



Tháisa Abreu de Souza

Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Norbert Miekeley
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Sambasiva Rao Patchineelam
Instituto de Química – UFF

Prof. Carlos Eduardo de Rezende
Centro de Biociências e Biotecnologia - UENF

José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de agosto de 2008

Aos meus queridos pais, Sandra e Alberto.

Agradecimentos

Ao Prof^o. Godoy e à Prof^a. Isabel pelas excelentes condições de trabalho, pela orientação e conhecimentos transmitidos, e pelo agradável convívio.

Ao Prof^o. Carlos Eduardo e aos alunos da UENF pelo apoio essencial na realização dos trabalhos de campo.

À Zenildo pelo apoio e companheirismo durante toda a realização do trabalho.

Aos funcionários do IRD pelo suporte durante as análises e pelo convívio.

À Maurício Dupim e André Vechi, do Departamento de Química da PUC-Rio, pelas análises no ICP-OES.

Aos funcionários da PUC-Rio: Fátima e Norberto, pela amizade e apoio.

À todos os professores da PUC, que de alguma forma, me ajudaram nesta caminhada.

À todos os meus amigos de PUC: Cabrini, Eliane, Luciene, Renato, Daniela, Rachel pela grande amizade, apoio e companheirismo durante esses anos de convivência.

Aos meus pais, Alberto e Sandra, e irmão, Vitor pelo imenso carinho e compreensão nos momentos de ausência, e pelo grande incentivo que foram fundamentais para mais essa conquista.

Ao meu noivo Leonardo pelo enorme amor, paciência e incentivo e por me proporcionar tranquilidade nas horas difíceis.

Ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria/CNEN, pelo espaço cedido para a realização das análises.

À PUC-Rio e à FAPERJ pelo apoio financeiro durante o curso.

E principalmente à Deus, pois sem ele eu nada seria, e nada disso existiria.

Resumo

Souza, Thaísa Abreu de; Godoy, José Marcus de O.; Moreira, Isabel M. N. S. **Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul**. Rio de Janeiro, 2008. 92 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Quatro isótopos de rádio com diferentes tempos de meia-vida existem na natureza. Em água doce, o rádio aparece adsorvido ao material particulado enquanto que na água do mar o rádio apresenta um comportamento conservativo, sendo a concentração dos diferentes isótopos de rádio governada pelos processos de diluição, advecção e difusão, bem como pelo decaimento radioativo. Os quatro isótopos naturais de rádio são traçadores extensamente utilizados para determinar taxas de mistura de águas. No presente trabalho, desenvolvido no estuário do Rio Paraíba do Sul, os isótopos de rádio de meia-vida curta (^{224}Ra e ^{223}Ra) foram determinados usando o sistema de contagem de coincidência com tempo de retardo (RaDeCCTM). Os isótopos de meia-vida longa (^{226}Ra e ^{228}Ra) foram determinados pela técnica de contagem alfa e beta totais, após a dissolução da fibra de MnO_2 usada para a pré-concentração do rádio. Os resultados obtidos dos isótopos de meia-vida longa (^{226}Ra e ^{228}Ra) indicaram que a difusão é o processo dominante de suas distribuições até a distância de 32 km em relação à costa. A distribuição dos isótopos de meia-vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra) nesta região apresentaram um coeficiente de difusão de $13,9 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ e $15,1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ para a 1ª amostragem, realizada na estação seca, e de $59,1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ e $59,5 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ para a 2ª amostragem, realizada na estação chuvosa.

Palavras-chave

Isótopos de rádio; Traçadores; Estuário; Rio Paraíba do Sul

Abstract

Souza, Thaísa Abreu de; Godoy, José Marcus de O.; Moreira, Isabel M. N. S. **Radium isotopes as a tool for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River Estuary.** Rio de Janeiro, 2008. 92 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Four radium isotopes with different half life exist in the nature. In fresh waters, the radium appears adsorbed to the particulate material while in the sea water radium presents a conservative behavior, being the concentration of different isotopes of radium governed by the processes of dilution, advection and diffusion, as well as the radioactive decay. The four natural radium isotopes are tracers extensively used to determine rates of water mixing. In the present work, developed in the Paraíba do Sul River Estuary, the short half life radium isotopes (^{224}Ra and ^{223}Ra) were determined using a delayed coincidence counting system (RaDeCCTM). The isotopes of long half life (^{226}Ra and ^{228}Ra) were determined by the technique of total alpha counting and beta, after the dissolution of the MnO_2 fiber used to pre-concentrate radium. The results obtained of isotopes of long half life (^{226}Ra and ^{228}Ra) had indicated that the diffusion is the dominant process of its distributions until in the distance of 32 km in relation to the coast. The distribution of isotopes of short half life (^{224}Ra and ^{223}Ra) in this region had presented a diffusion coefficient of $13.9 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ and $15.1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ for 1^a sampling, was made in the dry season, and of $59.1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ and $59.5 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ for 2^a sampling, was made in the rainy season.

Keywords

Radium isotopes; Tracers; Estuary; Paraíba do Sul River

Sumário

1 INTRODUÇÃO	12
1.1. Fontes de Radionuclídeos	12
1.2. Radionuclídeos Naturais como Traçadores	12
1.3. Caracterização da Bacia do Rio Paraíba do Sul	14
1.4. A Foz do Rio Paraíba do Sul	16
2 OBJETIVO	13
2.1. Objetivo Geral	13
3 GEOQUÍMICA DOS RADIONUCLÍDEOS	13
3.1. Elementos Radioativos Naturais	13
3.2. Química do Rádio	19
3.3. Comportamento Conservativo dos Isótopos de Rádio	20
3.3.1. Idade dos Isótopos de Rádio (^{223}Ra e ^{224}Ra)	23
4 SISTEMA DE CONTAGEM DE COINCIDÊNCIA EM RETARDO	19
4.1. Histórico	19
4.2. Características do Sistema	27
4.3. Extensibilidade da Técnica	31
4.4. Background	32
4.5. Padrões	32
4.6. Eficiência	33
4.7. Medidas de ^{223}Ra e ^{224}Ra por Contagem de Coincidência em Retardo	34
4.7.1. Fluxo com Hélio	35
4.7.2. Segunda e Terceira Corridas	37
5 MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1. Fibra de Manganês	26
5.2. Padrão de ^{228}Th	26
5.3. Coleta de Amostras	40
5.4. Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Curta (^{224}Ra e ^{223}Ra)	42
5.5. Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Longa (^{228}Ra e ^{226}Ra)	43

5.6. Determinação da Salinidade	45
5.7. Determinação de Si e Ba	45
5.8. Determinação do Rendimento Químico do Bário	45
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6.1. Critérios de Desempenho do Sistema de Contagem de Coincidência em Retardo	39
6.2. Avaliação dos Dados Experimentais	48
6.2.1. 1ª Amostragem – Agosto/2007	49
6.2.2. 2ª Amostragem – Março/2008	60
6.2.3. Comparação entre estação seca (agosto/2007) e estação chuvosa (março/2008)	71
7 CONCLUSÕES	75
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
9 ANEXOS	70
9.1. Cálculo da Incerteza de Medição	70
9.2. Cálculo da Eficiência	87

Lista de Figuras

Figura 1: Mapa geográfico com a localização da Bacia do Rio Paraíba do Sul. (Adaptado de Agência Nacional de Águas/ANA, 2008).	16
Figura 2: Séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th com os respectivos isótopos de rádio destacados. (Adaptado de Rama e Moore, 1996).	18
Figura 3: Representação esquemática da atividade de um isótopo de Ra no estuário como uma função da salinidade. (Adaptado de Lee et al., 2005).	21
Figura 4: Diagrama esquemático do sistema de circulação, fora de escala. (Adaptado de Rama et al., 1987).	28
Figura 5: Célula de cintilação utilizada no sistema de contagem de coincidência em retardo. (Adaptado de Araújo, 2005).	28
Figura 6: Decaimentos sistemáticos de ^{224}Ra e ^{223}Ra e diagrama esquemático do circuito de coincidência em retardo. (Adaptado de Moore e Arnold, 1996).	30
Figura 7: Amostragem de isótopos de rádio.	35
Figura 8: Procedimento adotado para preparo dos padrões de ^{228}Th .	39
Figura 9: Tambores de amostragem de 90 L para os pontos próximos à costa com as colunas conectadas para remoção quantitativa do Ra na própria embarcação.	40
Figura 10: Tambores de amostragem de 200 L para os pontos distantes da costa com as colunas conectadas para remoção quantitativa do Ra na própria embarcação.	41
Figura 11: Sistema RaDeCC montado no laboratório de radiometria do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).	43
Figura 12: Procedimento de lixiviação da fibra-Mn para remoção dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra .	43
Figura 13: Médias das eficiências dos detetores 1, 2, 3 e 4 obtidas a partir dos três padrões preparados para a 1ª amostragem.	48
Figura 14: Médias das eficiências dos detetores 1, 2, 3 e 4 obtidas a partir dos três padrões preparados para a 2ª amostragem.	48
Figura 15: Precipitação média mensal na bacia do RPS de outubro 2001 a setembro 2003. (Adaptado de INPE, 2005).	49

Figura 16: Imagem obtida de satélite com os três transectees realizados na 1ª amostragem.	50
Figura 17: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Ba da 1ª amostragem.	57
Figura 18: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Si da 1ª amostragem.	57
Figura 19: Resultados obtidos de concentração (atividade) do isótopo ^{228}Ra em relação à distância na 1ª amostragem.	58
Figura 20: Gráfico do logaritmo das concentrações dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra em relação à distância da 1ª amostragem.	58
Figura 21: Gráfico da idade de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em dias em relação à distância.	60
Figura 22: Resultados obtidos de concentração (atividade) do isótopo ^{228}Ra em relação à distância na 2ª amostragem.	67
Figura 23: Resultados obtidos de Ba e ^{228}Ra da 2ª amostragem.	67
Figura 24: Gráfico do logaritmo das concentrações dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra em relação à distância da 2ª amostragem.	68
Figura 25: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Ba da 2ª amostragem.	69
Figura 26: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Si da 2ª amostragem.	69
Figura 27: Gráfico da idade de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em dias em relação à distância.	71
Figura 28: Resultados obtidos de Ba e salinidade para os transectees das duas amostragens.	72
Figura 29: Resultados obtidos de Si e salinidade para os transectees das duas amostragens.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados de corridas de padrões em quatro sistemas utilizando hélio e ar como gás carreador.	36
Tabela 2: Contagens dos padrões de ^{228}Th da 1ª campanha.	47
Tabela 3: Contagens dos padrões de ^{228}Th da 2ª campanha.	48
Tabela 4: Dados geográficos do 1º transecte realizado no dia 07/08/2007.	50
Tabela 5: Dados geográficos do 2º transecte realizado no dia 08/08/2007.	51
Tabela 6: Dados geográficos do 3º transecte realizado no dia 09/08/2007.	51
Tabela 7: Resultados obtidos do 1º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.	52
Tabela 8: Resultados obtidos do 2º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.	53
Tabela 9: Resultados obtidos do 3º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.	54
Tabela 10: Coeficientes de correlação da 1ª amostragem.	56
Tabela 11: Dados da idade da razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ na 1ª amostragem.	59
Tabela 12: Dados geográficos do 1º transecte realizado no dia 04/03/2008.	61
Tabela 13: Dados geográficos do 2º transecte realizado no dia 05/03/2008.	61
Tabela 14: Dados geográficos do 3º transecte realizado no dia 06/03/2008.	62
Tabela 15: Resultados obtidos do 1º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.	63
Tabela 16: Resultados obtidos do 2º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.	64
Tabela 17: Resultados obtidos do 3º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.	65
Tabela 18: Coeficientes de correlação da 2ª amostragem.	66
Tabela 19: Dados da idade da razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ na 2ª amostragem.	70

1 INTRODUÇÃO

1.1. Fontes de Radionuclídeos

O aporte de elementos radioativos no meio oceânico pode se dar por duas vias, natural e artificial. Primordialmente, as fontes de radionuclídeos naturais são a crosta terrestre – principalmente rochas e minerais – e a atmosfera. No primeiro caso, o vento e a água participam do processo de intemperismo da rocha, erodindo-a e lixiviando-a, de forma a promover o carreamento de elementos radioativos, originalmente nela presentes, para o meio oceânico. No segundo caso, formam-se elementos radioativos a partir do bombardeamento contínuo por raios cósmicos de átomos de elementos presentes na atmosfera, sendo esses radionuclídeos posteriormente transferidos para o meio oceânico por mecanismos tanto de deposição conjunta com particulados maiores, quanto por dissolução e precipitação em águas pluviais (Joseph et al., 1971).

São quatro as fontes de radionuclídeos artificiais de aporte provável no ambiente marinho: a) deposição submarina de rejeitos radioativos; b) perdas de materiais radioativos diretamente no mar; c) liberações acidentais de efluentes de instalações nucleares localizadas em terra firme e, d) liberações controladas de efluentes líquidos radioativos de baixa atividade a partir da costa (IAEA, 1999).

No presente trabalho, isótopos de rádio ocorrendo naturalmente no ambiente foram aplicados para estudar a mistura de águas no estuário do rio Paraíba do Sul, situado no estado do Rio de Janeiro.

1.2. Radionuclídeos Naturais como Traçadores

A margem oceânica é uma zona de intensas interações biogeoquímicas. É nesta zona que vários processos ocorrem (o material particulado carregado pelos rios encontra a água do mar, gradientes hidráulicos permitem a descarga de água subterrânea para o oceano costeiro, o ciclo de carbono orgânico é bem desenvolvido e a renovação de espécies químicas reativas é intensa).

A determinação das vazões associadas com esses processos é frequentemente difícil, mas radionuclídeos naturais de um grupo de traçadores coletivos são eficientes nesta função. A seleção do traçador apropriado para um dado processo depende tanto do comportamento geoquímico e meia-vida de um radionuclídeo como de um dado processo (Cochran et. al., 2006).

A utilidade de um radioisótopo natural como um traçador em sistemas marinhos, depende de suas características químicas e radioquímicas, suas origens e a escala de tempo de interesse. O ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,7$ anos) é um traçador natural valioso para processos de mistura marinha na ordem de 1-30 anos, mas é de pouco uso em delinear o processo relativamente a curto prazo. O ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3,7$ dias), filho do ^{228}Th , é um traçador ideal para processos marinhos que ocorrem em uma escala de 1-10 dias. Processos com uma escala de tempo nesta faixa incluem trocas rio-estuário, estuário-oceano, movimentos de massa d'água na plataforma continental, e trocas de água intersticial em pântanos (Levy et al., 1985).

Segundo Moore (1999), vários traçadores têm sido usados para evidenciar as trocas que ocorrem entre águas subterrâneas e águas costeiras, incluindo ^{222}Rn , isótopos de Ra, Ba, e metano. Esses traçadores são altamente enriquecidos nas águas salgadas de aquíferos costeiros.

Isótopos de rádio têm sido utilizados por vários autores como traçadores para determinar taxas de transporte em estuários e baías (Moore, 1984; Torgersen et al., 1996; Turekian et al., 1996; Krest et al., 1999), em que o decaimento e a diluição dos isótopos de rádio, determinados através do corpo d'água baseado em amostras, foram comparados às concentrações de rádio em sua fonte, ou seja, em rios, descarga de águas subterrâneas, ou difusão de sedimentos (Dulaiova e Burnett, 2008).

Em águas doces, o Ra adsorve-se intensamente às partículas; em águas salobras encontra-se principalmente dissolvido. Essas diferenças no comportamento químico do Ra são devido a uma mudança no coeficiente de adsorção do Ra entre água doce e água do mar, devido ao coeficiente de partição da água. Li et al. (1977) demonstraram que as atividades de ^{226}Ra no estuário foram maiores do que as atividades encontradas tanto no rio como no oceano. Alegou-se que a dessorção do Ra ligado às superfícies das partículas ocorre quando as partículas entram em contato com as águas de grande força iônica do estuário. Medidas experimentais da liberação do Ra das partículas carregadas pelo rio provaram que esse mecanismo foi importante no fornecimento de Ra para o estuário.

Uma vez que os isótopos de Th estão fortemente ligados aos sedimentos, estes funcionam como uma fonte contínua de atividade de ^{224}Ra e ^{223}Ra , a qual é regenerada em dias. Desta forma, a mistura freqüente dos sedimentos próximos à costa numa profundidade de poucos centímetros fornece uma fonte de atividade de ^{224}Ra e ^{223}Ra acompanhada por pequena atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra . Foi verificado por Moore (1996) que águas costeiras contêm muito mais ^{226}Ra do que o fornecido pela dessorção das partículas carregadas pelo sedimento. Rama e Moore (1996) e Moore (1996) propuseram que a descarga direta da água salina subterrânea no mangue, estuários e zona costeira fornece a maior parte do excesso de ^{226}Ra . A água subterrânea também fornece atividades de ^{228}Ra , ^{223}Ra e ^{224}Ra .

1.3.

Caracterização da Bacia do Rio Paraíba do Sul

A Bacia do Rio Paraíba do Sul está situada na região sudeste do Brasil, entre as latitudes S: 20°26' e 23°39' e as longitudes W: 41° e 46°30', e ocupa aproximadamente 55.400 km², compreendendo os estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais. A Bacia abrange 180 municípios, com uma população total de 5.588.237 (Souza Jr, 2004).

Segundo AGEVAP (2007), trata-se de território quase completamente antrópico, com a mata atlântica original restrita a parques e reservas florestais. O próprio rio tem seu curso marcado por sucessivas represas, destinadas à provisão de água e eletricidade para as populações da bacia e também da região metropolitana do Rio de Janeiro. Em razão disso, o rio encontra-se hoje em estado ecológico crítico, com margens assoreadas e 40% da sua vazão desviada para o rio Guandu. Suas águas também são utilizadas para abastecimento industrial, preservação da flora e fauna e disposição final de efluentes.

No estado do Rio de Janeiro, o rio percorre 37 municípios, numa extensão de 500 km, praticamente quase a metade do território do estado. Sua importância estratégica para a população fluminense pode ser avaliada pelo fato de que o Rio Paraíba do Sul é a única fonte de abastecimento de água para mais de 12 milhões de pessoas, incluindo 85% dos habitantes da região metropolitana, localizada fora da bacia, seja por meio de captação direta para as localidades ribeirinhas, seja por meio do rio Guandu, que recebe o desvio das águas do rio Paraíba para aproveitamento hidrelétrico (FEEMA, 2007).

Apesar da Bacia do Rio Paraíba do Sul ser fortemente urbanizada e industrializada, o principal usuário da água, em termos de volume de captação, é o setor de irrigação ($49,73 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), se não se considerarem as transposições dos Rios Paraíba do Sul ($160 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e Pirai ($20 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) para a região metropolitana do Rio de Janeiro. O abastecimento urbano utiliza cerca de $16,50 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ enquanto que o setor industrial capta $13,65 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, superando somente o setor de pecuária, cujo consumo é inferior a $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

O aumento substancial do abastecimento de água da população urbana na bacia, nas últimas décadas, não foi acompanhado dos mesmos índices de coleta de efluentes domésticos e, principalmente, do seu tratamento, provocando impactos negativos importantes na qualidade das águas. A poluição doméstica é atualmente considerada como a mais crítica da bacia.

A Bacia do Rio Paraíba do Sul é caracterizada por uma diversidade de indústrias, desde a química à metalúrgica, e à produção de papel. No trecho paulista, o número de empresas de grande porte – setores químico, metalúrgico – e alto potencial poluente é expressivo. Mas é no trecho fluminense, na região do médio Paraíba, que a questão da poluição é mais crítica, uma vez que esta região concentra a maioria das empresas industriais da Bacia. O norte fluminense é caracterizado por indústrias distintas das outras regiões da Bacia, incluindo usinas de álcool e açúcar, e empresas de bebidas; enquanto que na região serrana predominam empresas têxteis e metalúrgicas. Recentemente, um número significativo destas empresas instalou sistemas de tratamento de efluentes, não eliminando, no entanto, a ocorrência de lançamentos de cargas tóxicas nos rios.

A pecuária é a atividade econômica que ocupa maior extensão na Bacia. Cerca de 70% das terras estão cobertas por campos/pastagens, degradados em maioria pelas freqüentes queimadas e pela criação de gado em fortes declividades. A agricultura ocupa uma área bem menor (menos de 10%), mas representa uma das mais importantes fontes de poluição do solo e da água pelo uso descontrolado de fertilizantes e agrotóxicos (Gruben et al., 2002).

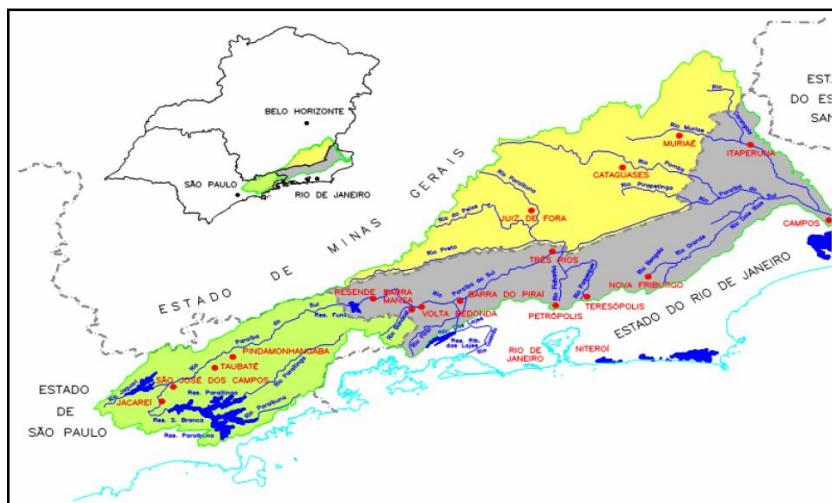


Figura 1: Mapa geográfico com a localização da Bacia do Rio Paraíba do Sul. (Adaptado de Agência Nacional de Águas/ANA, 2008).

