano-fosfática do Nordeste estende-se do sul da cidade de Olinda, no estado de Pernambuco, até o extremo norte do estado da Paraíba, apresentando uma das mais altas concentrações de U_3O_8 (30 a 500 ppm), quando comparada com outras ocorrências mundiais. A área costeira sedimentar desta região é bastante rica em recursos hídricos subterrâneos. Em vista disto, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar os níveis de urânio nas águas dos poços de abastecimento público da região, confrontando-os com os limites estabelecidos pela Portaria nº 36/GM do Ministério da Saúde, para se avaliar o risco à saúde da população em virtude da ingestão de água. Para determinação do urânio, utilizou-se o método da fluorimetria, a partir da deposição de uma alíquota da amostra em pastilhas de uma mistura contendo 2 g de fluoreto de lítio e 98 g de fluoreto de sódio que sofreram fusão a 1020 °C. As pastilhas foram levadas a um fluorímetro modelo Jarrel-Ash-2700, onde foram efetuadas as leituras. Os níveis de urânio nos poços, variaram de 22,5 a 919,5 mBq/L, resultando doses efetivas de $5,5 \times 10^{-4}$ e $1,6 \times 10^{-3}$ mSv/ano, na população da região estudada.

1 Introdução

As maiores concentrações de urânio são encontradas nas rochas graníticas, rochas metamórficas, areias monazíticas, nos depósitos de fosfatos e em minerais como uranila e carmotita [1]. As rochas fosfáticas encontradas no Nordeste do Brasil são de origem sedimentar e localizam-se na faixa sedimentar costeira, estendendo-se do sul da cidade de Olinda, no estado de Pernambuco, até o extremo norte do estado da Paraíba. Nesses depósitos, o teor de P_2O_5 é inferior a 10% nas regiões próximas ao mar e cresce lentamente na direção oeste numa região denominada de “fosfato rico”. Estudos realizados por Saad [2] e Almeida [3] comprovaram que a fosforita do Nordeste apresenta uma das mais altas concentrações de U_3O_8 (30 a 500 ppm), quando comparada com outras ocorrências mundiais, como mostrado na figura 1 [3], onde se observa a correlação entre o percentual de P_2O_5 e a concentração de U_3O_8 nos depósitos de fosfato em áreas mundialmente estudadas. A área costeira sedimentar da região urano-fosfática de Pernambuco é bastante rica em recursos hídricos subterrâneos.

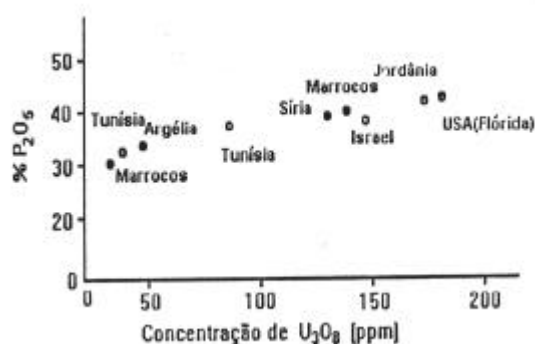


Figura 1: Correlação entre os percentuais de P_2O_5 e a concentração de U_3O_8 em regiões fosfáticas mundialmente estudadas.

A região urano-fosfática do Nordeste, onde se localizam os depósitos de fosfato é bastante rica em recursos hídricos subterrâneos. Nas camadas superpostas da bacia sedimentar estão localizados três aquíferos subterrâneos: na primeira camada inferior encontra-se o aquífero denominado Beberibe, que é limitado, na base, pelo substrato cristalino, e no topo, por camadas semi-impermeáveis da formação Beberibe. O segundo aquífero, na ordem ascendente, denomina-se Beberibe superior. É limitado, na base pelas camadas semi-impermeáveis da

formação Beberibe e, na parte superior, pelos calcáreos da formação Gramame ou pelos sedimentos da formação Barreiras. O terceiro, um aquífero livre, sem denominação própria, é limitado unicamente na base, pelas camadas impermeáveis superiores, podendo ser encontrado tanto acima como abaixo das jazidas de fosfato. 80% dos recursos hídricos subterrâneos de abastecimento público da região Metropolitana do Recife localizam-se nos depósitos de fosfato, o qual é rico em urânio.