1.4. A Foz do Rio Paraíba do Sul

O Rio Paraíba do Sul é formado pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna, na serra da Bocaina (MG), e deságua no norte fluminense, no município de São João da Barra no estado do Rio de Janeiro, percorrendo uma extensão aproximada de 1.150 km. Essa região está localizada a aproximadamente 40 km ao norte de Campos dos Goytacazes.

O clima é tropical, quente e úmido, com estações chuvosas na primavera e no verão. Geralmente, a época chuvosa tem início em outubro e se prolonga até fevereiro. O mês mais seco recai em julho ou agosto. O mês mais quente costuma ser março, com média superior a 25 °C, e o mês mais frio julho, com média próxima a 19 °C. A umidade relativa do ar é alta, permanecendo em torno de 80%; a evaporação é elevada (Lauria, 1999).

No canal da foz existe um grande fluxo de barcos utilizados para pescaria.

2 OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo de mistura de águas estuarinas na Foz do Rio Paraíba do Sul utilizando traçadores presentes naturalmente na água do mar:

- Obter a variabilidade da atividade dos isótopos de rádio (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) no meio hídrico, em condições de estação seca e estação chuvosa, visando o estudo de mistura de águas utilizando radionuclídeos como traçadores na massa d'água, considerando-se o comportamento conservativo desses radioisótopos.
- Obter a variabilidade das concentrações de sílica e bário no meio hídrico, a fim de utilizá-los como traçadores secundários, além da salinidade ao longo da zona costeira.

3 GEOQUÍMICA DOS RADIONUCLÍDEOS

3.1. Elementos Radioativos Naturais

Os membros das séries radioativas encontram-se envolvidos em processos de transmutação em que são formados elementos de características físico-químicas completamente diferentes, segundo a Figura 2. Num sistema fechado, sem interações com outros componentes ambientais, as séries são encontradas em equilíbrio radioativo, isto é, as atividades de todos os radionuclídeos da série são iguais. No entanto, em ambientes abertos, as características físico-químicas dos radioisótopos são responsáveis pelo estabelecimento do desequilíbrio radioativo; características físicas e químicas diferentes resultam em comportamentos diferentes no ambiente.

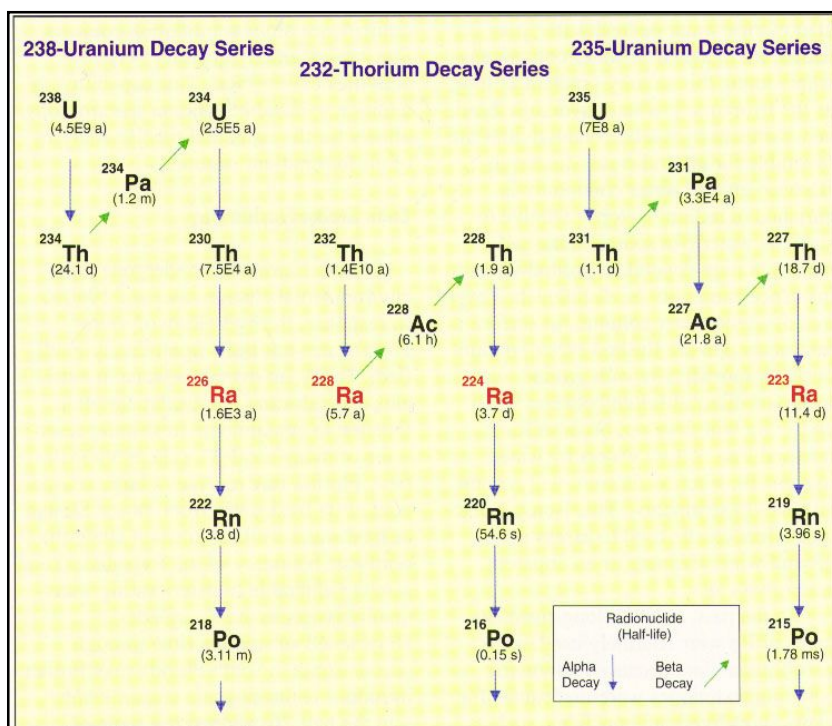


Figura 2: Séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th com os respectivos isótopos de rádio destacados. (Adaptado de Rama e Moore, 1996).

Embora o tório seja mais abundante na crosta terrestre do que o urânio (Th: 10 mg kg⁻¹, U: 3 mg kg⁻¹), em água doce o tório é geralmente encontrado em concentrações inferiores às do urânio. Em água do mar, as concentrações de tório são da ordem de 10⁻⁵ µg L⁻¹; em águas superficiais e subterrâneas as concentrações encontram-se entre 0,01 e 1 µg L⁻¹. Na água do mar, o urânio é encontrado em concentrações de cerca de 3 µg L⁻¹ e nas águas subterrâneas estes valores são entre 0,1 e 10 µg L⁻¹ (Lauria, 1999).

Em estuários, é observado o aumento da concentração de urânio em relação à água doce. Para Moore (1980), este aumento é atribuído à liberação do urânio do material particulado sedimentado; a liberação pode ser causada ou pela redução do Fe, que dissolve as partículas óxidas nas quais o urânio está ligado, ou pela alta alcalinidade da água, que induz a dessorção. Subsequentemente, a complexação com carbonato trará o urânio para a coluna d'água.

Em estuários, o principal mecanismo observado é o de adsorção em material particulado; o tório, produzido por decaimento do ²³⁸U (²³⁴Th) e do ²²⁸Ra (²²⁸Th), é rapidamente removido da coluna d'água (Moore, 1980).

3.2. Química do Rádio

Como um elemento alcalino terroso, o Ra tem uma química relativamente simples, controlada por processos de coprecipitação e adsorção superficial. O efeito da adsorção do Ra, bem como seu carreamento por argilas e óxidos hidratados, em sedimentos são bem conhecidos: o Ra exibe uma afinidade tão alta por partículas sólidas que, não havendo competição entre cátions divalentes, é quase completamente adsorvido.

Em estuários, vários trabalhos apontam para a dessorção de Ra do material particulado e de sedimentos. A dessorção do rádio, neste sistema, é atribuída ao aumento da força iônica da água (Lauria, 1999).

Existem quatro isótopos de Ra ocorrendo naturalmente no meio ambiente, são eles ²²³Ra, ²²⁴Ra, ²²⁶Ra, e ²²⁸Ra. Com tempos de meia-vida curta, o ²²⁴Ra ($t_{1/2} = 3,7$ dias) e o ²²³Ra ($t_{1/2} = 11,4$) são traçadores ideais para estudo de processos que ocorrem até uma escala de tempo de dias, conforme citado anteriormente. O ²²⁸Ra ($t_{1/2} = 5,7$ anos) e o ²²⁶Ra ($t_{1/2} = 1,6 \times 10^3$ anos) são isótopos de rádio de meia-vida longa, os quais têm sido utilizados como traçadores para processos de mistura estuarina e oceânica.

A razão de rádio adsorvido no sedimento de fundo e rádio dissolvido nas proximidades da água varia inversamente com a força iônica da solução. Assim, a maior parte do rádio carregado pela água do rio está adsorvida em partículas enquanto que a maior parte do rádio em água salina está dissolvida. Como a água do rio mistura-se com a água do mar, o rádio é rapidamente desorvido de partículas suspensas, pois a força iônica aumenta e a concentração de partículas diminui.

O ^{230}Th ($t_{1/2} = 7,5 \times 10^4$ anos) e ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,4 \times 10^{10}$ anos) são os respectivos pais do ^{226}Ra e ^{228}Ra , e estão fortemente adsorvidos às partículas em água doce e salina. Quando as partículas das quais o rádio se desorve, são depositadas, os isótopos de rádio começam a se regenerar de seus respectivos pais. Devido à grande diferença em suas constantes de decaimento, a atividade de ^{228}Ra é inicialmente regenerada aproximadamente 280 vezes mais rapidamente que a atividade de ^{226}Ra (Krest, Moore, Rama, 1999).

A mistura entre água do rio e água do mar em um estuário está associada com vários processos químicos, físicos e biológicos. As propriedades de mistura da água em um estuário são controladas pela força iônica, pH, composição química, floculação, remoção de organismos e adsorção ou desorção de constituintes, os quais podem influenciar fortemente o fluxo de espécies químicas para o oceano (Lee et al., 2005).

3.3. Comportamento Conservativo dos Isótopos de Rádio

Em sua totalidade, águas costeiras apresentam níveis relevantes de atividade dissolvida de quatro isótopos de rádio, provenientes de processos de desorção da superfície de partículas, bem como da contribuição de águas subterrâneas submarinas enriquecidas com esse radionuclídeo, segundo mostra a Figura 3.

Ocorre sistematicamente um mecanismo de compensação dinâmico, de tal forma que a contribuição de rádio nas proximidades da costa é balanceada por fluxos de cada um de seus isótopos em direção ao mar aberto.

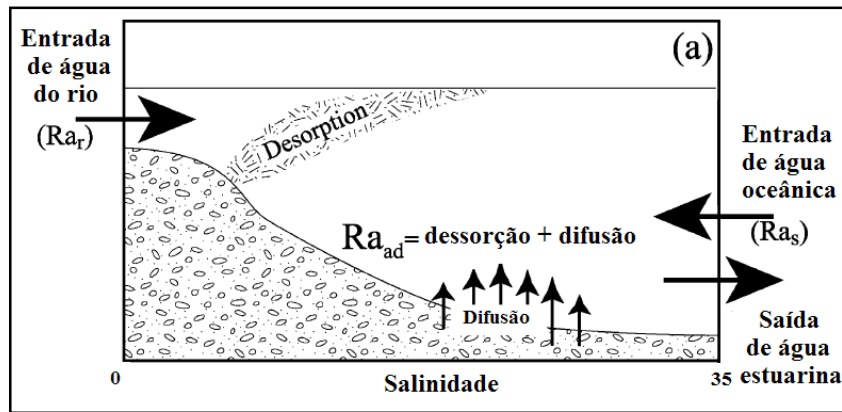


Figura 3: Representação esquemática da atividade de um isótopo de Ra no estuário como uma função da salinidade. (a) Isótopos de Ra em um estuário (Ra_e) originários de rios (Ra_r), do oceano (Ra_o), e processos adicionais (Ra_{ad}) como desorção de partículas e difusão de sedimentos. (Adaptado de Lee et al., 2005).

Embora dois desses isótopos (^{223}Ra e ^{224}Ra) decaiam completamente antes de poderem alcançar a margem continental, os demais praticamente não decaem (^{226}Ra e ^{228}Ra). Essas diferenças nas taxas de decaimento são altamente significativas, sendo responsáveis por limitações na utilização de modelos descritivos do comportamento hidrodinâmico, à medida que restringem informações à cerca do movimento e da mistura de águas na plataforma continental.

Todos os isótopos de rádio citados apresentam a possibilidade de utilização como traçadores, uma vez que, ao mesmo tempo em que são conservativos, ou seja, permanecem na massa d'água sem se precipitar, mantêm constantes seus níveis de aporte no decorrer do período necessário para o desenvolvimento de um experimento com esse objetivo. No caso específico dos isótopos de meia-vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra), a minimização de seus níveis de ocorrência em função do decaimento em curto prazo é compensada por seu aporte contínuo na massa d'água a partir dos sedimentos ricos em isótopos de tório nas imediações, promovendo uma regeneração quantitativa a curto prazo.

A movimentação dos elementos dissolvidos na massa d'água, sejam eles traçadores ou não, dá-se em função dos processos inerentes à própria movimentação da massa d'água, quais sejam, difusão e advecção.

A avaliação das atividades de ^{226}Ra e de ^{228}Ra serve para determinar a importância relativa de cada processo. Caso ocorra predominância do processo difusivo na distribuição desses isótopos em direção ao alto-mar, o gráfico da atividade *versus* distância apresentará uma função de proporcionalidade inversa.

Por outro lado, ocorrerá uma deflexão vertical, caso a advecção seja o parâmetro dominante no processo. O sentido da deflexão será definido pelo sentido do próprio processo advectivo, de forma que a advecção em direção ao alto mar e em direção à costa definirá encurvamentos positivos e negativos no gráfico, respectivamente.

Segundo Moore et al. (2008), a variação da concentração ou atividade (A) de um traçador não reativo e conservativo ao longo do tempo (t) e em função da distância (x), tendo a margem costeira como referencial, pode ser expressa como um balanço dinâmico entre difusão concêntrica e advecção. Entretanto, a utilização de traçadores que correspondam a isótopos de meia-vida curta requer a inclusão de um termo adicional relativo a seu decaimento:

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A$$

onde K_h é o coeficiente de difusão de eddy e ω é a velocidade advectiva. Tanto o ω quanto o K_h são fatores comuns a todos os traçadores conservativos, inclusive todos os isótopos de rádio.

Neste caso específico da Bacia do Rio Paraíba do Sul, efeitos laterais são ignorados neste modelo unidimensional e a distribuição dos isótopos é predominantemente controlada pelo efeito difusivo podendo, portanto, a advecção líquida ser desprezada. Em decorrência desse fato e das meias-vidas curtas de ambos, a equação anterior pode ser simplificada, omitindo-se o componente da advecção:

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \lambda A$$

Neste caso, as condições de contorno são:

$$A = A_0 \text{ para } x = 0$$

$$A \rightarrow 0 \text{ quando } x \rightarrow \infty$$

Se K_h é constante e o sistema está em estado de equilíbrio estacionário:

$$A_x = A_0 \exp\left(-x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}\right)$$

onde A_x é a atividade a uma distância x da costa, A_0 é a atividade a uma distância nula da costa.

$$\ln(A_x) = \ln(A_0) - x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}$$

sendo a inclinação igual a $\sqrt{\lambda/K_h}$.

Desta forma, empregando os isótopos de rádio de meia-vida longa, em sistemas costeiros, é possível verificar quais os mecanismos de mistura estão presentes. E, quando a difusão for o mecanismo dominante, os isótopos de meia-vida curta permitem a determinação do coeficiente de difusão.

Partindo-se da premissa de que o K_h apresenta um valor constante e de que o sistema está submetido a um processo regenerativo contínuo quanto ao aporte dos traçadores, é possível ter uma estimativa de K_h a partir da utilização de um gráfico de $\ln {}^{223}\text{Ra}$ ou de ${}^{224}\text{Ra}$ em função da distância em relação à costa, conhecidos os valores de atividade para a distância x .

$$\ln A_x = \ln A_0 - x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}$$

3.3.1. Idade dos Isótopos de Rádio (${}^{223}\text{Ra}$ e ${}^{224}\text{Ra}$)

Segundo Dulaiova e Burnett (2008), idades aparentes de rádio podem ser calculadas usando uma razão de um isótopo de rádio de meia-vida curta. A aproximação supõe que o rádio é adicionado de uma fonte com uma composição isotópica fixa e que a troca nesta razão ocorre unicamente por decaimento radioativo. Como a massa d'água se move longe de sua fonte, o ${}^{224}\text{Ra}$ decai mais rapidamente que o ${}^{223}\text{Ra}$.

Supondo que o rio fornece ao estuário uma composição isotópica constante de rádio pelo menos durante um período comparável à vida média eficaz da razão de atividade ${}^{224}\text{Ra}/{}^{223}\text{Ra}$ (7,8 dias), pode-se estimar a idade aparente do rádio na água como a seguir:

$$\left(\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_{obs} = \left(\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_i \frac{e^{-\lambda_{224} t}}{e^{-\lambda_{223} t}}$$

onde $\left(\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_{obs}$ e $\left(\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_i$ representam as razões de atividade observada e inicial do rádio, e λ_{224} e λ_{223} são as constantes de decaimento de ${}^{224}\text{Ra}$ e ${}^{223}\text{Ra}$, respectivamente. A equação pode ser rearranjada para calcular o t o qual representa a “idade do rádio”, ou seja, o tempo desde que o rádio foi adicionado à água:

$$t = \ln \frac{\left(\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_i}{\left(\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{223}\text{Ra}} \right)_{obs}} * \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{223}}$$

A idade de rádio aparente (t) é uma idade da massa d'água que é derivada baseada na razão ${}^{224}\text{Ra}/{}^{223}\text{Ra}$ a qual é um resultado do decaimento radioativo e mistura de várias massas d'água.

4

SISTEMA DE CONTAGEM DE COINCIDÊNCIA EM RETARDO

4.1.

Histórico

Anteriormente ao advento da espectrometria alfa, os pesquisadores dedicados ao estudo das condições de desequilíbrio das séries de urânio e de tório dispunham de diversas técnicas radiométricas para a determinação de ^{231}Pa e sua eventual discriminação em relação aos isótopos de tório, embora nenhuma dessas técnicas fosse relevantemente específica para isótopos isolados.

Giffin et al. (1963) reportou um sistema específico e de alta sensibilidade para a determinação do ^{231}Pa , baseado na determinação de um de seus filhos, ^{219}Ra , com meia-vida de 4 s. Esse mesmo sistema viabilizou também a determinação de ^{228}Th através de um de seus filhos, ^{220}Ra , com meia-vida de 55 s. Esse sistema está fundamentado na medida dos sinais de coincidência em retardo produzidos pelo decaimento de cada um dos isótopos de radônio, para os respectivos isótopos de meia-vida curta do polônio. O ^{219}Rn e o ^{220}Rn decaem respectivamente para ^{215}Po ($t_{1/2} = 1,8$ ms) e ^{216}Po ($t_{1/2} = 150$ ms) e, através da rápida transferência do radônio para uma célula de contagem, as diferenças no decaimento de cada par polônio-radônio podem ser utilizadas na identificação característica do isótopo de radônio.

Giffin et al. (1963) adotou um sistema de circulação fechada para retirar e transferir o gás radônio de uma solução ácida contendo os pais para uma célula de cintilação, onde foi monitorada a atividade das partículas alfa. A eletrônica do sistema foi ajustada para registrar somente uma contagem no canal relativo ao ^{219}Rn , especificamente no caso de duas contagens ocorrerem separadas por um intervalo de tempo inferior a 11 ms. Normalmente, qualquer contagem isolada abriria a *janela* no canal do ^{219}Rn . Entretanto, a não ser que uma segunda contagem seja registrada dentro de um intervalo de 11 ms, a *janela* se fechará e, portanto, evento algum será registrado nesse canal. Para o canal referente ao ^{220}Rn , a constante de tempo (intervalo de tempo) foi elevada para 580 ms, de forma a permitir o decaimento do ^{216}Po .

Cada canal também dispunha de um tempo de retardo, cuja função era prevenir a abertura imediata da *janela*, possibilitando o disparo do contador na região inicial do pulso. Foi adotado um retardo de 25 μ s para o canal do ^{219}Rn , e o retardo no canal do ^{220}Rn serviu ainda para um propósito adicional: nesse canal, o retardo foi elevado para 21 ms, de forma a filtrar qualquer evento referente ao ^{215}Po , ou seja, todos os átomos de ^{215}Po provenientes do decaimento do ^{219}Rn deverão ter decaído antes da abertura da *janela* do canal do ^{220}Rn .

A radiação de fundo total (BG) da câmara de cintilação (de volume igual a 2 L) correspondeu a uma contagem de 2,5 cpm (contagem por minuto). Uma vez que a câmara era ativa somente durante uma pequena fração do intervalo de tempo, o *background* no canal relativo ao ^{220}Rn se limitou a 0,15 cpm. A extremamente reduzida constante de tempo para o polônio no canal do ^{219}Rn manteve seu *background* menor que 0,01 cpm.

Giffin et al. (1963) derivou expressões para o cálculo da fração de eventos randômicos de coincidência de ocorrência esperada em cada canal. Essas correções estão fundamentadas na taxa de contagem total e na fração de tempo na qual cada circuito estava em atividade, ou seja, quando cada *janela* estava aberta. Esses eventos randômicos de coincidência foram subtraídos da taxa de contagem medida, a fim de que fossem determinadas as taxas de contagens efetivas devidas ao ^{220}Rn ou ao ^{219}Rn . Nesse caso, o fator de correção é:

$$Y = \frac{[(b.c.) - (a.c.)]^2 t_g}{1 - [(b.c.) - (a.c.) t_g]}$$

onde y é a taxa de contagem randômica de coincidência, b.c. a taxa de contagem total, a.c. é a taxa de contagem de pós-coincidência em ambos os canais, e t_g é a constante de tempo (tempo no qual a *janela* fica aberta) para cada canal.

Apesar do sucesso obtido com essa técnica refinada, dado algum proveniente de amostras naturais foi até então publicado. Problemas associados ao borbulhamento do gás através das amostras dissolvidas em ácidos fortes produziram variações nos resultados; e o advento da espectrometria alfa promoveu expectativas de uma sensibilidade mais elevada e uma especificidade técnica maior para a determinação do ^{231}Pa e do ^{228}Th .

Felizmente, a técnica detalhada foi publicada por Giffin et al. (1963), e, baseado nesse trabalho, foi desenvolvido um sistema para a determinação de ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3,7$ dias) e de ^{223}Ra ($t_{1/2} = 11,4$ dias).

4.2. Características do Sistema

Medidas dos quatro isótopos de rádio (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra) têm sido facilitadas por um sistema de contagem de coincidência em retardo baseado no primeiro trabalho de Giffin et al. (1963). A medida dos isótopos de rádio pela contagem de coincidência em retardo foi primeiro descrita por Moore e Arnold (1996); desde então esse sistema tem-se tornado a técnica estado-da-arte para medir isótopos de rádio de meia-vida curta.

As amostras são coletadas para passar através de uma coluna acrílica revestida com fibra de vidro impregnada com MnO_2 (fibra-Mn) que adsorve o rádio. A fibra-Mn é lavada, parcialmente seca, e colocada em um sistema fechado. Hélio é circulado pela fibra-Mn para expulsar o ^{219}Rn e ^{220}Rn gerados pelo decaimento de ^{223}Ra e ^{224}Ra através de uma célula de cintilação de 1,1 L, onde partículas alfa do decaimento de Rn e seus filhos são registrados por um tubo fotomultiplicador (TFM) conectado à célula de cintilação, conforme a Figura 4. Sinais do TFM são enviados ao sistema de coincidência em retardo.

O sistema de coincidência em retardo utiliza a diferença das constantes de decaimento do ^{219}Rn e ^{220}Rn , filhos do Po de meia-vida curta, para identificar as partículas alfa derivadas do decaimento de ^{219}Rn e ^{220}Rn e para determinar as atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra na fibra-Mn. Por causa dos eventos de coincidência que são requeridos para registrar uma contagem, os *backgrounds* dessas contagens são extremamente baixos, na ordem de 0,02 contagens por minuto (cpm) para ^{224}Ra e 0,003 cpm para ^{223}Ra . Normalmente, o erro esperado para as medidas de Ra de meia-vida curta é de $\pm 10\%$ baseado na propagação dos erros de contagem, contagem de calibração, correções dos eventos de coincidência, e variação de amostra para amostra na extração (Moore, 1996).

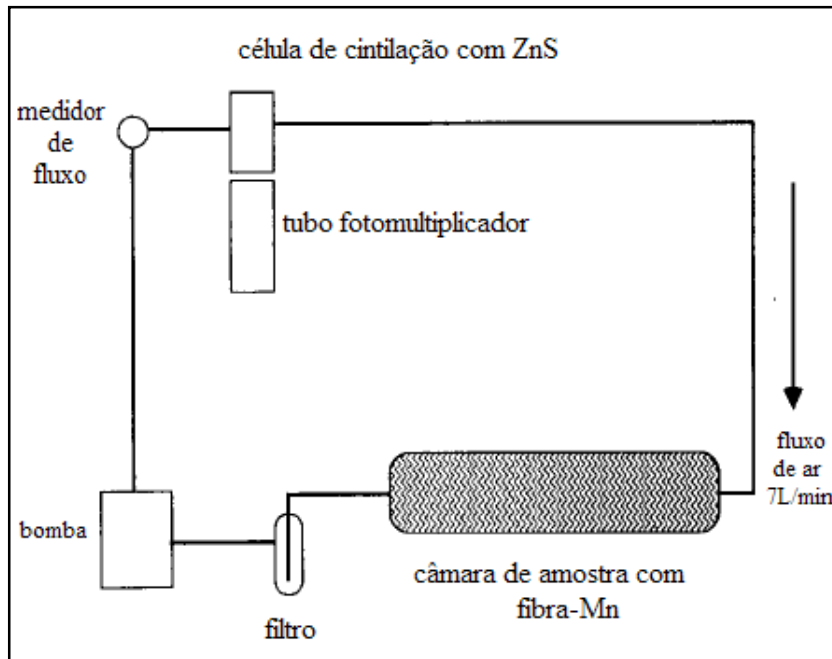


Figura 4: Diagrama esquemático do sistema de circulação, fora de escala. (Adaptado de Rama et al., 1987).

Diversos tipos de detectores de cintilação foram utilizados, sendo um deles descrito como uma célula de vidro acrílico com 12,5 cm de diâmetro e volume de 1,6 L, disposta de tubos de entrada e de saída, um em cada extremidade. Montada sobre um tubo fotomultiplicador de mesmo diâmetro, a célula é revestida internamente com ZnS ativado com prata e externamente com tinta refletora, sendo ainda recoberta por fita adesiva preta, com exceção da janela, segundo a Figura 5 abaixo.

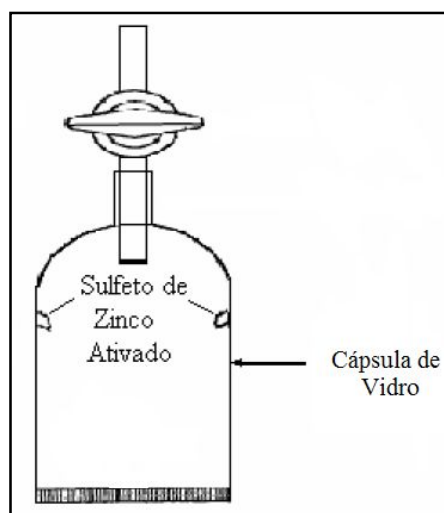


Figura 5: Célula de cintilação utilizada no sistema de contagem de coincidência em retardo. (Adaptado de Araújo, 2005).

Outro tipo de célula foi construído a partir de um erlenmeyer, sendo mantidas as mesmas especificações anteriores para os tubos de entrada e de saída, além do tubo fotomultiplicador (TFM). O erlenmeyer, escolhido de forma a apresentar diâmetro de abertura suficientemente grande, foi vedado por uma rolha de borracha com dois orifícios, visando a conexão com os tubos de entrada e de saída. Em sua base, o erlenmeyer teve acoplado um tubo fotomultiplicador, fixado por um anel de polietileno com 1,5 cm de espessura, selado com cera preta.

Similarmente ao primeiro aparato, uma pequena bomba de diafragma promoveu a circulação de gás hélio ao longo da fibra de manganês e através da célula de cintilação a uma taxa de escoamento de 5 a 7 L min⁻¹, sendo essa última controlada através de válvula específica. A uma taxa de escoamento de 6 L min⁻¹, a maior parte do decaimento do ²¹⁹Rn tem lugar no decorrer da primeira passagem do gás através do detector. Em função da recirculação sistemática do gás através do sistema, o ²²⁰Rn alcança um estado estável no interior do sistema após 2 minutos de circulação contínua.

Qualquer partícula alfa detectada na célula de cintilação produz um sinal, o qual é direcionado para um registrador de contagem total, bem como para os circuitos 220 e 219. A estabilização do circuito 219 é obtida quando o sinal é retardado em 0,15 ms. Em seguida, o sinal abre uma *janela*, a qual permanece aberta por 5,6 ms, o que equivale, aproximadamente, a 3 meias-vidas do ²¹⁵Po.

Qualquer segunda contagem detectada dentro desse intervalo de tempo será registrada obrigatoriamente no canal 219. A contagem em si se deve mais provavelmente ao decaimento do ²¹⁵Po, mas ela não seria registrada se o decaimento do ²¹⁹Rn não tivesse aberto a *janela*.

Todos os sinais são também direcionados ao circuito 220, onde são retardados por 10 ms, de forma a permitir o decaimento de qualquer polônio produzido a partir do ²¹⁹Rn. Em seguida, o circuito é aberto por 600 ms, correspondente a aproximadamente 4 meias-vidas do ²¹⁶Po, de forma que, se um sinal ocorrer no decorrer da abertura da *janela*, é registrado na abertura do canal 220, segundo a Figura 6 a seguir.

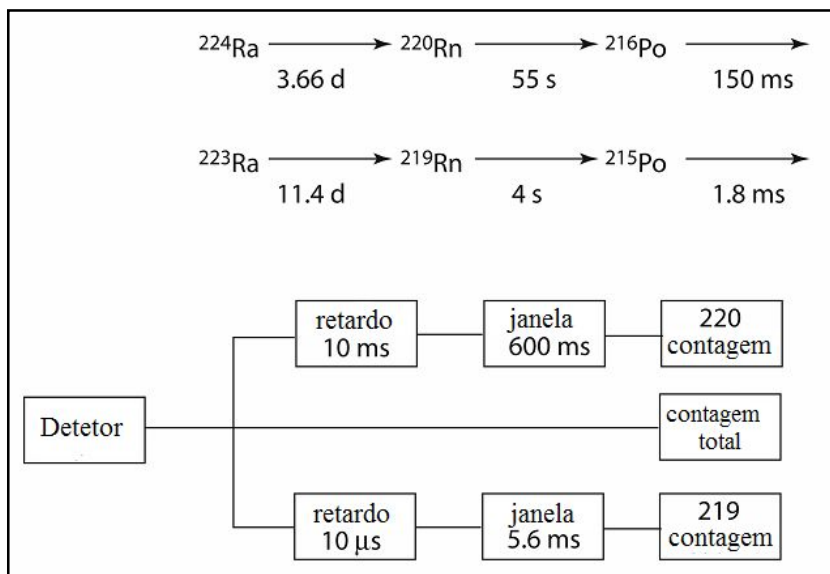


Figura 6: Decaimentos sistemáticos de ^{224}Ra e ^{223}Ra e diagrama esquemático do circuito de coincidência em retardo. (Adaptado de Moore e Arnold, 1996).

A ocorrência de *crosstalk* (a presença de um sinal indesejado proveniente de um acoplamento acidental) entre os canais é mínima. O retardo no circuito 220 previne de forma efetiva qualquer registro de sinais oriundos do par $^{219}\text{Rn}/^{215}\text{Po}$ no circuito. Alguns eventos referentes ao par $^{220}\text{Rn}/^{216}\text{Po}$ são captados no circuito 219, por ser o intervalo de retardo de 5,6 ms longo o suficiente para que tenha lugar nessa *janela* cerca de 2,5% do decaimento do ^{220}Rn a ^{216}Po .

Entretanto, esse percentual é posteriormente subtraído juntamente com as contagens de coincidência randômicas. Para a determinação de baixas atividades de ^{219}Rn na presença de altas atividades de ^{220}Rn , a eficiência do sistema para determinar ^{220}Rn é reduzida pelo acoplamento de um reservatório de gás ao circuito. Dessa forma, ocorre uma redução da taxa de contagem global e, em conseqüência, das taxas de contagem de coincidência randômica e de *crosstalk* referentes ao ^{219}Rn .

Além de viabilizar a identificação clara do ^{223}Ra ou do ^{224}Ra presentes na fibra de manganês, o contador de coincidência em retardo apresenta a vantagem de trabalhar com *backgrounds* extremamente reduzidos. Após a correção devida da presença de eventos de coincidência randômicos, as contagens típicas de *background* no canal 220 se situam na faixa de 0,02 a 0,05 cpm. Já para o canal 219, a taxa de contagem de *background* é da ordem de 0,001 a 0,003 cpm, ou 2-4 contagens por dia.

Por exemplo, seria esperável que uma taxa de contagem total de 4 cpm produzisse um taxa de contagem 220 (taxa de coincidência randômica) correspondente a 0,15 cpm, mesmo na ausência de ^{220}Rn . Por outro lado, para o ^{219}Rn , as mesmas condições produziram uma taxa de coincidência randômica de 0,0015 cpm. Para viabilizar ao máximo a taxa de coincidência randômica, o *background* total deve ser o menor possível.

Devido ao fato de que a taxa de coincidência randômica aumenta com o quadrado da taxa de contagem total, esse sistema não é adequado para a determinação de altas atividades de ^{220}Rn ou ^{219}Rn . A taxa de coincidência randômica é equivalente a um *background* e deve ser subtraída da taxa de contagem líquida, dessa forma aumentado o erro associado aos dados.

Um ajuste final relacionado ao ^{219}Rn e a seu filho deve ser realizado para os dados de ^{220}Rn . Se os decaimentos de dois átomos de ^{219}Rn ocorrem durante o intervalo de abertura da janela do canal do ^{220}Rn , o segundo decaimento, bem como o decaimento do ^{215}Po , serão registrados no canal 220. No caso, é feita uma correção de segunda ordem, a partir da atividade corrigida de ^{219}Rn e da eficiência do detector.

4.3. Extensibilidade da Técnica

De forma análoga à verificada com ^{223}Ra , a determinação com alto grau de sensibilidade de ^{224}Ra promove uma forma de determinação também de seus pais. O ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,7$ anos) decai para ^{228}Th ($t_{1/2} = 1,9$ anos) e os isótopos de tório são eficientemente retidos pela fibra de manganês (Moore, 1976; Reid et al., 1979). As determinações de ^{224}Ra levadas a efeito após ter sido alcançado seu equilíbrio com o ^{228}Th (cerca de vinte dias) na fibra de manganês na realidade são determinações desse último. Esses dados permitem também o cálculo do excesso de ^{224}Ra na água.

Determinações adicionais de ^{228}Th no decorrer de um período de 3 a 9 meses, devidas ao seu crescimento a partir do ^{228}Ra na fibra de manganês, podem ser utilizadas na avaliação da atividade inicial de ^{228}Ra coletada pela fibra de manganês. Com o objetivo de completar o quarteto de rádio, pode ser feita a determinação direta de ^{226}Ra na fibra de manganês, através da técnica desenvolvida por Butts et al. (1988). Todas essas opções oferecem uma forma eficiente e simples de se determinar ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{226}Ra sem tratamento químico da fibra de manganês (Moore, 1996).

4.4. Background

A maior vantagem do sistema de coincidência em retardo é a redução das contagens de background nas janelas 220 e 219. Para um sistema tendo um background total nominal de 1 contagem por minuto (cpm), o background total do canal 220 deverá ser da ordem de 0,01 cpm e o canal 219 deverá tipicamente ter um background total de < 1 contagem por dia. Quando esses backgrounds totais nos canais 220 e 219 são corrigidos para eventos de coincidência, ou seja, dois eventos aleatórios ocorrendo a um tempo constante da janela, os backgrounds da rede usualmente reduzem a números muito próximos de zero. Não obstante, é importante para monitorar o background total, fornecendo uma indicação de contaminação do sistema. Também medidas de background total são requeridas para calcular a contagem total de ^{224}Ra (Moore, 2008).

4.5. Padrões

Para Moore (2008), a calibração do sistema requer que a eficiência de cada canal seja determinada por medidas com materiais de referência padrão preparados da mesma forma que as amostras. Por causa de suas meias-vidas curtas, ^{224}Ra e ^{223}Ra não podem ser usados como padrões a longo prazo. Em substituição a esses, a fibra-Mn pode ser preparada com um parente de meia-vida longa de ^{224}Ra ou ^{223}Ra . O ^{228}Ra em equilíbrio com ^{228}Th pode ser usado para ^{224}Ra e ^{223}Ra ; entretanto, a atividade deverá mudar em resposta ao decaimento de ^{228}Ra . Dessa forma, os padrões devem ser medidos imediatamente após o preparo. As medidas devem continuar todos os dias nos 3 primeiros dias. Esse procedimento é importante para determinar se o Th adsorveu igualmente à fibra-Mn. Se a atividade de um padrão diminuir durante os primeiros dias, isso indica que o Ra foi adsorvido mais efetivamente que o Th. Se a atividade aumentar com o tempo, isso indica que o Th foi adsorvido mais efetivamente que o Ra. Caso a atividade do padrão não se mantenha constante durante os primeiros dias, ele deverá ser descartado e outro será preparado. Em alguns casos, o problema está na umidade do padrão; sendo ele lavado e seco parcialmente e novamente medido.

Segundo Moore (1996), a qualidade dos padrões é considerada como crucial para a verificação do sistema também por promover uma outra checagem, no caso, dos procedimentos estatísticos adotados na correção devida à ocorrência de eventos randômicos de coincidência, bem como para *crosstalk* entre os canais de ^{219}Rn e de ^{220}Rn , respectivamente.

4.6. Eficiência

Para Moore (2008), a eficiência total da célula é a probabilidade de registrar uma contagem de um decaimento alfa que ocorre enquanto a célula está contando. Para o decaimento do radônio em uma célula purgada com hélio, a eficiência é normalmente 0,8 a 0,9.

A eficiência verdadeira total do sistema é a probabilidade de registrar uma contagem de um decaimento alfa proveniente do sistema (célula de contagem, coluna de fibra-Mn, tubulação, bomba), considerando-se o decaimento que ocorre fora da célula. Se a razão do volume da célula para o volume total do sistema é 0,8, a eficiência total do sistema para uma eficiência da célula de 0,85 é 0,68.

A eficiência aparente total do sistema é a probabilidade de registrar uma contagem seguindo o decaimento de ^{224}Ra ou ^{223}Ra na fibra. Desde que haja dois rápidos decaimentos alfa para cada decaimento de Ra na fibra, a eficiência aparente do sistema (considerando uma eficiência total do sistema de 0,68) é 1,36.

A eficiência do canal 220 é a probabilidade de registrar uma contagem no canal 220 de um decaimento de ^{224}Ra na fibra. Considera-se que a probabilidade de detecção do evento de coincidência ^{220}Rn - ^{216}Po é o quadrado da eficiência da célula vezes a razão do volume da célula pelo volume total do sistema. No exemplo acima deverá ser $0,85 \times 0,85 \times 0,80 = 0,58$. Este está próximo ao limite prático para a eficiência de medida de ^{223}Ra ou ^{224}Ra .

A eficiência do canal 219 deverá ser ligeiramente menor que a eficiência do 220 porque os 4 s de meia-vida do ^{219}Rn resulta em algum decaimento de ^{219}Rn dando lugar antes ao movimento do gás da coluna de fibra-Mn à célula.

Segundo Moore (1996), para um volume total do sistema de 1-3 L e com uma taxa de escoamento de 6 L min^{-1} , a meia-vida de 55 s do ^{220}Rn é longa o suficiente para que ocorra o nivelamento da atividade em todos os setores do sistema 5 minutos após ter sido iniciada a circulação.

A razão de volume entre o detector e o sistema total para os detectores de 1,1 L corresponde a 0,77, de tal forma que a eficiência do detector para ^{220}Rn ou ^{216}Po deve ser 0,61. Essa eficiência é o produto da eficiência de detecção de ^{220}Rn e ^{216}Po em coincidência, de tal forma que a eficiência de detecção de um ou outro é de 0,78. A eficiência mais baixa para o ^{223}Ra é devida ao decaimento do ^{219}Rn , o qual ocorre antes que o gás alcance o detector e devido ao fato de que o tempo de residência de 16 s no detector permite somente que 94% do decaimento do ^{219}Rn ocorra no decorrer da primeira passagem.

As taxas de contagem em cpm nos canais 219 e 220 correspondem às taxas de contagem no respectivo canal subtraída das respectivas taxas de coincidência randômicas. No exemplo, a eficiência do detector para ^{219}Rn e ^{215}Po é 0,8. Essa eficiência é multiplicada por dois, uma vez que são duas as partículas alfa produzidas pelo decaimento de cada átomo de ^{219}Rn .

Exemplificando, se a eficiência para um evento isolado é 0,7, então a eficiência para um evento de coincidência será de 0,49. Eventos isolados que não correspondam a eventos de coincidência aumentam a taxa de contagem total e, dessa forma, o número de contagens que devem ser subtraídas como coincidências randômicas.

Uma alta eficiência de detecção é fundamental para a obtenção de dados mais consistentes. A probabilidade de registro (ou seja, a eficiência) de um evento de coincidência corresponde ao produto das probabilidades de registro de um evento para cada membro do par.

4.7. Medidas de ^{223}Ra e ^{224}Ra por Contagem de Coincidência em Retardo

O rádio é extraído da água do mar por meio de uma coluna acrílica recheada com fibra de vidro impregnada com dióxido de manganês (fibra de Mn), segundo a Figura 7 abaixo (Moore, 1976). O procedimento adotado em sua determinação se baseia no fato de que o radônio produzido pelo decaimento do rádio é quantitativamente expelido da fibra de manganês (Butts et al., 1988; Rama et al., 1987).

Neste sistema, o hélio circula através da fibra de manganês para remover o ^{219}Rn e ^{220}Rn gerados pelo decaimento do ^{223}Ra e ^{224}Ra . Ambos atravessam uma célula de Lucas, onde as partículas alfa oriundas do decaimento do Rn e seus filhos serão captadas por um tubo fotomultiplicador (TFM) anexado à célula.

Os pulsos gerados pelo TFM serão então encaminhados para um sistema de coincidência em retardo adotado pioneiramente por Giffin et al. (1963) e adaptado para as medidas de rádio por Moore e Arnold (1996).

O rádio é incorporado à água salgada sempre que essa entra em contato com sedimentos. Ao apresentarem caracteristicamente em sua composição isótopos de tório adsorvidos, os sedimentos se constituem em uma fonte contínua de filhos do rádio com meia-vida curta, de forma muito similar aos padrões, os quais fornecem uma fonte contínua de ^{220}Rn e ^{219}Rn .

Devido ao fato de a maioria dos sedimentos apresentarem uma atividade muito maior de ^{232}Th em relação ao ^{235}U , a atividade inicial de ^{224}Ra será consideravelmente maior que a de ^{223}Ra .

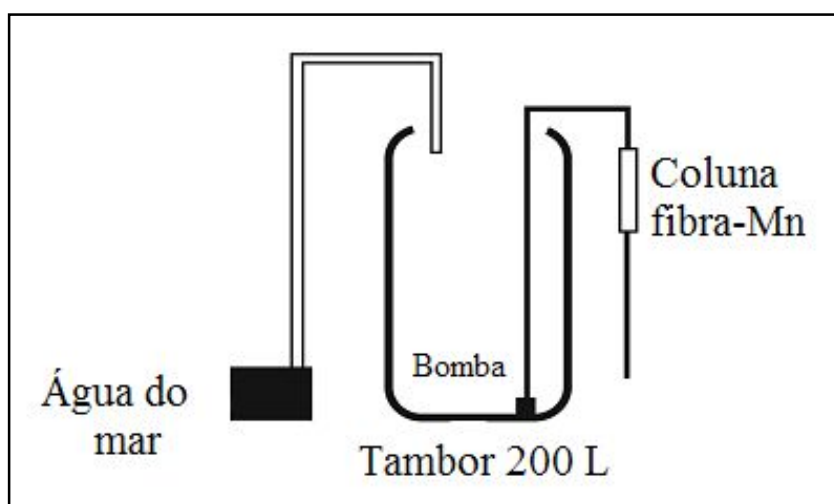


Figura 7: Amostragem de isótopos de rádio.

A coluna de amostra, contendo a célula e linha são nivelados com pelo menos 5 volumes da célula de hélio. A circulação é então programada para bombear o hélio através da coluna de amostra de baixo para cima através da amostra. A razão da vazão é monitorada usando um barômetro (Moore, 2008).