O urânio é o radionuclídeo natural que possui o maior número atômico ($Z=92$) e todos os seus isótopos naturais são radioativos (^{238}U , ^{235}U e ^{234}U). Esses elementos possuem as seguintes abundâncias isotópicas: ^{238}U (99,274%); ^{235}U (0,720%) e ^{234}U (0,0055%) [4]. O urânio é um metal de alta densidade ($18,9 \text{ g/m}^3$) e encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre com concentração média de aproximadamente 2 mg / kg de solo [5].

Na água o íon uranila (UO_2^{2+}) forma compostos estáveis com fosfatos e carbonatos. Vários fatores, tais como o teor na rocha matriz, nos sedimentos ou solos, os efeitos climáticos e a presença de outros elementos químicos afetam a distribuição de urânio nas águas [6].

A ingestão de urânio pelo homem ocorre através dos alimentos e da água. Para alguns pesquisadores como Cothen e Lappenbusch, [7]; Castle [8] e Aieta et. al. [5], a água é considerada a fonte mais importante de ingestão de urânio. Cothen e Lappenbusch [7], utilizando-se de dados de aproximadamente 22000 amostras de água, demonstraram que a ingestão de urânio através da água é superior a dos alimentos.

Para o limite de concentração máxima do urânio em água potável, Wrenn et al., [9] recomendam como nível de segurança a concentração de 2479 mBq/L baseados exclusivamente no limiar de toxicidade química. A USEPA [10] recomenda o valor de 370 mBq L , fundamentado em considerações radiológicas.

No Brasil não existe referência direta sobre a concentração de atividade recomendada de urânio em água potável. A portaria nº 36/GM do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990 (Ministério da Saúde, 1990) [11] estabeleceu valores de referências de $0,1 \text{ Bq/L}$ para radioatividade alfa total. Se os valores encontrados forem superiores ao citado, fica obrigatória a identificação dos radionuclídeos presentes e as medidas de suas respectivas concentrações. Nesses casos, deverão ser aplicados, para os radionuclídeos encontrados, limites estabelecidos pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, para se concluir sobre a potabilidade da água.

Fisiologicamente o urânio encontra-se no estado estável ($6+$) com cátions bivalentes U^{2+} . O local do corpo humano onde há maior retenção de urânio é o osso. Em estudos realizados por meio de necropsia em seres humanos, foi verificada a retenção de urânio no corpo humano [12]. O osso foi o local onde houve maior

deposição de urânio. O urânio deposita-se a partir da superfície do osso, redistribuindo-se lentamente em direção à medula óssea [13].

Existe também, importante competição entre o Ca^{2+} e o UO_2^{2+} nos rins, onde o Ca^{2+} é eficientemente reabsorvido [13]. A concentração média de urânio nos rins de um homem adulto é de aproximadamente $0,1 \text{ mg}$ por grama dos tecidos dos rins [4].

A ICRP-60 [14] enfatizou a necessidade de se efetuar controle sobre as exposições à radiação natural, apoiada no fato de que essas exposições são responsáveis por cerca de 70% da dose total recebida pelo homem. No caso específico da região urano-fosfática do Nordeste, caracterizada pela alta densidade demográfica, não existem avaliações radiométricas nas águas de abastecimento público. O presente trabalho tem como objetivo determinar as concentrações de urânio nos recursos hídricos subterrâneos, confrontando-as com os limites estabelecidos pela Portaria nº 36/GM do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990.

2 Materiais e métodos

No presente trabalho, foram estudados 65 pontos de captação de água subterrânea que abastecem a região urano-fosfática do Nordeste. A escolha dos pontos de captação, justifica-se pelo fato de que os mesmos encontram-se localizados em áreas de elevada densidade populacional.