4.7.1. Fluxo com Hélio

A faixa de partículas alfa no ar é consideravelmente menor que no gás hélio. Quando a câmara de contagem é purgada com hélio ao invés do ar, mais partículas alfa do decaimento do radônio podem alcançar as paredes da câmara e interagir com o sulfeto de zinco. Segundo Moore (2007), testes de eficiência foram feitos entre corridas utilizando hélio e ar, segundo a Tabela 1. Os resultados confirmaram a importância do uso de hélio como gás de contagem.

Para cada sistema a eficiência média aparente total usando ar foi somente 55-69% da eficiência usando hélio; a eficiência 220 foi somente 26-43% da eficiência usando hélio. A eficiência 220 diminuiu muito, mais que a eficiência total porque a eficiência 220 é o produto da eficiência da célula de medida do decaimento de ^{220}Rn e ^{216}Po em coincidência.

Tabela 1: Resultados de corridas de padrões em quatro sistemas utilizando hélio e ar como gás carreador.

Padrão	Sistema	Data	Gás Carreador	Eficiência 220	Eficiência Total
H ₇	1	22-Jan-07	He	0,46	1,19
H ₇	1	23-Jan-07	He	0,46	1,10
H ₇	1	02-Fev-07	He	0,48	1,18
			Média	0,47	1,16
H ₇	1	22-Jan-07	Ar	0,20	0,79
H ₇	1	24-Jan-07	Ar	0,20	0,77
H ₇	1	29-Jan-07	Ar	0,18	0,73
			Média	0,19	0,77
H ₉	2	22-Jan-07	He	0,31	0,82
H ₉	2	23-Jan-07	He	0,30	0,84
H ₉	2	02-Fev-07	He	0,31	0,83
			Média	0,31	0,83
H ₉	2	22-Jan-07	Ar	0,08	0,53
H ₉	2	24-Jan-07	Ar	0,09	0,43
H ₉	2	29-Jan-07	Ar	0,08	0,42
			Média	0,08	0,46
H ₁₂	3	20-Jan-07	He	0,26	0,81
H ₁₂	3	22-Jan-07	He	0,25	0,77
H ₁₂	3	23-Jan-07	He	0,26	0,77
			Média	0,26	0,78
H ₁₂	3	20-Jan-07	Ar	0,09	0,46
H ₁₂	3	22-Jan-07	Ar	0,08	0,49
H ₁₂	3	24-Jan-07	Ar	0,08	0,42
H ₁₂	3	29-Jan-07	Ar	0,08	0,42
			Média	0,08	0,45
H ₁₃	4	20-Jan-07	He	0,36	0,86
H ₁₃	4	22-Jan-07	He	0,33	0,77
H ₁₃	4	23-Jan-07	He	0,33	0,76
			Média	0,34	0,80
H ₁₃	4	20-Jan-07	Ar	0,16	0,57
H ₁₃	4	22-Jan-07	Ar	0,15	0,63
H ₁₃	4	24-Jan-07	Ar	0,14	0,50
H ₁₃	4	29-Jan-07	Ar	0,14	0,49
			Média	0,15	0,55

Fonte: Moore, 2007.

É também requerido um tempo de permanência do gás no detector da ordem de 10-15 segundos, visando possibilitar o decaimento de 80-90% dos átomos de ^{219}Rn no decorrer de uma única passagem e uma taxa de escoamento da ordem de 6 L min^{-1} é indicada para deslocar mais de 80% do ^{219}Rn do cilindro de fibra de manganês com 200 mL de volume para o interior do detector, o que faz com que o volume mínimo do detector alcance um valor aproximadamente igual a 1 L.

4.7.2. Segunda e Terceira Corridas

Uma semana após a primeira corrida, a atividade de ^{224}Ra diminui aproximadamente 75%, mas o ^{223}Ra deverá ter diminuído somente 35%. Realiza-se então, uma recontagem das amostras por um longo período de tempo após 7-10 dias para produzir uma melhor contagem de ^{223}Ra . A baixa atividade de ^{224}Ra durante a segunda contagem significa a correção de 2,5% devido aos eventos de ^{224}Ra que aparecem no canal 219 que deverá ser reduzido consideravelmente. Depois de 25 dias a atividade de ^{224}Ra deverá ser <1% da atividade inicial e ^{224}Ra deverá estar essencialmente suportado pelo ^{228}Th na amostra. Então, uma nova recontagem neste tempo irá medir ^{228}Th (Moore, 2008).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Fibra de Manganês

A fibra foi preparada utilizando-se uma solução de permanganato de potássio 0,5 mol/L (158,0 g KMnO_4 / 2,0 L H_2O deionizada), sendo a solução aquecida a aproximadamente 70 °C e transferida para um recipiente plástico (bombona).

KMnO_4 oxida locais específicos na molécula acrílica e deposita MnO_2 nestes locais. Isso produz fibra de Mn tendo partículas de tamanho sub-micrométricas de MnO_2 quimicamente ligadas à fibra. O MnO_2 constitui de 8 a 10% em massa da fibra de Mn.

Adicionou-se uma determinada quantidade de fibra acrílica, previamente desfiada, à solução, de forma que esta fibra ficasse literalmente mergulhada na solução. A fibra foi mantida em repouso na solução, por aproximadamente 3 dias em estufa à temperatura de 40 °C até que a coloração apresentada fosse um preto-lustroso.

Após atingir a coloração desejada, a fibra acrílica foi lavada, agora impregnada por MnO_2 – fibra de Mn, em grande quantidade de água deionizada até que a água de lavagem se tornasse límpida. Colocou-se a fibra de Mn em uma bandeja esmaltada e levou-se à estufa a uma temperatura de aproximadamente 40 °C para a sua devida secagem até peso constante. Após a secagem, a fibra foi novamente desfiada e armazenada em quantidades individuais de aproximadamente 40,0 g em potes plásticos devidamente identificados.

As colunas foram, então, preenchidas com as fibras previamente preparadas e dispostas para futura amostragem.

5.2. Padrão de ^{228}Th

Preencheu-se três colunas acrílicas com 40,0 g de fibra de Mn preparada de acordo com o procedimento acima citado.

Pesou-se 175,0 g de NaCl e dilui-se em 5,0 L de H₂O deionizada em um galão de plástico. À solução anterior, foi adicionado aproximadamente 0,5 g de padrão de ²²⁸Th, com atividade de 6,2 Bq m⁻³ e incerteza de 1,5% (K=2), fornecido pelo Departamento de Radionuclídeos do IRD/CNEN.

O galão foi posicionado sobre uma chapa de agitação, contendo um agitador magnético dentro do mesmo.

Foi montado um suporte de ferro com uma garra, de forma que a coluna ficasse estável na posição vertical. Foram feitas as conexões das mangueiras, com enjanelas rápidas, na entrada e saída da coluna, dentro do galão e na bomba peristáltica, mostrado na Figura 8.

Ligou-se a bomba e deixou-se circular H₂O deionizada pela coluna, até que não restasse resíduo de cor escura, proveniente do óxido de manganês na fibra. Recirculou-se, em circuito fechado, a solução contida no galão pela coluna, por aproximadamente 3 horas.

O mesmo procedimento foi repetido para as duas outras colunas, a fim de se obter três padrões no total.

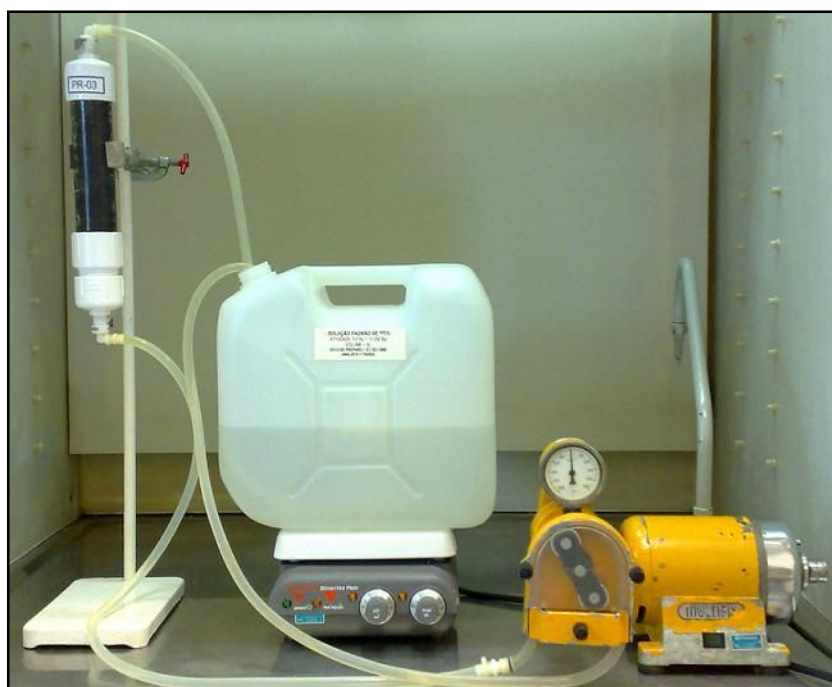


Figura 8: Procedimento adotado para preparo dos padrões de ²²⁸Th.

5.3. Coleta de Amostras

A coleta de amostras tem por finalidade obter uma matriz em condições de confiabilidade para subsidiar uma análise e por conseqüência a interpretação representativa dos resultados. Para tanto, no presente trabalho foram realizadas duas campanhas de amostragem, na Foz do Rio Paraíba do Sul, uma em agosto de 2007, com estação seca e a outra em março de 2008, com estação chuvosa, sendo que em cada uma foram determinados três transectes, sendo cada um composto por oito pontos de amostragem.

Estas amostras foram bombeadas e armazenadas em tambores plásticos, os quais possuíam um volume de 90 L para os três primeiros pontos, levando-se em conta que o rádio está presente em maior concentração em águas próximas à costa e de 200 L para os pontos seguintes, devidamente identificados, e contendo sua localização. Ainda na própria embarcação, as amostras coletadas foram processadas, ou seja, todo o conteúdo dos tambores foi percolado através da coluna com fibra-Mn, de forma a se promover a extração quantitativa do rádio (Moore, 1976), conforme as Figuras 9 e 10. Uma quantidade reduzida de fibra não-impregnada foi aplicada na extremidade de cada coluna como unidade de filtração da água.



Figura 9: Tambores de amostragem de 90 L para os pontos próximos à costa com as colunas conectadas para remoção quantitativa do Ra na própria embarcação.



Figura 10: Tambores de amostragem de 200 L para os pontos distantes da costa com as colunas conectadas para remoção quantitativa do Ra na própria embarcação.

Inicialmente foram estabelecidos os pontos de coleta dos transectes de água superficial, a partir do registro cartográfico da Baía de Campos.

Em seguida, traçou-se uma reta arbitrária (linha-base), iniciando dentro do rio e seguindo em direção ao oceano. A priorização dessa proximidade se deve ao fato de o rádio ser desorvido do material particulado na região da foz do rio.

Conhecidos o ponto inicial e final da linha-base, procedeu-se à marcação dos demais pontos de amostragem, todos pertencentes à linha-base, referenciados à orla como segue: cada transecte foi delimitado com 8 pontos, sendo as distâncias entre os pontos diferenciadas entre si.

Os pontos foram marcados inicialmente no mapa e suas coordenadas (latitude e longitude) extrapoladas a partir da escala. Os dados obtidos foram introduzidos no GPS, de forma a que se produzisse um alerta quando da aproximação de cada ponto selecionado no decorrer do processo de amostragem.

Uma vez atingido o ponto, a coleta de água era realizada manualmente. Coletou-se 90 L nos três primeiros pontos, passando para 200 L nos demais. Realizada cada coleta, o tambor era identificado.

O registro da hora de coleta era posteriormente aplicado na tábua de maré, de forma que fosse determinada sua vigência em cada evento.

Ainda em alto mar, foram retiradas alíquotas de 50 mL de cada tambor para posterior determinação da concentração de bário, sílica, além da salinidade.

5.4.

Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Curta (^{224}Ra e ^{223}Ra)

No laboratório, as fibras foram removidas da coluna, lavadas com água deionizada e manualmente comprimidas em papel toalha, de forma que a massa unitária individual para contagem de coincidência em retardo se situasse próxima a 80 g, indicativa de 100% de umidade, já que a massa inicial de fibra-Mn em cada coluna era de 40 g.

Cada célula de cintilação foi purgada com gás hélio por aproximadamente 2 minutos e com uma vazão de 6 L min⁻¹, e imediatamente as colunas conectadas aos sistemas, para a determinação do isótopo de ^{224}Ra , conforme o mostrado na Figura 11. Deu-se início às contagens e substituiu-se as colunas até que todas as amostras tivessem sido contadas. Anteriormente à cada coleta, *backgrounds* foram contados no sistema, para posterior ajuste de cálculo.

Uma semana após a amostragem, as amostras foram recontadas no sistema para a determinação do isótopo de ^{223}Ra , devido ao seu tempo de meia-vida ser de 11,4 dias.

No estágio analítico seguinte, as amostras de fibra de manganês foram estocadas por 4-5 semanas, de forma a permitir o equilíbrio do ^{224}Ra inicial em excesso com o ^{228}Th adsorvido pela própria fibra. Em seguida, as amostras foram medidas novamente para que fosse determinada a atividade de ^{228}Th , propiciando subsídios para as necessárias correções dos resultados referentes ao ^{224}Ra suportado.

O sistema RaDeCC (Contagem de Coincidência em Retardo), adaptado por Moore e Arnold para contagem dos isótopos de ^{223}Ra e ^{224}Ra , é comercializado pela Scientific Instruments.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Ambientais do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).

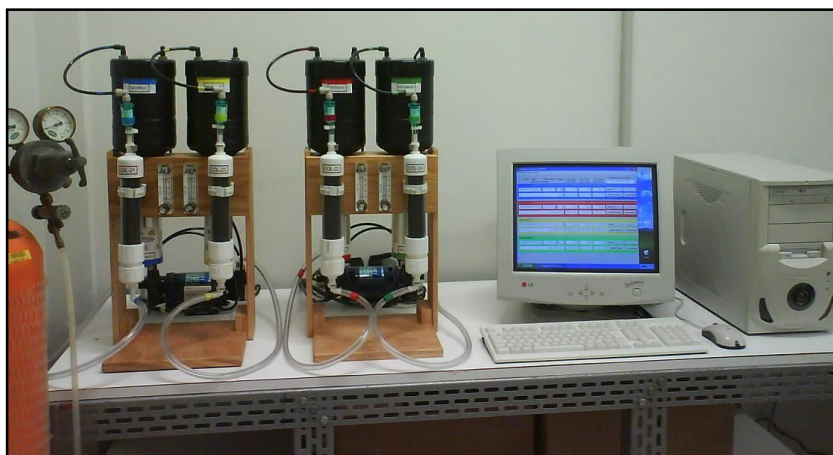


Figura 11: Sistema RaDeCC montado no laboratório de radiometria do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).

5.5.

Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Longa (^{228}Ra e ^{226}Ra)

Após as determinações dos isótopos de meia-vida curta (^{224}Ra e ^{223}Ra), as fibras de manganês foram lixiviadas para que fossem quantitativamente removidos os isótopos de rádio de meia-vida longa.

Aqueceu-se 100,0 mL HCl concentrado em um becher de 2,0 L e adicionou-se aos poucos fibra-Mn desfiada ao becher, homogeneizando com bastão de vidro de forma que a fibra estivesse totalmente imersa no ácido.

Ao clarear, a fibra foi lavada com água deionizada e transferida para outro becher de 2,0 L contendo água deionizada e 3,0 g cloreto de hidroxilamina aquecido, conforme mostrado na Figura 12.



Figura 12: Procedimento de lixiviação da fibra-Mn para remoção dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra .

O efluente obtido na etapa anterior foi filtrado em papel de filtro Whatman 40 para becher de 2,0 L para a eliminação das fibras permanentes após a lixiviação da mesma.

À solução coletada anteriormente, adicionou-se 1,0 mL do carreador de bário ($20,0 \text{ mg mL}^{-1}$) e 1,0 mL do carreador de chumbo ($100,0 \text{ mg mL}^{-1}$). Aqueceu-se a solução até a ebulição, e adicionou-se 50,0 mL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 M, com agitação vigorosa, deixando decantar o precipitado em repouso durante a noite.

O sobrenadante foi drenado, e o precipitado transferido para um tubo de centrífuga de 100,0 mL, com auxílio de água deionizada. Centrifugou-se a 3.000 rpm por 5 minutos, sendo o sobrenadante descartado. O precipitado foi lavado com 20,0 mL de água deionizada, centrifugado por mais 5 minutos, sendo o sobrenadante novamente descartado.

Dissolveu-se o precipitado com 2,0 g de EDTA, 5,0 mL de NH_4OH concentrado e 25,0 mL de água deionizada, aquecendo em banho-maria. Em seguida, filtrou-se a solução em papel de filtro Whatman 44 para becher de 250,0 mL lavando o filtro com água deionizada.

Aqueceu-se a solução filtrada e adicionou-se 5,0 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 M, ajustando o pH para 4,5-5,0 com ácido acético glacial concentrado, e utilizando vermelho de metila como indicador. Anotou-se o dia e a hora da precipitação, e deixou-se em repouso durante a noite.

No dia seguinte, filtrou-se o precipitado contendo o rádio em papel de filtro Whatman 44 faixa branca, com 2,8 cm de diâmetro e previamente pesado, lavando-o com água deionizada e etanol 80%. A secagem do precipitado foi realizada em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante e, em seguida, a massa foi obtida para determinação do rendimento químico ($20,0 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Ba} = 34 \text{ mg BaSO}_4$).

Preparou-se o precipitado para ser contado após 21 dias, transferindo o papel de filtro contendo o precipitado para uma plaqueta de aço inox e fixando com um anel de PVC (Godoy et al., 1994).

A contagem alfa do ^{226}Ra foi realizada em espectrômetro de contagem alfa e beta totais (Berthold, modelo LB 770), após cerca de 21 dias, tempo necessário para que o equilíbrio do Ra-Rn fosse atingido, bem como para o ^{224}Ra e o ^{223}Ra decaírem.

O ^{228}Ra foi determinado pela contagem beta do mesmo precipitado, cobrindo o sistema com um papel de filtro de igual diâmetro, para blindar as partículas alfa do ^{226}Ra e contar as partículas beta do radioelemento de interesse. Esta etapa teve lugar no Laboratório de Radioquímica do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).

Terminadas as etapas, disponibilizou-se uma série de dados obtidos experimentalmente e relativos às magnitudes das concentrações presentes de rádio.

5.6. Determinação da Salinidade

O sistema foi calibrado com uma solução de KCl 35 g kg^{-1} . Utilizou-se um condutivímetro WTH modelo pH/Cond 340 i. As medidas da solução padrão e das amostras foram realizadas em laboratório a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.7. Determinação de Si e Ba

As concentrações de sílica e bário nas amostras de água do mar foram determinadas por ICP-OES (Perkin Elmer, modelo: Optima 4300 DV) no laboratório de espectrometria de massas do Departamento de Química da PUC-Rio.

As determinações de Si e Ba foram realizadas sob as seguintes condições: análise direta, sem necessidade de diluição, curva de calibração mista para Ba e Si com variações de concentração de 0 a 5 mg mL^{-1} e, comprimentos de onda de $455,403 \text{ nm}$ para Ba e de $251,611 \text{ nm}$ para Si.

5.8. Determinação do Rendimento Químico do Bário

Após a contagem de ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes no precipitado do papel de filtro, o mesmo foi colocado em um tubo Falcon de $15,0 \text{ mL}$ pré-pesado, adicionou-se $10,0 \text{ mL}$ da solução ($25,0 \text{ g EDTA}$, NH_4OH até $\text{pH} \sim 12$ e diluir para 1 L). Tampou-se o tubo, aqueceu-se em banho-maria e deixou-se o papel de filtro em contato com a solução por 24 horas.

O tubo foi centrifugado, a solução drenada e pesada. Retirou-se uma alíquota de 1,0 mL, transferiu-se para outro tubo Falcon previamente pesado e determinou-se a massa. Diluiu-se a solução com H₂O deionizada para 10,0 mL e pesou-se novamente.

A concentração de Ba presente na solução foi determinada por ICP-OES, com uma diluição de 100 vezes.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Critérios de Desempenho do Sistema de Contagem de Coincidência em Retardo

Apesar de recente, a contagem de coincidência em retardo tem, ultimamente, apresentado grande desenvolvimento. Sua utilização para a determinação de isótopos de rádio de meia-vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra) sem a necessidade de tratamento da amostra e podendo ser utilizada em trabalhos de campo, além de apresentar backgrounds extremamente baixos, faz dessa técnica uma ferramenta bastante interessante para ser utilizada na determinação destes isótopos.

Inicialmente, foram preparados três padrões de ^{228}Th , para cada uma das duas amostragens, apresentando uma concentração de $6,2 \text{ Bq m}^{-3}$ para a primeira amostragem e uma concentração de $4,5 \text{ Bq m}^{-3}$ para a segunda amostragem, conforme mostrado no capítulo 5. Estes padrões foram medidos nos quatro sistemas de contagem, tendo sido obtidas as seguintes eficiências (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2: Contagens dos padrões de ^{228}Th da 1ª campanha.