Para a determinação de urânio em águas, utilizou-se o método da fluorimetria desenvolvido por Centanni et al. [15]. Inicialmente, tomou-se uma alíquota de 1500 mL das amostras coletadas e realizou-se a evaporação, com redução de volume para 250 mL . Após a evaporação, as amostras foram transferidas para recipientes de polietileno com capacidade de 300 mL , dos quais foram retiradas alíquotas de 20 mL e transferidas para recipientes de 100 mL [16]. Em seguida, foi adicionado em cada recipiente 1 mL de solução saturada de nitrato de alumínio (para reduzir a interferência dos íons fosfatos) e 1 mL do extrator orgânico TOPO (óxido de tri-n-octil-fosfina a $0,1 \text{ M}$) para extrair os íons de urânio para a fase orgânica. Os recipientes de 100 mL foram agitados mecanicamente durante 15 minutos e deixados em repouso por 1 hora, para que todo o urânio contido na amostra fosse extraído e concentrado na fase orgânica em suspensão [16].

Simultaneamente foram preparadas pastilhas de uma mistura contendo 2 g de fluoreto de lítio (LiF) e 98 g de fluoreto de sódio (NaF). Após uma hora em repouso, retirou-se de cada amostra $0,1 \text{ mL}$ da fase orgânica e depositou-se sobre as pastilhas compostas de LiF e NaF . As pastilhas contendo as amostras foram colocadas em uma estufa para secagem a 150°C , durante meia hora. Em seguida, foram transferidas para um forno a 1020°C ,

durante seis minutos, formando-se, então, o fluoreto de urânio. Depois da fusão, os cadinhos foram levados novamente à estufa (a 130 °C), para que ocorresse o resfriamento durante meia hora. Após o resfriamento, as pastilhas foram levadas a um fluorímetro modelo Jarrel-Ash-2700, onde foram determinadas as concentrações de urânio [15].

3 Resultados e discussões

As concentrações de urânio nos poços, variaram de 20,5 a 919,5 mBq/L, como mostradas na figura 3.

Na análise dos dados, verificou-se que existe uma larga variação de concentração de urânio nas águas subterrâneas da região urano-fosfática de Pernambuco. A variabilidade observada nas concentrações de urânio, como mostrada na figura 2 e 3, estar relacionada ao fato de se ter analisado amostras de águas subterrâneas, originárias de unidades geológicas diferentes na região urano-fosfática de Pernambuco.

Comparando as concentrações de urânio encontradas, verifica-se que 45% dos recursos subterrâneos ultrapassam o nível de referência de 0,1 Bq/L adotado pela norma brasileira de potabilidade referente à radioatividade.

Na Tabela 1 são apresentados os coeficientes de correlação linear (r) e a probabilidade (p) de não ocorrência linear entre as grandezas correlacionadas. O coeficiente de regressão linear foi determinado utilizando o programa Statistica versão 6.0.

Os parâmetros físico-químicos mostram que não existem correlações significativas entre estes e as concentrações de urânio nas águas dos poços.

Pode-se dizer que, os parâmetros físico-químicos, pouco interferem na mobilidade do urânio nas águas subterrâneas de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco.

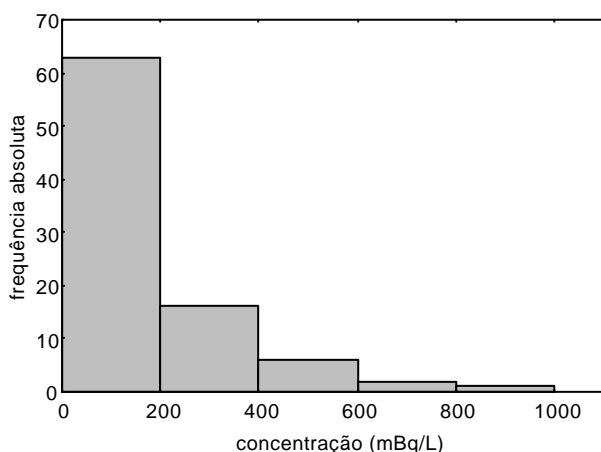


Figura 2: Distribuição das concentrações de urânio nas águas subterrâneas de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco.