26/09/2007	Média e Desvio Padrão das Eficiências			
	Detetor 1	Detetor 2	Detetor 3	Detetor 4
Canal 219	0,387 / 0,003	0,351 / 0,018	0,294 / 0,024	0,348 / 0,014
Canal 220	0,430 / 0,003	0,390 / 0,020	0,327 / 0,026	0,387 / 0,015

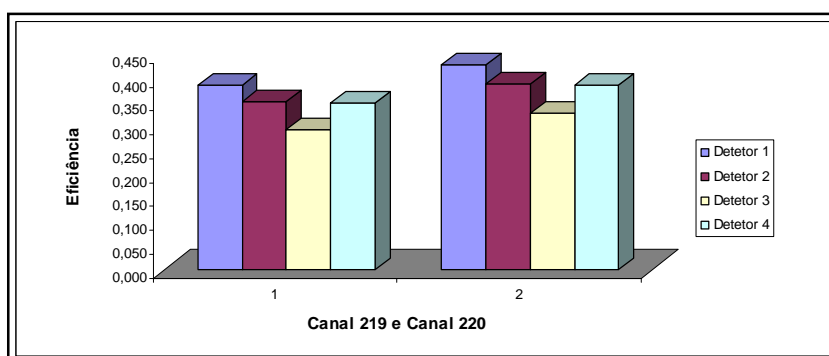


Figura 13: Médias das eficiências dos detetores 1, 2, 3 e 4 obtidas a partir dos três padrões preparados para a 1ª amostragem.

Tabela 3: Contagens dos padrões de ^{228}Th da 2ª campanha.

19/03/2008	Média e Desvio Padrão das Eficiências			
	Detetor 1	Detetor 2	Detetor 3	Detetor 4
Canal 219	0,404 / 0,013	0,274 / 0,015	0,420 / 0,006	0,386 / 0,027
Canal 220	0,448 / 0,014	0,305 / 0,017	0,467 / 0,007	0,429 / 0,030

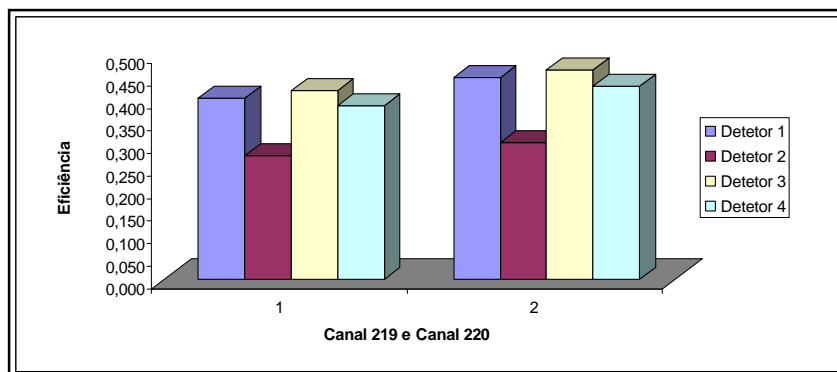


Figura 14: Médias das eficiências dos detetores 1, 2, 3 e 4 obtidas a partir dos três padrões preparados para a 2ª amostragem.

Pode-se notar que houve uma diminuição na eficiência do detector número 2 entre ambas as campanhas, talvez devido a uma degradação da célula de cintilação. Curiosamente, maiores valores em termos de eficiência foram encontrados para os outros três detectores.

6.2. Avaliação dos Dados Experimentais

Para garantir a qualidade das informações geradas a partir dos resultados experimentais obtidos para as amostras de água do mar, introduziu-se uma rotina de tratamento dos dados que inclui: cálculo da eficiência dos quatro detectores do sistema, cálculo das atividades dos isótopos de rádio (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra) juntamente com suas incertezas associadas.

Em cada uma das duas amostragens, foram registradas, para cada um dos 8 pontos de coleta, informações julgadas importantes para controlar fatores que poderiam de alguma forma influenciar nos resultados, tais como:

- volume de amostragem;

- data e horário de amostragem em cada ponto;
- observações relevantes sobre as condições meteorológicas do dia de coleta;
- data e horário da contagem de cada amostra;
- tempo decorrido entre a amostragem e a contagem de cada amostra;

6.2.1.

1ª Amostragem – Agosto/2007

A 1ª campanha de amostragem na foz do Rio Paraíba do Sul (RPS) foi realizada nos dias 7, 8 e 9 de agosto de 2007, na estação de inverno, quando o rio apresenta baixa vazão de descarga de água para o oceano.

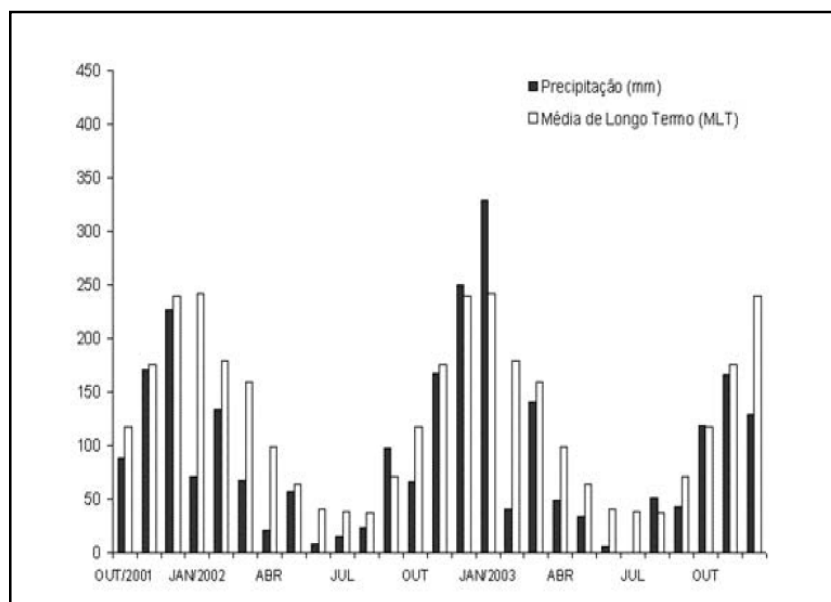


Figura 15: Precipitação média mensal na bacia do RPS de outubro 2001 a setembro 2003. As barras em tons de cinza escuro representam a precipitação acumulada no mês e em tons de cinza claro representam a média de longo termo. (Adaptado de INPE, 2005).

Foram realizados três transectes conforme apresentado na Figura 16. Os 1º e 3º transectes seguiram a mesma direção enquanto o 2º representou uma tentativa de verificar a dispersão lateral da pluma do RPS. É possível verificar que o 3º transecte foi mais longo que o 1º, atingindo uma distância de 26 km, contra apenas cerca de 14 km do primeiro.

Dada a diferença existente entre o 2º transecte e os outros dois, a discussão relativa à variação da concentração dos isótopos de rádio de meia-vida curta com a distância em relação à costa será realizada apenas com estes dois transectes.

As coordenadas dos pontos de amostragem nos três transectes aparecem nas Tabelas 4, 5 e 6, enquanto os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9.

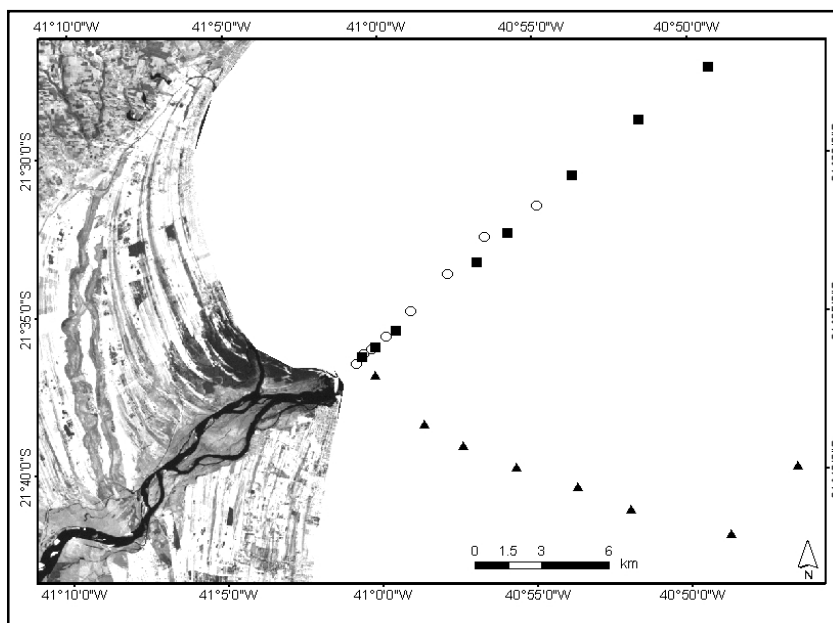


Figura 16: Imagem obtida de satélite com os três transectes realizados na 1ª amostragem.

Tabela 4: Dados geográficos do 1º transecte realizado no dia 07/08/2007.

Amostra	Distância* (km)	Latitude	Longitude	Amplitude de Marés
1	0,2	21°60'92" S	41°01'33" W	0,9
2	0,8	21°60'43" S	41°00'95" W	
3	1,4	21°60'15" S	41°00'48" W	
4	2,5	21°59'51" S	40°99'71" W	
5	4,4	21°58'21" S	40°98'38" W	
6	7,4	21°56'27" S	40°96'35" W	
7	10,4	21°54'33" S	40°94'36" W	
8	13,8	21°52'67" S	40°91'53" W	

* Distância em relação à foz do Rio Paraíba do Sul.

Tabela 5: Dados geográficos do 2º transecte realizado no dia 08/08/2007.

Amostra	Distância* (km)	Latitude	Longitude	Amplitude de Marés
9	1,1	21°66'53" S	40°77'59" W	1,0
10	4,9	21°70'06" S	40°81'20" W	
11	7,4	21°61'52" S	41°00'28" W	
12	10,5	21°64'11" S	40°97'71" W	
13	14,1	21°65'26" S	40°95'60" W	
14	17,3	21°66'46" S	40°92'76" W	
15	22,9	21°67'53" S	40°89'45" W	
16	25,2	21°68'72" S	40°86'61" W	

* Distância em relação à foz do Rio Paraíba do Sul.

Tabela 6: Dados geográficos do 3º transecte realizado no dia 09/08/2007.

Amostra	Distância* (km)	Latitude	Longitude	Amplitude de Marés
17	0,7	21°60'57" S	41°01'02" W	1,1
18	1,6	21°60'07" S	41°00'26" W	
19	3,1	21°59'21" S	40°99'16" W	
20	9,1	21°55'66" S	40°94'76" W	
21	11,5	21°54'13" S	40°93'10" W	
22	16,4	21°51'12" S	40°89'58" W	
23	21,4	21°48'24" S	40°85'95" W	
24	26,3	21°45'47" S	40°82'19" W	

* Distância em relação à foz do Rio Paraíba do Sul.

Tabela 7: Resultados obtidos do 1º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.

Amostra	Salinidade	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ba (nmol L^{-1})	^{223}Ra (Bq m^{-3})	^{224}Ra (Bq m^{-3})	^{226}Ra (Bq m^{-3})	^{228}Ra (Bq m^{-3})
1	8,5	206,55	269,48	0,30 \pm 14,80%	5,16 \pm 8,25%	1,12E-03 \pm 7,90%	2,54E-03 \pm 1,78%
2	18,9	142,45	203,93	0,47 \pm 10,65%	9,36 \pm 8,06%	1,37E-03 \pm 7,40%	3,33E-03 \pm 1,66%
3	17,8	142,45	196,65	0,32 \pm 11,73%	9,44 \pm 8,76%	8,57E-04 \pm 8,85%	3,11E-03 \pm 1,73%
4	26,6	71,23	131,10	0,40 \pm 9,24%	9,03 \pm 8,24%	8,15E-04 \pm 5,90%	3,35E-03 \pm 1,15%
5	32,5	28,49	94,68	0,23 \pm 11,07%	4,62 \pm 8,60%	7,41E-04 \pm 7,65%	2,54E-03 \pm 1,57%
6	33,4	19,59	80,12	0,37 \pm 8,51%	4,98 \pm 8,53%	8,69E-04 \pm 5,35%	3,32E-03 \pm 1,17%
7	34,6	<14,25	67,01	0,24 \pm 9,12%	5,36 \pm 9,11%	7,25E-04 \pm 6,06%	3,76E-03 \pm 1,09%
8	34,8	<14,25	64,09	0,24 \pm 9,14%	2,31 \pm 8,70%	1,04E-03 \pm 5,15%	3,33E-03 \pm 1,09%

Tabela 8: Resultados obtidos do 2º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.

Amostra	Salinidade	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ba (nmol L^{-1})	^{223}Ra (Bq m^{-3})	^{224}Ra (Bq m^{-3})	^{226}Ra (Bq m^{-3})	^{228}Ra (Bq m^{-3})
9	27,4	71,23	131,10	0,54 \pm 11,40%	13,64 \pm 8,88%	3,47E-04 \pm 13,05%	3,01E-03 \pm 8,42%
10	31,7	33,83	94,68	0,67 \pm 10,45%	12,43 \pm 8,73%	1,91E-03 \pm 11,56%	2,99E-03 \pm 7,11%
11	32,7	26,35	87,40	0,50 \pm 9,82%	9,90 \pm 9,26%	1,12E-03 \pm 7,65%	3,64E-03 \pm 7,53%
12	35,0	<14,25	72,83	0,20 \pm 12,90%	3,17 \pm 8,67%	9,65E-04 \pm 5,90%	4,35E-03 \pm 4,40%
13	35,5	<14,25	64,82	0,08 \pm 11,27%	1,84 \pm 8,60%	1,15E-03 \pm 5,14%	3,35E-03 \pm 4,42%
14	35,7	<14,25	62,64	0,19 \pm 11,28%	1,79 \pm 8,42%	1,06E-03 \pm 6,60%	3,77E-03 \pm 5,30%
15	35,7	<14,25	64,09	0,17 \pm 10,74%	1,47 \pm 10,92%	9,80E-04 \pm 5,68%	3,78E-03 \pm 4,60%
16	35,7	<14,25	60,45	0,17 \pm 11,93%	1,26 \pm 12,06%	1,11E-03 \pm 5,63%	3,23E-03 \pm 5,19%

Tabela 9: Resultados obtidos do 3º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.

Amostra	Salinidade	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ba (nmol L^{-1})	^{223}Ra (Bq m^{-3})	^{224}Ra (Bq m^{-3})	^{226}Ra (Bq m^{-3})	^{228}Ra (Bq m^{-3})
17	30,7	42,74	109,25	0,43 \pm 10,87%	9,80 \pm 11,70%	1,26E-03 \pm 6,84%	5,01E-03 \pm 1,48%
18	30,2	46,30	131,10	0,34 \pm 10,85%	10,26 \pm 9,08%	1,01E-03 \pm 7,89%	2,12E-03 \pm 1,58%
19	32,1	42,74	109,25	0,23 \pm 11,99%	10,91 \pm 12,77%	1,12E-03 \pm 7,38%	3,91E-03 \pm 1,50%
20	35,3	<14,25	80,12	0,24 \pm 9,55%	2,73 \pm 9,55%	1,39E-03 \pm 4,39%	3,40E-03 \pm 1,08%
21	36,0	<14,25	72,83	0,24 \pm 11,02%	2,27 \pm 8,69%	1,24E-03 \pm 4,83%	3,17E-03 \pm 1,11%
22	35,8	<14,25	64,82	0,20 \pm 9,93%	1,45 \pm 9,34%	1,60E-03 \pm 4,23%	3,18E-03 \pm 1,12%
23	36,0	<14,25	61,18	0,15 \pm 10,50%	1,47 \pm 10,87%	1,66E-03 \pm 4,10%	3,00E-03 \pm 1,13%
24	36,2	<14,25	59,72	0,13 \pm 12,48%	1,12 \pm 8,96%	1,77E-03 \pm 4,32%	2,83E-03 \pm 1,23%

O 1º transecte representa uma malha amostral mais apertada na região próxima à foz do Rio Paraíba do Sul (RPS), tendo alcançado uma distância relativamente curta em relação à costa. Conseqüentemente, a salinidade referente ao último ponto de amostragem não correspondia ao valor esperado para águas mais oceânicas, cerca de 36, como verificado no último ponto de amostragem do 3º transecte.

O primeiro ponto de amostragem do 1º transecte encontrava-se ainda na desembocadura do rio tendo apresentado uma baixa salinidade, conseqüentemente, nem todo rádio fora desadsorvido e a concentração encontrada para todos os quatro isótopos foi inferior à observada no ponto seguinte.

A região do norte fluminense é conhecida pela presença de monazita em suas praias havendo, inclusive, uma usina de extração de monazita no município de São Francisco de Itabapoana. Desta forma, as concentrações de ^{228}Ra observadas são superiores às de ^{226}Ra , ao contrário do observado por Reid et al. (1979) na região do Golfo do México. Por outro lado, os valores aqui obtidos são semelhantes aos encontrados na região de Ubatuba e da Baía da Ilha Grande (Godoy et al., 2006; Moore et al., 2008; Burnett et al., 2008).

A presença das águas do RPS dá origem a concentrações elevadas de bário quando comparadas com águas oceânicas da mesma região, conforme resultados obtidos na Bacia de Campos por Veguería et al. (2002), que estiveram na faixa de 44 a 66 nmol L⁻¹. Mesmo aparentando haver alcançado um valor de linha de base (Figura 17), a concentração de bário nos pontos mais afastados em relação à costa são superiores a 45 nmol L⁻¹, valor este esperado para águas oceânicas (Veguería et al., 2002). Por outro lado, a salinidade de 36 para os pontos mais afastados da costa indica uma água de origem predominantemente oceânica.

Como as amostras de água do mar foram diluídas 1:10, o limite de detecção alcançado para silício não foi suficiente para a determinação da concentração deste elemento para as amostras mais distantes. Para a campanha seguinte, as amostras foram analisadas sem esta diluição.

Na Tabela 10 são apresentados os coeficientes de correlação de Pearson envolvendo a distância dos pontos de coleta em relação à foz do RPS e os parâmetros determinados.

Tabela 10: Coeficientes de correlação da 1ª amostragem.

		Si	Ba	Sal.	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	Distância
Si	Correlação Pearson	1	.992(**)	-.997(**)	-.162	-.004	-.666(*)
	Sig. (bi-caudal)	-	.000	.000	.616	.989	.018
	N	12	12	12	12	12	12
Ba	Correlação Pearson	.992(**)	1	-.989(**)	-.264	-.178	-.693(**)
	Sig. (bi-caudal)	.000	-	.000	.213	.404	.000
	N	12	24	24	24	24	24
Sal.	Correlação Pearson	-.997(**)	-.989(**)	1	.254	.190	.648(**)
	Sig. (bi-caudal)	.000	.000	-	.231	.374	.001
	N	12	24	24	24	24	24
²²⁸ Ra	Correlação Pearson	-.162	-.264	.254	1	.012	-.006
	Sig. (bi-caudal)	.616	.213	.231	-	.954	.978
	N	12	24	24	24	24	24
²²⁶ Ra	Correlação Pearson	-.004	-.178	.190	.012	1	.424(*)
	Sig. (bi-caudal)	.989	.404	.374	.954	-	.039
	N	12	24	24	24	24	24
Distância	Correlação Pearson	-.666(*)	-.693(**)	.648(**)	-.006	.424(*)	1
	Sig. (bi-caudal)	.018	.000	.001	.978	.039	-
	N	12	24	24	24	24	24

** A correlação é significativa a 0.01 níveis (bi-caudal).

* A correlação é significativa a 0.05 níveis (bi-caudal).

Pode-se notar uma forte correlação entre salinidade, bário e silício. A correlação entre estes três indicadores de aporte continental é mostrada nas Figuras 17 e 18.

Por outro lado, ²²⁸Ra e ²²⁶Ra não apresentam uma clara correlação com estes parâmetros e nem mesmo entre si, talvez devido à baixa variação da concentração destes com a distância, verificada nesta 1ª campanha de amostragem, conforme a Figura 19.

No entanto, ²²³Ra e ²²⁴Ra seguem uma variação exponencial com a distância conforme o mostrado na Figura 20, na qual estão incluídos os resultados dos 1º e 3º transectes. A partir da inclinação, é possível obter-se o coeficiente de difusão (K_h), a partir do cálculo citado no capítulo 3, tendo sido obtido $15,1 \text{ km}^2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2=0,907$) para ²²⁴Ra e $13,9 \text{ km}^2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2=0,611$) para ²²³Ra.

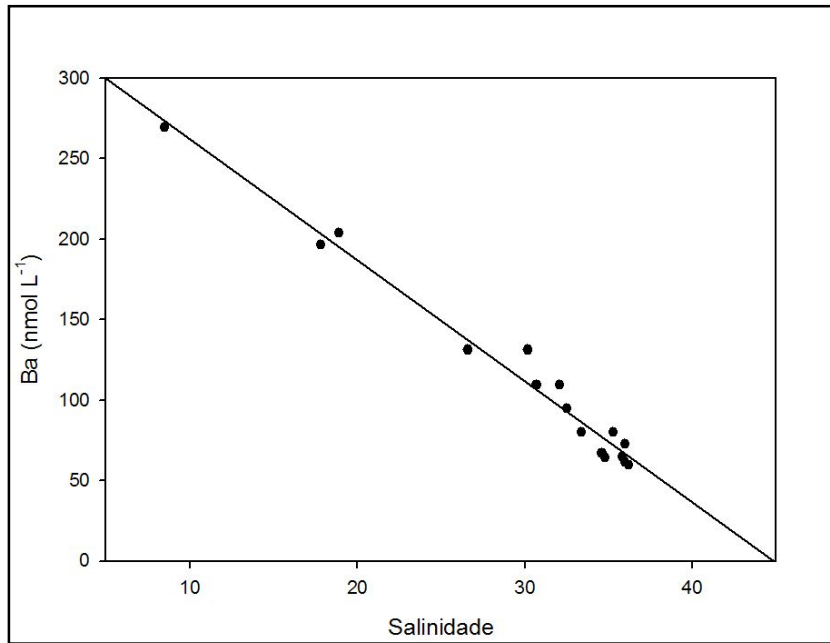


Figura 17: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Ba da 1^a amostragem.

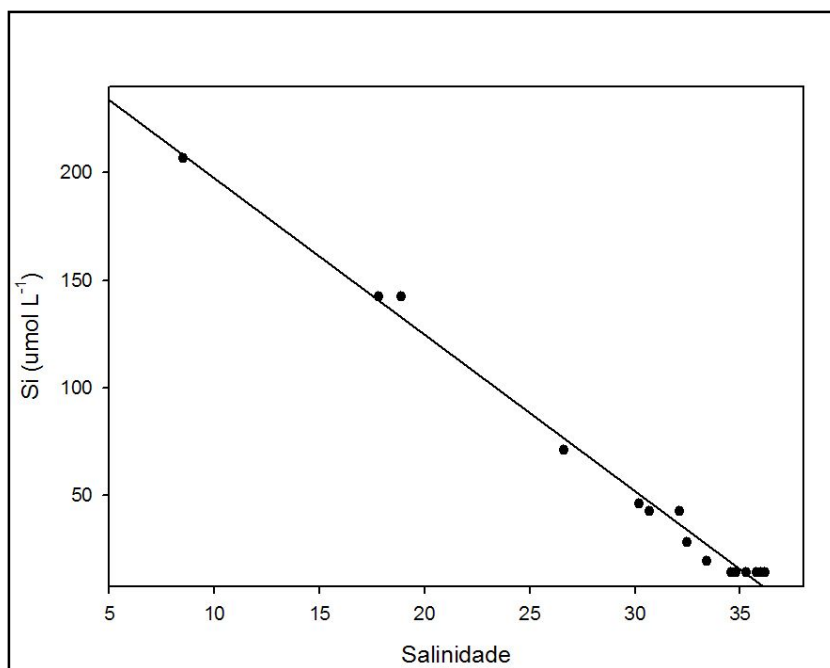


Figura 18: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Si da 1^a amostragem.

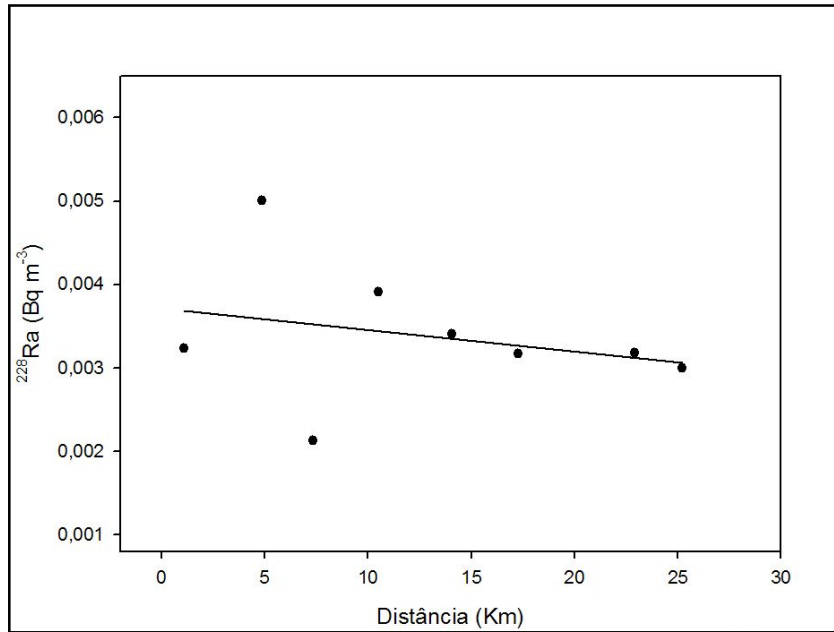


Figura 19: Resultados obtidos de concentração (atividade) do isótopo ^{228}Ra em relação à distância na 1ª amostragem.

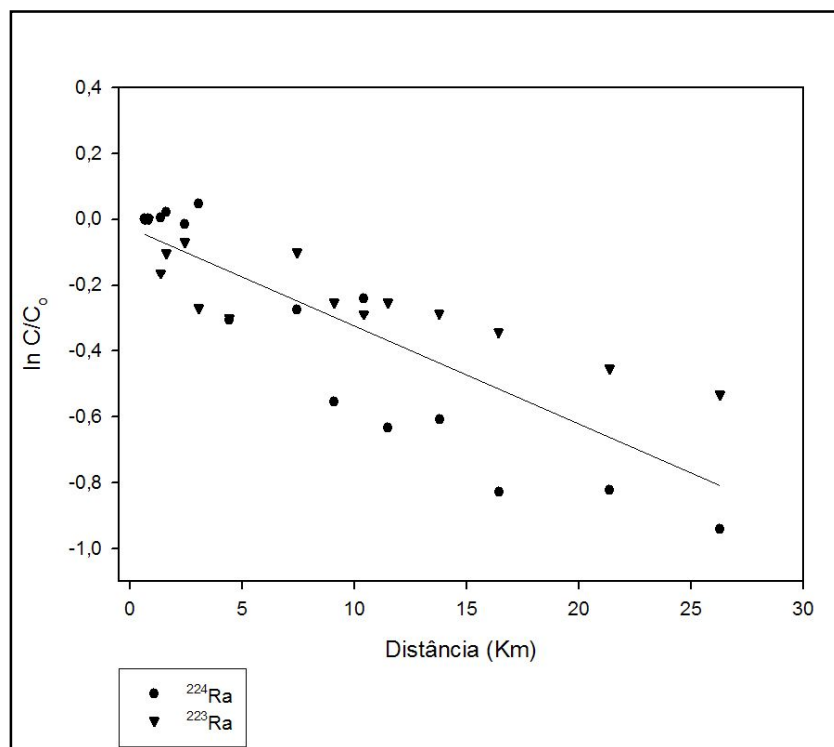


Figura 20: Gráfico do logaritmo das concentrações dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra em relação à distância da 1ª amostragem.

6.2.1.1.**Cálculo da Idade Aparente da Razão de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$** Tabela 11: Dados da idade da razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ na 1ª amostragem.

Amostra	$^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$	Idade Aparente (dias)	Distância (km)
1	-	-	-
2	20,01	0,00	0,8
3	29,41	0,00	1,4
4	22,58	2,05	2,5
5	19,76	3,10	4,4
6	13,40	6,12	7,4
7	22,19	2,19	10,4
8	9,56	8,74	13,8
9	25,11	0,00	1,1
10	18,58	2,34	4,9
11	19,98	1,78	7,4
12	15,82	3,59	10,5
13	24,31	0,25	14,1
14	9,58	7,49	17,3
15	8,58	8,35	22,9
16	7,49	9,41	25,2
17	22,77	0,00	0,7
18	30,17	0,00	1,6
19	47,13	0,00	3,1
20	11,32	7,63	9,1
21	9,43	9,05	11,5
22	7,42	10,91	16,4
23	9,72	8,81	21,4
24	8,83	9,56	26,3

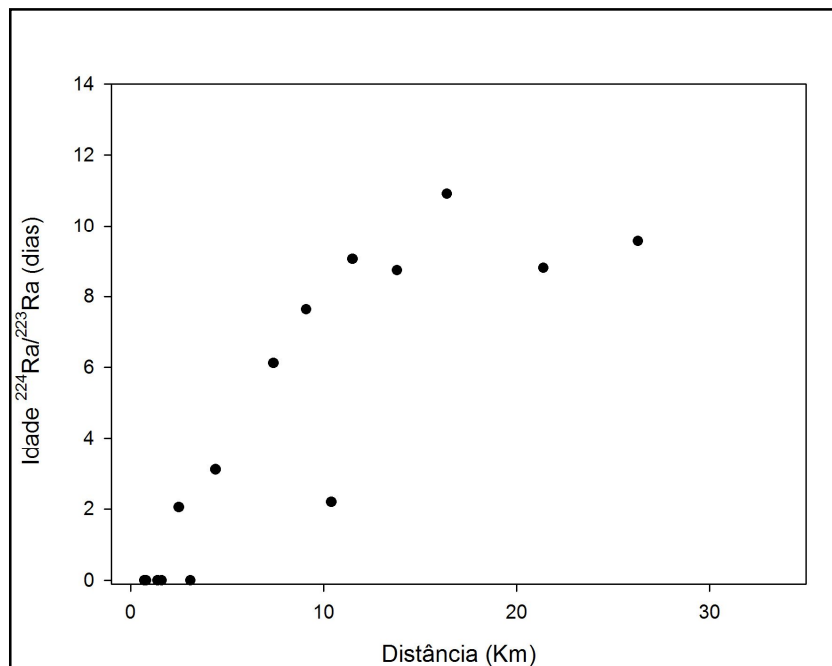


Figura 21: Gráfico da idade de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em dias em relação à distância.

Conforme o gráfico obtido a partir dos dados da idade da razão de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em relação à distância da costa, pode-se observar que a água proveniente da foz do Rio Paraíba do Sul leva cerca de 9 dias para alcançar uma distância de 26 km, distância esta utilizada no 3º transecte da 1ª amostragem.

6.2.2. 2ª Amostragem – Março/2008

A 2ª campanha de amostragem na foz do Rio Paraíba do Sul (RPS) foi realizada nos dias 4, 5 e 6 de março de 2008, na estação de verão, quando o rio apresenta elevada vazão de descarga de água para o oceano.

Também nesta campanha, foram realizados três transectes. Os 1º e 2º transectes seguiram a mesma direção dos 1º e 3º transectes da campanha anterior, enquanto no 3º procurou-se acompanhar a campanha de amostragem do projeto Habitat/Petrobrás que se realizava concomitantemente.

É possível verificar que os transectes desta segunda campanha foram mais longos, atingindo uma distância máxima de 36 km em relação à costa.

Dada a diferença existente entre o 3º transecte e os outros dois, a discussão relativa às variações das concentrações dos isótopos de rádio de meia-vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra), com a distância em relação à costa, será realizada apenas com estes dois transectes.

As coordenadas dos pontos de amostragem nos três transectes aparecem nas Tabelas 12, 13 e 14, enquanto os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 15, 16 e 17. Maiores diferenças foram verificadas para silício se comparados os valores obtidos nesta campanha com os da campanha anterior.

Tabela 12: Dados geográficos do 1º transecte realizado no dia 04/03/2008.

Amostra	Distância* (km)	Latitude	Longitude	Amplitude de Marés
1	0,0	29°20'00" S	76°08'21" W	
2	0,6	29°25'68" S	76°07'95" W	
3	1,2	29°32'03" S	76°08'41" W	
4	3,2	29°46'52" S	76°09'62" W	
5	8,2	29°85'76" S	76°12'47" W	1,0
6	13,2	30°29'00" S	76°14'76" W	
7	18,2	30°76'81" S	76°16'17" W	
8	25,2	31°39'75" S	76°18'99" W	
9	32,2	32°01'70" S	76°22'20" W	

* Distância em relação à foz do Rio Paraíba do Sul.

Tabela 13: Dados geográficos do 2º transecte realizado no dia 05/03/2008.

Amostra	Distância* (km)	Latitude	Longitude	Amplitude de Marés
10	0,0	29°19'65" S	76°08'23" W	
11	0,6	29°31'87" S	76°08'38" W	
12	1,6	29°26'41" S	76°08'03" W	
13	3,6	29°90'54" S	76°09'18" W	
14	8,6	29°94'55" S	76°11'57" W	1,1
15	13,6	30°39'18" S	76°13'80" W	
16	18,6	30°86'13" S	76°15'54" W	
17	25,6	31°54'43" S	76°17'02" W	
18	32,6	32°21'34" S	76°19'08" W	

* Distância em relação à foz do Rio Paraíba do Sul.

Tabela 14: Dados geográficos do 3º transecte realizado no dia 06/03/2008.

Amostra	Distância* (km)	Latitude	Longitude	Amplitude de Marés
19	0,0	29°19'97" S	76°08'26" W	
20	0,6	29°26'65" S	76°08'44" W	
21	1,6	29°37'10" S	76°08'58" W	
22	3,6	29°56'80" S	76°08'83" W	
23	8,6	30°06'64" S	76°09'65" W	1,2
24	13,6	30°55'77" S	76°10'64" W	
25	18,6	31°04'64" S	76°11'63" W	
26	25,6	31°73'45" S	76°12'97" W	
27	32,6	32°42'44" S	76°14'18" W	

* Distância em relação à foz do Rio Paraíba do Sul.

Tabela 15: Resultados obtidos do 1º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.

Amostra	Salinidade	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ba (nmol L^{-1})	^{223}Ra (Bq m^{-3})	^{224}Ra (Bq m^{-3})	^{226}Ra (Bq m^{-3})	^{228}Ra (Bq m^{-3})
1	0,1	278,12	212,67	0,11 \pm 11,16%	3,55 \pm 8,35%	8,97E-04 \pm 8,07%	2,82E-03 \pm 1,65%
2	13,9	157,47	184,66	0,24 \pm 12,40%	7,45 \pm 9,15%	1,86E-03 \pm 5,95%	2,71E-03 \pm 1,55%
3	15,9	148,84	171,85	0,17 \pm 11,21%	5,30 \pm 7,42%	1,26E-03 \pm 6,95%	2,50E-03 \pm 1,65%
4	10,6	172,95	198,68	0,22 \pm 8,06%	4,90 \pm 7,68%	1,30E-03 \pm 4,49%	2,55E-03 \pm 1,10%
5	18,4	126,12	157,68	0,19 \pm 9,91%	4,69 \pm 7,60%	1,42E-03 \pm 4,45%	3,11E-03 \pm 1,04%
6	22,3	47,42	46,64	0,18 \pm 12,50%	3,29 \pm 8,72%	1,54E-03 \pm 4,20%	1,27E-03 \pm 1,21%
7	34,4	43,76	39,76	0,14 \pm 11,02%	1,86 \pm 7,07%	1,74E-03 \pm 4,22%	7,47E-04 \pm 1,30%
8	34,2	43,05	39,97	0,12 \pm 11,17%	1,72 \pm 7,30%	1,53E-03 \pm 4,36%	9,57E-04 \pm 1,32%
9	34,9	42,35	37,17	0,07 \pm 13,13%	1,10 \pm 8,64%	1,27E-03 \pm 4,60%	1,12E-03 \pm 1,31%

Tabela 16: Resultados obtidos do 2º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.

Amostra	Salinidade	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ba (nmol L^{-1})	^{223}Ra (Bq m^{-3})	^{224}Ra (Bq m^{-3})	^{226}Ra (Bq m^{-3})	^{228}Ra (Bq m^{-3})
10	0,1	264,38	221,61	0,18 \pm 12,98%	3,41 \pm 7,82%	1,53E-03 \pm 6,20%	2,58E-03 \pm 1,56%
11	22,6	111,51	128,42	0,29 \pm 9,70%	7,61 \pm 7,79%	1,93E-03 \pm 5,56%	2,21E-03 \pm 1,51%
12	1,0	232,87	237,55	0,25 \pm 9,59%	6,24 \pm 9,18%	1,97E-03 \pm 5,95%	3,63E-03 \pm 1,45%
13	6,5	196,12	205,80	0,15 \pm 11,23%	3,58 \pm 7,66%	1,03E-03 \pm 4,99%	2,67E-03 \pm 1,13%
14	13,4	151,05	180,58	0,22 \pm 11,82%	5,38 \pm 8,74%	1,29E-03 \pm 4,56%	2,85E-03 \pm 1,07%
15	34,4	47,52	45,04	0,21 \pm 9,40%	3,21 \pm 8,66%	1,79E-03 \pm 4,29%	1,58E-03 \pm 1,22%
16	33,9	44,96	42,39	0,18 \pm 9,98%	2,10 \pm 7,88%	1,57E-03 \pm 4,27%	1,10E-03 \pm 1,25%
17	34,4	42,77	38,71	0,15 \pm 11,32%	2,03 \pm 9,22%	1,69E-03 \pm 4,50%	1,12E-03 \pm 1,35%
18	34,7	42,37	40,75	0,10 \pm 9,62%	1,34 \pm 9,35%	1,45E-03 \pm 4,51%	9,60E-04 \pm 1,32%

Tabela 17: Resultados obtidos do 3º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.

Amostra	Salinidade	Si ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ba (nmol L^{-1})	^{223}Ra (Bq m^{-3})	^{224}Ra (Bq m^{-3})	^{226}Ra (Bq m^{-3})	^{228}Ra (Bq m^{-3})
19	0,1	338,71	241,37	0,22 \pm 13,13%	5,59 \pm 7,85%	1,79E-03 \pm 5,80%	2,90E-03 \pm 1,45%
20	18,4	133,81	180,11	0,42 \pm 10,05%	9,42 \pm 8,34%	2,14E-03 \pm 4,45%	4,13E-03 \pm 1,28%
21	3,2	213,82	260,78	0,17 \pm 13,58%	5,49 \pm 8,61%	1,55E-03 \pm 6,42%	3,88E-03 \pm 1,43%
22	2,6	218,87	266,67	0,16 \pm 12,08%	4,99 \pm 9,77%	1,29E-03 \pm 4,47%	2,81E-03 \pm 1,09%
23	12,3	166,61	206,82	0,19 \pm 9,28%	5,29 \pm 10,43%	1,37E-03 \pm 4,43%	3,35E-03 \pm 1,01%
24	33,3	49,35	51,48	0,16 \pm 9,25%	2,32 \pm 9,64%	1,62E-03 \pm 4,51%	1,33E-03 \pm 1,28%
25	34,6	42,79	41,03	0,09 \pm 14,71%	1,11 \pm 8,90%	1,55E-03 \pm 4,55%	1,29E-03 \pm 1,29%
26	34,8	43,20	46,59	0,08 \pm 11,84%	1,66 \pm 8,12%	1,67E-03 \pm 4,16%	1,31E-03 \pm 1,23%
27	35,4	41,93	40,98	0,09 \pm 10,31%	0,98 \pm 7,73%	1,55E-03 \pm 4,97%	9,03E-04 \pm 1,40%

A Tabela 18 apresenta os coeficientes de correlação envolvendo a distância dos pontos de coleta em relação à foz do RPS e os parâmetros determinados.

Tabela 18: Coeficientes de correlação da 2ª amostragem.

		Si	Ba	Sal.	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	Distância
Si	Correlação Pearson	1	.928(**)	-.962(**)	.779(**)	-.182	-.799(**)
	Sig. (bi-caudal)	-	.000	.000	.000	.363	.000
	N	27	27	27	27	27	27
Ba	Correlação Pearson	.928(**)	1	-.964(**)	.910(**)	-.157	-.851(**)
	Sig. (bi-caudal)	.000	-	.000	.000	.436	.000
	N	27	27	27	27	27	27
Sal.	Correlação Pearson	-.962(**)	.964(**)	1	-.834(**)	.223	.847(**)
	Sig. (bi-caudal)	.000	.000	-	.000	.263	.000
	N	27	27	27	27	27	27
²²⁸ Ra	Correlação Pearson	.779(**)	.910(**)	-.834(**)	1	.036	-.826(**)
	Sig. (bi-caudal)	.000	.000	.000	-	.859	.000
	N	27	27	27	27	27	27
²²⁶ Ra	Correlação Pearson	-.182	-.157	.223	.036	1	-.032
	Sig. (bi-caudal)	.363	.436	.263	.859	-	.874
	N	27	27	27	27	27	27
Distância	Correlação Pearson	-.799(**)	-.851(**)	.847(**)	-.826(**)	-.032	1
	Sig. (bi-caudal)	.000	.000	.000	.000	.874	-
	N	27	27	27	27	27	27

** A correlação é significativa a 0.01 níveis (bi-caudal).

Maiores coeficientes de correlação foram obtidos nesta campanha de coleta de estação chuvosa quando comparados com a campanha anterior na estação de seca (Tabela 10).

Em particular, são observadas correlações mais significativas com a distância, envolvendo, inclusive, o ²²⁸Ra, isótopo de rádio de meia-vida longa, conforme descrito por Moore (1969). A correlação negativa de ²²⁸Ra com a distância, demonstra ser a difusão um importante mecanismo de dispersão de elementos conservativos oriundos do Rio Paraíba do Sul, evidenciada também na Figura 22. A Figura 23 demonstra a correlação entre o ²²⁸Ra e o seu homólogo bário.

Pode-se notar que apenas para ²²⁶Ra não são observadas correlações significativas, nem mesmo entre ²²⁶Ra e ²²⁸Ra.

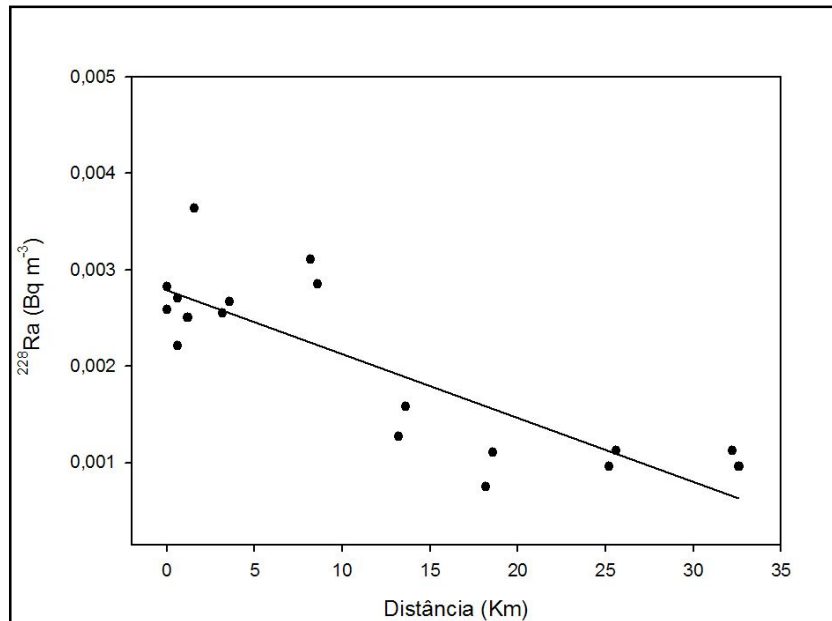


Figura 22: Resultados obtidos de concentração (atividade) do isótopo ^{228}Ra em relação à distância na 2ª amostragem.