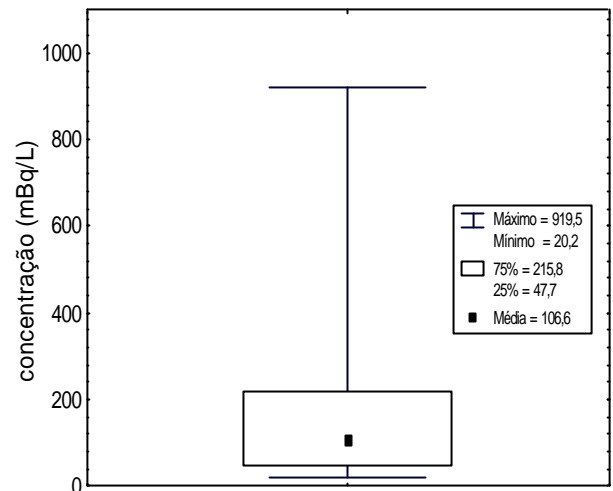


Figura 3: Valor mínimo e máximo da distribuição das concentrações de urânio nas águas dos poços de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco.

Tabela 1: Correlações entre as concentrações de urânio e os parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco.

Parâmetros	r	p
Ca ²⁺	0,2093	0,0464
Na ⁺	0,0088	0,9339
K ⁺	-0,0301	0,7766
Fe _{TOTAL}	0,0059	0,9753
Cl ⁻	0,4560	0,6677
SO ₄ ²⁻	0,0471	0,6798
NO ₃ ⁻	-0,1854	0,5081
Mn ²⁺	-0,2361	0,1321
pH	0,1436	0,1744
Condutividade	0,1292	0,2219
Alcalinidade	0,1647	0,1186
Dureza Total	0,1833	0,0819
Salinidade	0,1399	0,3323
Oxigênio Dissolvido	0,3509	0,0011

A taxa de ingestão de urânio na população da região urano-fosfática de Pernambuco variou de 232,7 Bq/ano a 671,2 Bq/ano, levando em consideração a ingestão diária de 2 litros de água. O cálculo da taxa de ingestão foi realizado utilizando a equação 1.

$$I = QCe^{-\lambda t} \quad (1)$$

Onde:

Q - é a quantidade de água ingerida por ano (L/ano);

C - é a concentração média de urânio (Bq/L);

I - é a constante de decaimento do urânio (anos^{-1});

t - é o tempo médio decorrido entre a captação e a utilização da água.

A avaliação da dose equivalente (H_T) em decorrência da ingestão de urânio, foi obtida pela equação 2.

$$H_T = IK_T \quad (2)$$

Onde:

I - é a taxa de ingestão (Bq/ano);

K_T - é o fator de conversão de dose no órgão ou tecido (Sv/ano).

Os valores da dose equivalente (H_T) foram determinados para os órgãos de deposição, conforme mostrados na Tabela 2. A Tabela 3 mostra os órgãos de deposição com os respectivos fatores de conversão de dose para o urânio.

Tabela 2: Variação dos valores da dose equivalente nos órgãos de deposição da população da região urano-fosfática de Pernambuco.

órgão	Variação da dose equivalente (mSv/ano)
Pulmão	$2,3 \times 10^{-5} - 6,6 \times 10^{-5}$
Rim	$4,2 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-2}$
Ossos	$1,0 \times 10^{-2} - 3,0 \times 10^{-2}$

Tabela 3: Fatores de conversão de dose no pulmão, rim e osso devido à ingestão de urânio.

órgão	Fator de conversão de dose (Sv/Bq)
Pulmão	$9,8 \times 10^{-11}$
Rim	$1,8 \times 10^{-8}$
Ossos	$4,3 \times 10^{-8}$

Para o cálculo da dose efetiva devida a ingestão de urânio, foram utilizados os fatores de ponderação para órgãos e tecidos definidos na ICRP-60 [14], os quais

representam a contribuição relativa do órgão ou tecido para o dano devido aos efeitos resultantes da irradiação de corpo inteiro. Segundo as recomendações dessa mesma ICRP, a dose efetiva (E) é definida como a soma das doses equivalentes ponderadas em todos os tecidos e órgãos do corpo, sendo expressa pela equação 3.