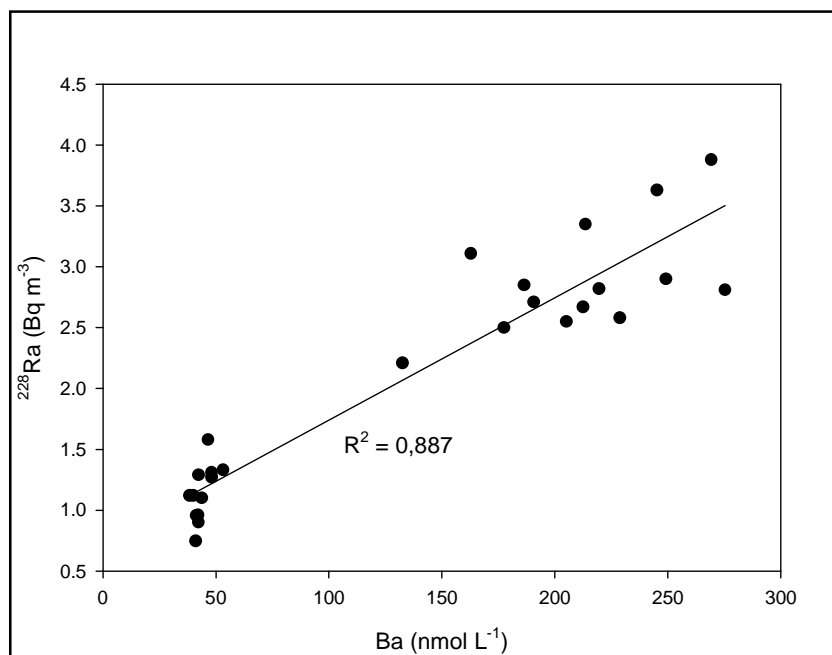


Figura 23: Resultados obtidos de Ba e ^{228}Ra da 2ª amostragem.

Assim sendo, com base nos dados dos dois primeiros transectes, construiu-se o gráfico de $\ln ^{223}\text{Ra}$ e $\ln ^{224}\text{Ra}$ com a distância em relação à costa (Figura 24). Do mesmo modo que o verificado na primeira campanha de amostragem, foi obtida uma relação exponencial que permite o cálculo do coeficiente de difusão (K_n). Os valores calculados foram de $59,1 \text{ km}^2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2=0,935$) para ^{223}Ra e de $59,5 \text{ km}^2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2=0,938$) para ^{224}Ra .

Uma vez que a coleta do mês de março representa uma situação de alta vazão do Rio Paraíba do Sul contra a situação de baixa vazão do mês de agosto, verifica-se um aumento substancial do coeficiente de difusão em relação à amostragem anterior.

As correlações entre salinidade, bário e silício se mantiveram nesta segunda amostragem, conforme Figuras 25 e 26, demonstrando ser o Rio Paraíba do Sul, a fonte principal destes dois elementos.

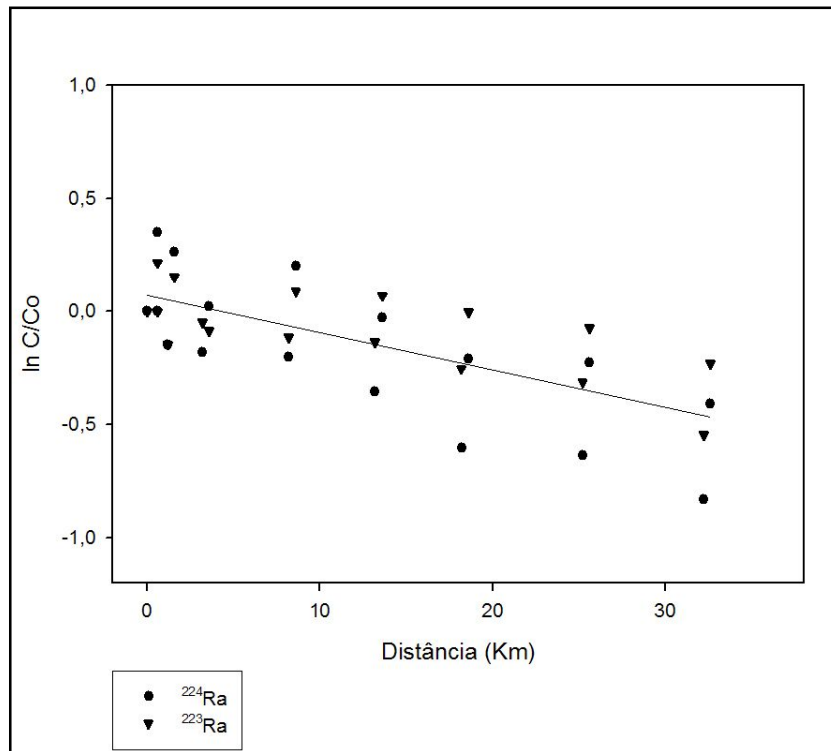


Figura 24: Gráfico do logaritmo das concentrações dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra em relação à distância da 2ª amostragem.

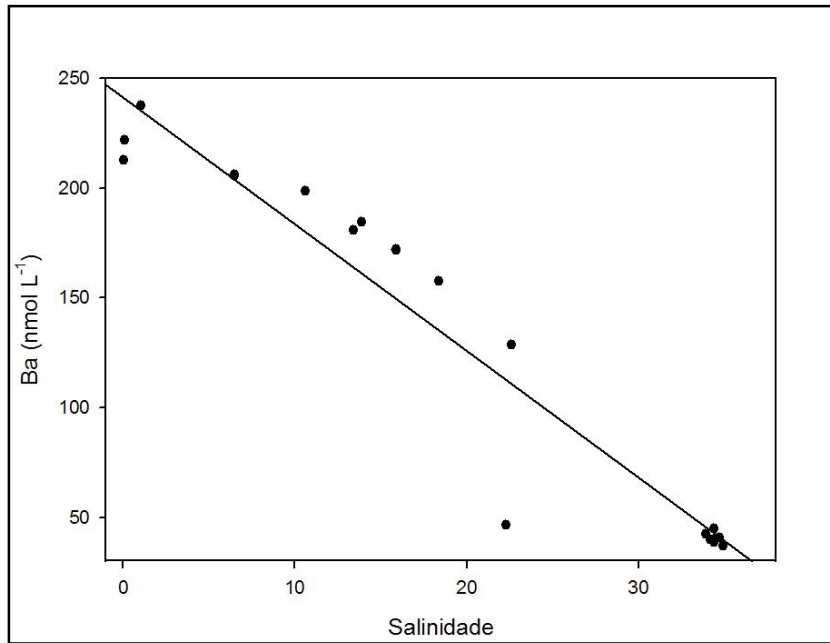


Figura 25: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Ba da 2^a amostragem.

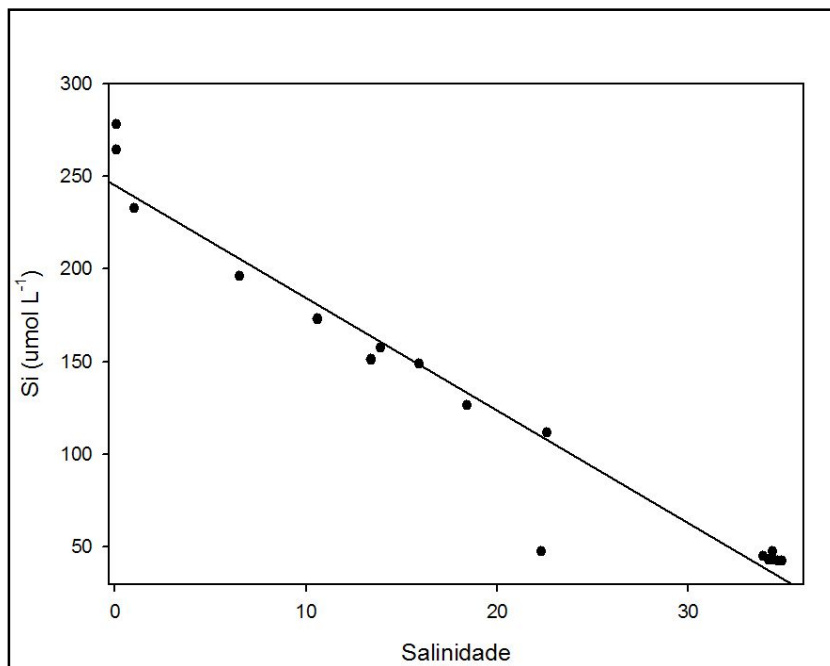


Figura 26: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Si da 2^a amostragem.

6.2.2.1.**Cálculo da Idade Aparente da Razão de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$** Tabela 19: Dados da idade da razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ na 2ª amostragem.

Amostra	$^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$	Idade Aparente (dias)	Distância (km)
1	-	-	-
2	30,74	0,00	0,6
3	30,53	0,05	1,2
4	22,57	2,40	3,2
5	25,15	1,56	8,2
6	18,54	3,93	13,2
7	13,71	6,28	18,2
8	14,59	5,79	25,2
9	15,94	5,11	32,2
10	19,18	0,00	0,0
11	26,08	0,00	0,6
12	24,65	0,44	1,6
13	24,57	0,47	3,6
14	24,65	0,44	8,6
15	15,34	4,13	13,6
16	11,88	6,12	18,6
17	13,49	5,13	25,6
18	12,75	5,57	32,6
19	25,44	0,00	0,0
20	22,48	0,00	0,6
21	33,01	0,00	1,6
22	31,58	0,34	3,6
23	28,50	1,14	8,6
24	14,87	6,20	13,6
25	12,08	7,82	18,6
26	20,66	3,65	25,6
27	11,16	8,44	32,6

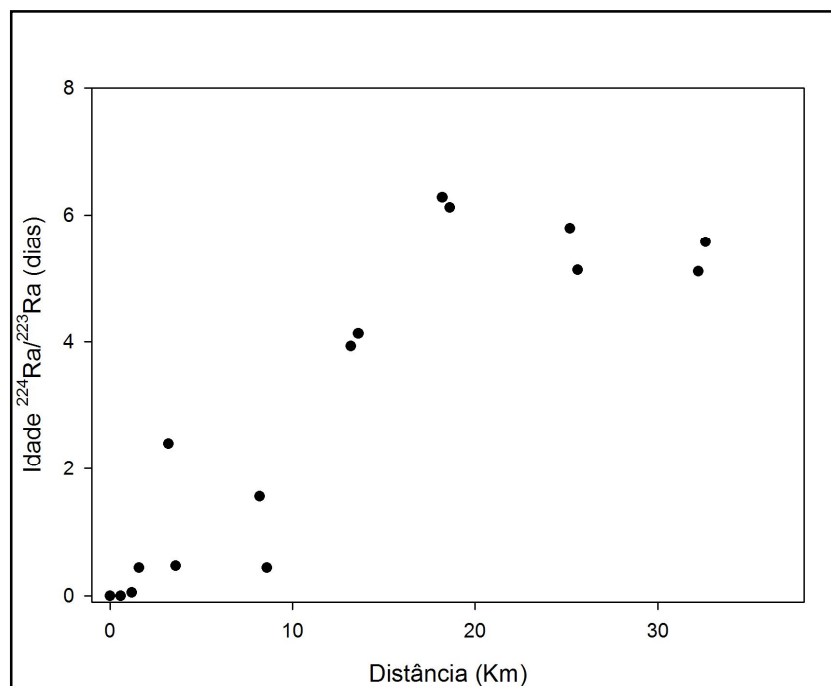


Figura 27: Gráfico da idade de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em dias em relação à distância.

Conforme o gráfico obtido a partir dos dados da idade da razão de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em relação à distância da costa, pode-se observar que a água proveniente da foz do Rio Paraíba do Sul leva cerca de 6 dias para alcançar a distância de 32 km estudada na 2ª campanha.

6.2.3.

Comparação entre estação seca (agosto/2007) e estação chuvosa (março/2008)

Ao compararmos os resultados obtidos em ambas as campanhas, verifica-se que o parâmetro que apresentou maiores diferenças foi o silício. Por outro lado, verifica-se uma maior correlação entre os parâmetros experimentais, com exceção do ^{226}Ra , com a distância em relação à foz do RPS (Tabelas 10 e 18).

Esta maior correlação, talvez causada pelo maior aporte de águas do RPS, permitiu verificar a relação linear entre a distância e a concentração de ^{228}Ra , isótopo de meia-vida longa, como descrito na literatura (Godoy et al., 2006).

Como foi verificada em ambas as amostragens, uma elevada correlação entre bário, silício e salinidade, construiu-se os gráficos de bário vs salinidade e silício vs salinidade, envolvendo todos os resultados (Figuras 28 e 29).

O maior aporte de águas do RPS na estação chuvosa proporciona uma dispersão mais rápida de poluentes conservativos, verificada pelo aumento num fator de 3 no coeficiente de dispersão, conforme mostrado anteriormente. Este maior aporte de água do RPS permitiu um melhor ajuste no cálculo do coeficiente de difusão no período chuvoso (março/2008) quando comparado com o período seco (agosto/2007).

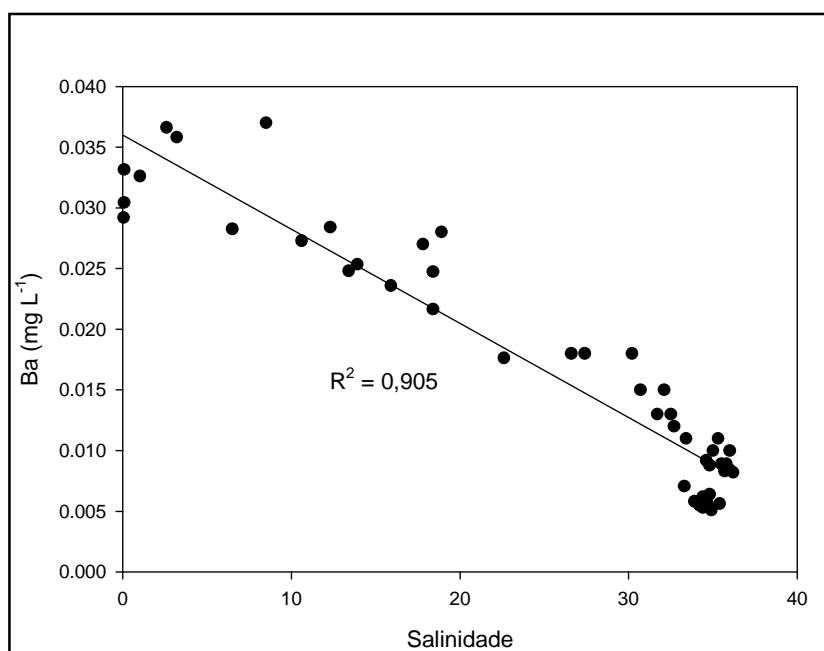


Figura 28: Resultados obtidos de Ba e salinidade para os transectes das duas amostragens.

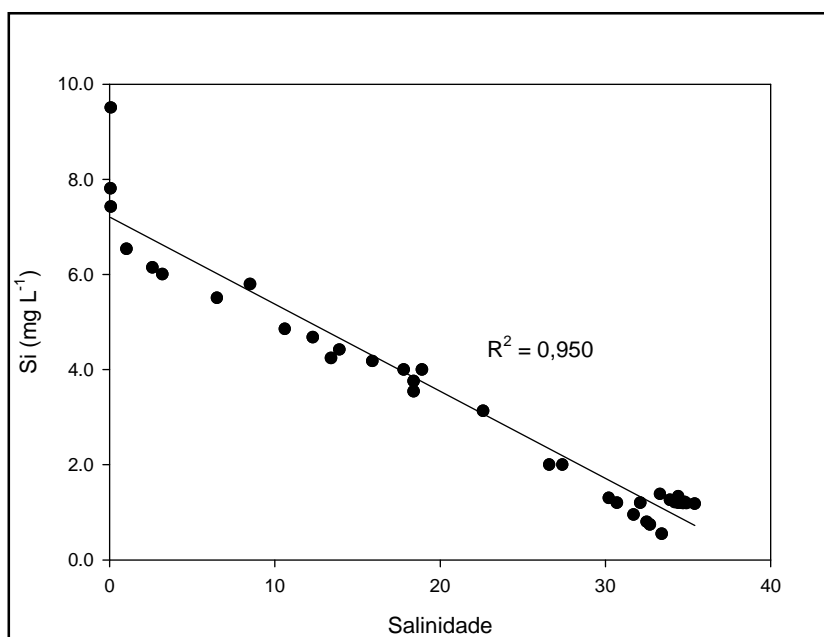


Figura 29: Resultados obtidos de Si e salinidade para os transectes das duas amostragens.

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos das duas campanhas de amostragem realizadas em diferentes estações do ano, a primeira no inverno, com estação seca e baixa vazão de água do Rio Paraíba do Sul para o oceano, e a segunda na estação do verão, com estação chuvosa e elevada vazão de água, foi possível concluir que os multitraçadores empregados no estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul: salinidade, Si, Ba e isótopos de rádio (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra), apresentaram resultados satisfatórios quanto à sua utilização para delimitar o alcance da pluma, assim como para o estudo de mistura de águas no estuário. Foi notada uma forte correlação entre os traçadores empregados entre si e com a distância em relação à foz do rio.

De acordo com os resultados obtidos, pôde-se concluir que os isótopos de rádio são traçadores mais eficientes que os demais, podendo ser identificados à distâncias maiores que os outros traçadores.

Além disso, pelos resultados obtidos dos isótopos de rádio de tempo de meia-vida curtos (^{223}Ra e ^{224}Ra), conclui-se que a pluma do Rio Paraíba do Sul vai além dos 35 km.

Baseado na variação da razão $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ foi possível calcular que o tempo necessário para as águas oriundas do Rio Paraíba do Sul atingirem a distância de 26 km em relação à costa, estudada na primeira amostragem, com estação seca, é de cerca de 9 dias. Diferentemente do segundo caso, em que a distância estudada de 32 km, com estação chuvosa, as águas do Rio Paraíba do Sul levaram cerca de 6 dias para alcançar esta distância.

Como forma de validar os resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se a realização de trabalhos com imagens de satélite e temperatura da água superficial (SST) e também, através de estudo da variação da concentração de metais presentes no sedimento de fundo com a distância em relação à foz do Rio Paraíba do Sul.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT (2002). Associação Brasileira de Normas Técnicas; **NBR 6023**.

AGEVAP (2007). Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. **Diagnóstico dos Recursos Hídricos da Bacia do Paraíba do Sul**. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br>>. Acesso em: 19 dezembro 2007.

ARAÚJO, Andressa Arruda de. (2005). **Determinação Radioquímica de ^{210}Pb e ^{226}Ra em Borrás e Incrustações de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco.

BURNETT, William C. et al. (2008). **Radon and Radium Isotopes as Tracers of Submarine Groundwater Discharge e Results from the Ubatuba, Brazil SGD Assessment Intercomparison**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 76, p. 501-511.

BUTTS, Jolynn et al. (1988). **A Simplified Method for ^{226}Ra Determinations in Natural Waters**. Marine Chemistry, v. 25, issue 4, p. 349-357.

COCHRAN, J. Kirk et al. (2006). **Natural Radionuclides as Tracers of Coastal Biogeochemical Processes**. Journal of Geochemical Exploration, v. 88, p. 376-379.

DHN. Diretoria de Hidrografia e Navegação / Marinha do Brasil. Disponível em: <<http://www.mar.mil.br>>. Acesso em: 10 julho 2008.

DIMOVA, N. et al. (2008). **Uncertainties in the Preparation of ^{224}Ra Mn Fiber Standards**. Marine Chemistry, v. 109, p. 220-225.

DULAIOVA, Henrieta; BURNETT, William C. (2008). **Evaluation of the Flushing Rates of Apalachicola Bay, Florida via Natural Geochemical Tracers**. Marine Chemistry, v. 109, p. 395-408.

FEEMA (2007). Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. **Rio Paraíba do Sul**. Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br>>. Acesso em: 10 dezembro 2007.

GARCIA-SOLSONA, E. et al. (2008). Uncertainties Associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra Measurements in Water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Marine Chemistry*, v. 109, p. 198-219.

GIFFIN, Charles et al. (1963). **Delayed Coincidence Counter for the Assay of Actinon and Thoron**. *Journal of Geophysical Research*, v. 68, nº 6, p. 1749-1757.

GODOY, José Marcus de Oliveira et al. (1994). **Development of a Sequential Method for the Determination of ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in Environmental Samples**. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 182, nº 1, p. 165-169.

GODOY, José Marcus de Oliveira; GODOY, Maria Luiza. (2006). **Natural Radioactivity in Brazilian Groundwater**. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 85, p. 71-83.

GODOY, José Marcus de Oliveira et al. (2006). **^{228}Ra and ^{226}Ra in Coastal Seawater Samples from the Ubatuba Region – Brazilian Southeastern Coastal Region**. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 17, nº 4, p. 730-736.

GRUBEN, Anna et al. (2002). **A Bacia do Rio Paraíba do Sul: relatórios preliminares 2001. Projeto Marca D'Água**. Disponível em: <<http://www.marcadagua.org.br/bacia13.htm>>. Acesso em: 18 março 2008.

IAEA (1999). International Atomic Energy Agency. **Inventory of Radioactive Waste Disposals at Sea**. Technical Document Series 1105, Vienna, 121p.

IAEA (1985). International Atomic Energy Agency. **Behaviour of Radionuclides Released into Coastal Waters**. Technical Document Series 329, Vienna, 183p.

JOSEPH et al. (1971). **Sources of Radioactivity and their Characteristics**. In: Committee on Oceanography National Research Council, *Radioactivity in the Marine Environment*, chapter 2, National Academy of Sciences, Washington.

KREST, James M. et al. (1999). **^{226}Ra and ^{228}Ra in the Mixing Zones of the Mississippi and Atchafalaya Rivers: indicators of groundwater input.** Marine Chemistry, v. 64, p. 129-152.