$$E = \sum_T W_T H_T \quad (3)$$

Onde:

H_T - é a dose equivalente no tecido ou órgão T;

W_T - é o fator de ponderação do tecido ou órgão T;

4 Conclusões

A concentração máxima de urânio encontrada neste trabalho é de 919,5 mBq/L. Este valor é menor do que a concentração máxima de urânio (1587,2 mBq/L) determinada nos poços de abastecimento público localizados na região fosfática do Arizona, em estudos realizados por Holbert et. al. [17] (1995) e também menor do que o valor máximo de urânio ($76,2 \times 10^3$ mBq/L) determinado nas águas dos poços de abastecimento público da Finlândia, segundo estudos realizados por Salonen [18]. Porém, o valor máximo de 919,5 mBq/L, superou a concentração máxima de urânio (185 mBq/L) determinada nas águas dos poços de abastecimento público da região fosfática do Sudoeste da Califórnia, em estudos realizados por Aieta et. al. [5].

Os valores das concentrações de urânio estudadas neste trabalho, foram relativamente baixos, indicando pouca mobilidade desse radionuclídeo nas águas subterrâneas de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco.

A variação dos valores das doses efetivas na população da região urano-fosfática de Pernambuco, devida à ingestão de urânio através da água de abastecimento público é de $5,5 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-3}$ mSv/ano. Nestas ordens de grandeza, a dose não provoca efeitos danosos aos seres humanos, segundo os pesquisadores Aieta et. al. [5], Reeder et. al. [19], Mays et. al. [20] e Rowland et. al. [21].

Portanto, as concentrações de urânio nas águas de abastecimento público da região urano-fosfática de Pernambuco, não oferecem riscos radiológicos à saúde da população. Isto pode ser evidenciado observando a baixa variação da dose efetiva anual.

5 Referências

[1] J. B. Hursh & N. L. Spoor, Springer Verlag, 271 (1973).

[2] S. Saad, Aspectos econômicos do aproveitamento do urânio associado aos fosfatos do Nordeste. Boletim Técnico, CNEN, Rio de Janeiro, (7): 9-34, 1974.

[3] M. G. de Almeida, Estudo para o aproveitamento do urânio como subproduto da fosforita do Nordeste brasileiro. São Paulo: INSTITUTO DE QUÍMICA, USP, 1974. (Dissertação de Mestrado).

[4] M. E. Wrenn et.al., Health Phys., **48**, 601, (1995).

[5] E. M. Aieta et. al., J. Am. Water Works Assoc., **74**, 144 (1987).

[6] V. V. Cherdintsev, Jerusalém Wrener Brindery., **31**, 71 (1971).

[7] C. R. Cothorn & W. L. Lappenbusch, Health Phys., **45**, 89 (1983).

[8] R. G. Castle, Water Env. Manage, **2**, 275 (1988).

[9] M. E. Wrenn et. al., Report. to USEPA. Univ. of Utah. 1987.

[10] UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA, 1991.

[11] MINISTÉRIO DA SAÚDE. Normas de potabilidade da água destinada ao consumo humano. (Portaria nº 36/GM), 1990.

[12] I. M. Fisenne & G. A Welford, Health Phys., **50**, 739, (1986).

[13] J. E.Till & H. R. Meyer, Radiological assessment: a testbook on enviromental dose analysis. NUREG/CR – 3332. ORNL – 598. Washington, 1983

[14] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION-ICRP-60, 1991.

[15] F. A. Centanni et.al., *Anal. Chem.*, **28**, 243, (1956).

[16] INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA-IRD, 1993.

[17] K. L. Holbert, Health Phys., **68**, 185, (1995).

[18] L. Salonen, Rad. Prot. Dos., **24**, 163, (1988).

[19] W. S. Reeder et. al., Geochim. Cosmochim. Acta, **139**, 224, (1972).

[20] Mays et. al., Health Phys., **48**, 635, (1985).

[21] R. E. Rowland et. al., Rad. Ras., **76**, 368, (1978).