LAURIA, Dejanira da Costa. (1999). **Transporte de Radionuclídeos Naturais e Elementos das Terras Raras Leves no Sistema Lagunar de Buena, RJ.** 133 p. Tese de Doutorado-Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

LEE, Jae Seong et al. (2005). **Radium Isotopes in the Ulsan Bay.** Journal of Environmental Radioactivity, v. 82, p. 129-141.

LEVY, David M.; MOORE, Willard S. (1985). **^{224}Ra in Continental Shelf Waters.** Earth and Planetary Science Letters, v. 73, p. 226-230.

LI, Yuan-Hui et al. (1977). **The Flux of ^{226}Ra from Estuarine and Continental Shelf Sediments.** Earth and Planetary Science Letters, v. 37, p. 237-241.

MARENGO, José A.; ALVES, Lincoln M. (2005). **Tendências Hidrológicas da Bacia do Rio Paraíba do Sul.** CPTEC/INPE, São Paulo.

MOORE, Willard S. (1969). **Oceanic Concentrations of $^{228}\text{Radium}$.** Earth and Planetary Science Letters, v. 6, p. 437-446.

MOORE, Willard S. (1976). **Sampling ^{228}Ra in the Deep Ocean.** Deep-Sea Research, v. 23, p. 647-651.

MOORE, Willard S. (1980). **Radium Isotopes in Sub-Arctic Waters.** Earth and Planetary Science Letters, v. 49, p. 329-340.

MOORE, Willard S. (1981). **The Thorium Isotope Content of Ocean Water.** Earth and Planetary Science Letters, v. 53, issue 3, p. 419-426.

MOORE, Willard S. (1984). **Radium Isotope Measurements Using Germanium Detectors.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 223, p. 407-411.

MOORE, Willard S. (1996). **Large Groundwater Inputs to Coastal Waters Revealed by ^{226}Ra Enrichments.** Nature, v. 380, p. 612-614.

MOORE, Willard S. (1999). **The Subterranean Estuary: a Reaction Zone of Groundwater and Sea Water**. *Marine Chemistry*, v. 65, p. 111-125.

MOORE, Willard S. (2008). **Fifteen Years Experience in Measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by Delayed Coincidence Counting**. *Marine Chemistry*, v. 109, p. 188-197.

MOORE, Willard S.; ARNOLD, Ralph. (1996). **Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in Coastal Waters Using a Delayed Coincidence Counter**. *Journal of Geophysical Research*, v. 101, nº C1, p. 1321-1329.

MOORE, Willard S.; FALKNER, Kelly K. (1999). **Cycling of Radium and Barium in the Black Sea**. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 43, p. 247-254.

MOORE, Willard S.; OLIVEIRA, Joselene de. (2008). **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.

PÓS-GRADUAÇÃO PUC-Rio. (2001). **Normas para Apresentação de Teses e Dissertações** / Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

RAMA et al. (1987). **A New Method for the Rapid Measurement of ^{224}Ra in Natural Waters**. *Marine Chemistry*, v. 22, p. 43-54.

RAMA; MOORE, Willard S. (1984). **Mechanism of Transport of U-Th Series Radioisotopes from Solids into Groundwater**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, issue 2, p. 395-399.

RAMA; MOORE, Willard S. (1996). **Using the Radium Quartet for Evaluating Groundwater Input and Water Exchange in Salt Marshes**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, nº 23, p. 4645-4652.

REID, David F. et al. (1979). **Radium, Thorium, and Actinium Extraction from Seawater Using an Improved Manganese-Oxide-Coated Fiber**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 43, issue 2, p. 223-226.

REID, David F. et al. (1979). **Temporal Variation of ^{228}Ra in the Near-Surface Gulf of Mexico**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 43, p. 227-236.

SIGMA PLOT. Versão 9.0: **Exact Graphs and Data Analysis**.

SOUZA JR, Daniel I. de. (2004). **A Degradação da Bacia do Rio Paraíba do Sul**. Engevista, v. 6, nº 3, p. 99-105.

TORGERSEN, Thomas et al. (1996). **^{224}Ra Distribution in Surface and Deep Water of Long Island Sound: sources and horizontal transport rates**. Continental Shelf Research, v. 16, nº 12, p. 1545-1559.

TUREKIAN, K.K. et al. (1996). **Transfer Rates of Dissolved Tracers Through Estuaries Based on ^{228}Ra : a study of Long Island Sound**. Continental Shelf Research, v. 16, nº 7, p. 863-873.

VEGUERÍA, Sergio F. Jerez et al. (2002). **Environmental Impact in Sediments and Seawater due to Discharges of Ba, ^{226}Ra , ^{228}Ra , V, Ni and Pb by Produced Water from the Bacia de Campos Oil Field Offshore Platforms**. Environmental Forensics, v. 3, p. 115-123.

9 ANEXOS

9.1. Cálculo da Incerteza de Medição

9.1.1. Isótopo ^{224}Ra

$$A^{224}\text{Ra} = \frac{(CPM_{220} - \text{CorreçãoCC} - BG)}{60 * \varepsilon * V * Ft}$$

Onde:

A = Atividade do isótopo de ^{224}Ra (Bq m^{-3});

CPM 220 = Número de contagens do decaimento de ^{220}Rn por minuto;

Correção CC = Correção das contagens em relação ao decaimento do ^{223}Ra ;

BG = Taxa de contagem total do background (CPM);

ε = Eficiência do sistema de medição;

V = Volume de amostra (L);

Ft = Fator de tempo (tempo decorrido entre a amostragem e a contagem).

Equações intermediárias da incerteza

$$(1) CPM_{220} = \frac{CPM_{220}}{T_{220}}$$

$$\delta CPM = \sqrt{\left(\frac{CPM_{220}}{T_{220}}\right)}$$

$$(2) BG = \frac{BG}{T_{220}}$$

$$\delta BG = \sqrt{\left(\frac{BG}{T_{220}}\right)}$$

$$(3) \text{ Correção}_{CC} = \frac{(CPM_{total} - CPM_{219} - CPM_{220})^2 * 0,01}{1 - (CPM_{total} - CPM_{219} - CPM_{220}) * 0,01}$$

$$\delta \text{Correção}_{CC} = \text{Correção}_{CC} \sqrt{\left[2\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{Y}\right)^2\right]}$$

Onde:

$$\delta X = \sqrt{[(\delta CPM_{total})^2 + (\delta CPM_{219})^2 + (\delta CPM_{220})^2]}$$

$$\delta Y = \sqrt{[(\delta CPM_{total})^2 + (\delta CPM_{219})^2 + (\delta CPM_{220})^2]}$$

Logo: $\delta X = \delta Y$

Simplificando:

$$\delta \text{Correção}_{CC} = \text{Correção}_{CC} \sqrt{\left[3\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2\right]}$$

$$(4) \varepsilon = \frac{(CPM_{220} - \text{Correção}_{CC} - BG)}{60 * A^{228} Ra * Ft}$$

$$\delta \varepsilon = \varepsilon \sqrt{\left[\left(\frac{\delta W}{W}\right)^2 + \left(\frac{\delta Z}{Z}\right)^2\right]}$$

Onde:

$$\delta W = \sqrt{[(\delta CPM_{220})^2 + (\delta \text{Correção}_{CC})^2 + (\delta BG)^2]}$$

$$\delta Z = \delta A^{228} Ra = 0,75\%$$

(5) Volume (L)

$$\delta V \cong 5\%$$

Equação final da incerteza

$$\delta A^{224} Ra = A^{224} Ra \sqrt{\left[\left(\frac{\delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2\right]}$$

Onde:

$$\delta U = \sqrt{[(\delta CPM 220)^2 + (\delta Correção CC)^2 + (\delta BG)^2]}$$

**9.1.2.
Isótopo ²²³Ra**

$$A^{223} Ra = \frac{(CPM 219 - Correção CC - BG)}{60 * \varepsilon * V * Ft}$$

Onde:

A = Atividade do isótopo de ²²³Ra (Bq m⁻³);

CPM 219 = Número de contagens do decaimento de ²¹⁹Rn por minuto;

Correção CC = Correção das contagens em relação ao decaimento do ²²⁴Ra;

BG = Taxa de contagem total do background (CPM);

ε = Eficiência do sistema de medição;

V = Volume de amostra (L);

Ft = Fator de tempo (tempo decorrido entre a amostragem e a contagem).

Equações intermediárias da incerteza

$$(1) CPM 219 = \frac{CPM 219}{T_{219}}$$

$$\delta CPM = \sqrt{\left(\frac{CPM 219}{T_{219}}\right)}$$

$$(2) BG = \frac{BG}{T_{219}}$$

$$\delta BG = \sqrt{\left(\frac{BG}{T_{219}}\right)}$$

$$(3) \text{CorreçãoCC} = \frac{(CPM_{total} - CPM 219 - CPM 220)^2 * 0,000095}{1 - (CPM_{total} - CPM 219 - CPM 220) * 0,000095}$$

$$\delta \text{CorreçãoCC} = \text{CorreçãoCC} \sqrt{\left[2\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{Y}\right)^2\right]}$$

Onde:

$$\delta X = \sqrt{\left[(\delta CPM_{total})^2 + (\delta CPM 219)^2 + (\delta CPM 220)^2\right]}$$

$$\delta Y = \sqrt{\left[(\delta CPM_{total})^2 + (\delta CPM 219)^2 + (\delta CPM 220)^2\right]}$$

Logo: $\delta X = \delta Y$

Simplificando:

$$\delta \text{CorreçãoCC} = \text{CorreçãoCC} \sqrt{\left[3\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2\right]}$$

$$(4) \varepsilon = \frac{(CPM 219 - \text{CorreçãoCC} - BG)}{60 * A^{228} Ra * Ft}$$

$$\delta \varepsilon = \varepsilon \sqrt{\left[\left(\frac{\delta W}{W}\right)^2 + \left(\frac{\delta Z}{Z}\right)^2\right]}$$

Onde:

$$\delta W = \sqrt{\left[(\delta CPM 220)^2 + (\delta \text{CorreçãoCC})^2 + (\delta BG)^2\right]}$$

$$\delta Z = \delta A^{228} Ra = 0,75\%$$

(5) Volume (L)

$$\delta V \cong 5\%$$

Equação final da incerteza

$$\delta A^{223} Ra = A^{223} Ra \sqrt{\left[\left(\frac{\delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2\right]}$$

Onde:

$$\delta U = \sqrt{[(\delta CPM\ 220)^2 + (\delta Correção\ CC)^2 + (\delta BG)^2]}$$

**9.1.3.
Isótopo ^{226}Ra**

$$A^{226} Ra = \frac{CPS\ 226 - BG}{Q * Rq * \varepsilon_{\alpha\ 226} (\eta + KL(1 - EXP(-\lambda_{222\ Rn} * \Delta t)))}$$

Onde:

$A^{226}\text{Ra}$ = Atividade do isótopo de ^{226}Ra (Bq m^{-3});

CPS226 = Taxa de contagem total da amostra (CPS);

BG = Taxa de contagem total do background (CPS);

Q = Quantidade de amostra utilizada para análise (L);

Rq = Rendimento químico;

$\varepsilon_{\alpha\ 226}$ = Eficiência de contagem α do ^{226}Ra ;

η = Coeficiente de auto-absorção;

KL = Coeficiente linear;

$\lambda_{222\text{Rn}}$ = Constante de desintegração do $^{222}\text{Rn} = 0,181\ \text{dias}^{-1}$;

Δt = Intervalo de tempo transcorrido entre a precipitação do ^{226}Ra e a contagem.

Equações intermediárias da incerteza

$$(1) \text{CPS226} = \frac{\text{CPS226}}{T_{226}}$$

$$\delta\text{CPS226} = \sqrt{\frac{\text{CPS226}}{T_{226}}}$$

$$(2) \text{BG} = \frac{\text{BG}}{T_{226}}$$

$$\delta\text{BG} = \sqrt{\frac{\text{BG}}{T_{226}}}$$

$$(3) \text{CPS226LIQ} = \text{CPS226} - \text{BG}$$

$$\delta\text{CPS226LIQ} = \sqrt{(\delta\text{CPS226})^2 + (\delta\text{BG})^2}$$

$$(4) \text{LC}_0 = K + \delta\text{CPS226} * \sqrt{1 + \frac{T_{226}}{T_{226(\text{BG})}}}$$

$$(5) d = Q * Rq * \varepsilon_\alpha (\eta + KL(1 - \text{EXP}(-\lambda_{222Rn} * \Delta t)))$$

$$\text{a. } X = Q * Rq * \varepsilon_\alpha$$

$$\delta X = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta Rq}{Rq}\right)^2 + \left(\frac{\delta \varepsilon_\alpha}{\varepsilon_\alpha}\right)^2} * X$$

$$\text{b. } Y = \eta + KL$$

$$\delta Y = \sqrt{(\delta \eta)^2 + (\delta KL)^2}$$

$$\delta d = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{Y}\right)^2} * d$$

$$(6) LC = \frac{LC_0}{d}$$

Equação final da incerteza

$$A^{226}Ra = \frac{CPS226LIQ}{d}$$

$$\delta A^{226}Ra = \sqrt{\left(\frac{\delta CPS226LIQ}{CPS226LIQ}\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2} * A^{226}Ra$$

9.1.4. Isótopo ^{228}Ra

$$A^{228}Ra = \frac{CPS228 - BG}{Q * Rq * \epsilon_{\beta 228}} - \frac{\epsilon_{\beta 226} * A^{226}Ra(1 - EXP(-\lambda_{222Rn} * \Delta t))}{\epsilon_{\beta 228}}$$

Onde:

$A^{228}Ra$ = Atividade do isótopo de ^{228}Ra (Bq m⁻³);

CPS228 = Taxa de contagem total da amostra (CPS);

BG = Taxa de contagem total do background (CPS);

Q = Quantidade de amostra utilizada para análise (L);

Rq = Rendimento químico;

$\epsilon_{\beta 228}$ = Eficiência de contagem β do ^{228}Ra ;

$\epsilon_{\beta 226}$ = Eficiência de contagem β do ^{226}Ra ;

$A^{226}Ra$ = Atividade do isótopo de ^{226}Ra (Bq m⁻³);

λ_{222Rn} = Constante de desintegração do ^{222}Rn = 0,181 dias⁻¹;

Δt = Intervalo de tempo transcorrido entre a precipitação do ^{228}Ra e a contagem.

$$A^{228}Ra = \frac{(CPS228 - BG) - (Q * Rq * \epsilon_{\beta 226} * A^{226}Ra(1 - EXP(-\lambda_{222Rn} * \Delta t)))}{Q * Rq * \epsilon_{\beta 228}}$$

Equações intermediárias da incerteza

$$(1) \text{CPS228} = \frac{\text{CPS228}}{T_{228}}$$

$$\delta\text{CPS228} = \sqrt{\frac{\text{CPS228}}{T_{228}}}$$

$$(2) \text{BG} = \frac{\text{BG}}{T_{228}}$$

$$\delta\text{BG} = \sqrt{\frac{\text{BG}}{T_{228}}}$$

$$(3) \text{CPS228LIQ}^* = Q * Rq * \varepsilon_{\beta 226} * A^{226} Ra(1 - \text{EXP}(-\lambda_{222 Rn} * \Delta t))$$

$$\delta\text{CPS228LIQ}^* = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta Rq}{Rq}\right)^2 + \left(\frac{\delta \varepsilon_{\beta 226}}{\varepsilon_{\beta 226}}\right)^2 + \left(\frac{\delta A^{226} Ra}{A^{226} Ra}\right)^2} * \text{CPS228LIQ}^*$$

$$(4) \text{CPS228LIQ} = \text{CPS228} - (\text{BG} + \text{CPS228LIQ}^*)$$

$$\text{a. } \text{BG}^* = \text{BG} + \text{CPS228LIQ}^*$$

$$\delta\text{BG}^* = \sqrt{(\delta\text{BG})^2 + (\delta\text{CPS228LIQ}^*)^2}$$

$$\delta\text{CPS228LIQ} = \sqrt{(\delta\text{CPS228})^2 + (\delta\text{BG}^*)^2} * \text{CPS228LIQ}$$

$$(5) \text{LC}_0 = K + (\delta\text{CPS228}^*) * \sqrt{1 + \frac{T_{228}}{T_{228(\text{BG})}}}$$

$$(6) d = Q * Rq * \varepsilon_{\beta 228}$$

$$\delta d = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\delta Rq}{Rq}\right)^2 + \left(\frac{\delta \varepsilon_{\beta 228}}{\varepsilon_{\beta 228}}\right)^2} * d$$

$$(7) LC = \frac{LC_0}{d}$$

Equação final da incerteza

$$A^{228} Ra = \frac{CPS228LIQ}{d}$$

$$\delta A^{228} Ra = \sqrt{\left(\frac{\delta CPS228LIQ}{CPS228LIQ}\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2} * A^{228} Ra$$

9.2.

Cálculo da Eficiência

9.2.1.

Eficiência 219 (1)

$$CPM 219(1) = CPM 219 - CC219(1)$$

$$(1) CPM 219 = \frac{CNT219}{T_{219}}$$

$$\delta CPM 219 = \sqrt{\frac{CPM 219}{T_{219}}}$$

$$(2) CC219(1) = \frac{(CPMTOTAL - CPM 220 - CPM 219)^2 * 0,000095}{1 - (CPMTOTAL - CPM 220 - CPM 219) * 0,000095}$$

$$a. CPMTOTAL = \frac{CNTTOTAL}{T_{TOTAL}}$$

$$\delta CPMTOTAL = \sqrt{\frac{CPMTOTAL}{T_{TOTAL}}}$$

$$b. CPM 220 = \frac{CNT220}{T_{220}}$$

$$\delta CPM 220 = \sqrt{\frac{CPM 220}{T_{220}}}$$

$$c. CPM 219 = \frac{CNT 219}{T_{219}}$$

$$\delta CPM 219 = \sqrt{\frac{CPM 219}{T_{219}}}$$

$$d. X = (CPMTOTAL - CPM 220 - CPM 219)$$

$$\delta X = \sqrt{(\delta CPMTOTAL)^2 + (\delta CPM 220)^2 + (\delta CPM 219)^2}$$

$$e. Y = (CPMTOTAL - CPM 220 - CPM 219)^2 = X^2 = X * X$$

$$\delta Y = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta X}{X}\right)^2} * Y = \sqrt{2\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2} * Y$$

$$\delta CC219(1) = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{Y}\right)^2} * CC219(1)$$

$$\delta CPM 219(1) = \sqrt{(\delta CPM 219)^2 + (\delta CC219(1))^2}$$

9.2.2.

Eficiência 220 (1)

$$CPM 220(1) = CPM 220 - CC220(1)$$

$$(1) CPM 220 = \frac{CNT 220}{T_{220}}$$

$$\delta CPM 220 = \sqrt{\frac{CPM 220}{T_{220}}}$$

$$(2) CC220(1) = \frac{(CPMTOTAL - CPM 220 - CPM 219)^2 * 0,01}{1 - (CPMTOTAL - CPM 220 - CPM 219) * 0,01}$$

$$a. \ CPM_{TOTAL} = \frac{CNT_{TOTAL}}{T_{TOTAL}}$$

$$\delta CPM_{TOTAL} = \sqrt{\frac{CPM_{TOTAL}}{T_{TOTAL}}}$$

$$b. \ CPM_{220} = \frac{CNT_{220}}{T_{220}}$$

$$\delta CPM_{220} = \sqrt{\frac{CPM_{220}}{T_{220}}}$$

$$c. \ CPM_{219} = \frac{CNT_{219}}{T_{219}}$$

$$\delta CPM_{219} = \sqrt{\frac{CPM_{219}}{T_{219}}}$$

$$d. \ X = (CPM_{TOTAL} - CPM_{220} - CPM_{219})$$

$$\delta X = \sqrt{(\delta CPM_{TOTAL})^2 + (\delta CPM_{220})^2 + (\delta CPM_{219})^2}$$

$$e. \ Y = (CPM_{TOTAL} - CPM_{220} - CPM_{219})^2 = X^2 = X * X$$

$$\delta Y = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta X}{X}\right)^2} * Y = \sqrt{2\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2} * Y$$

$$\delta CC_{220(1)} = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{Y}\right)^2} * CC_{220(1)}$$

$$\delta CPM_{220(1)} = \sqrt{(\delta CPM_{220})^2 + (\delta CC_{220(1)})^2}$$

9.2.3. Eficiência 219 (2)

$$CPM_{219(2)} = CPM_{219(1)} - CC_{219(2)}$$

(1) $CPM\ 219(1)$

$$\delta CPM\ 219(1)$$

(2) $C219(2) = CPM\ 220(1) * (1 - EXP(-\lambda_{216} * \Delta T)) = CPM\ 220(1) * 0,0255$

a. $CPM\ 220(1)$

$$\delta CPM\ 220(1)$$

$$\delta CC219(2) = \sqrt{(\delta CPM\ 220(1))^2} * 0,0255$$

$$\delta CPM\ 219(2) = \sqrt{(\delta CPM\ 219(1))^2 + (\delta CC219(2))^2}$$

9.2.4.

Eficiência 220 (2)

$$CPM\ 220(2) = CPM\ 220(1) - CC220(2)$$

(1) $CPM\ 220(1)$

$$\delta CPM\ 220(1)$$

(2) $C220(2) = \frac{(1,6 * CPM\ 219(2))^2 * 0,01}{1 + (1,6 * CPM\ 219(2)) * 0,01}$

a. $CPM\ 219(2)$

$$\delta CPM\ 219(2)$$

b. $X = (1,6 * CPM\ 219(2))$

$$\delta X = \delta CPM\ 219 * 1,6$$

c. $Y = (1,6 * CPM\ 219(2))^2 = X^2 = X * X$

$$\delta Y = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta X}{X}\right)^2} * Y = \sqrt{2\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2} * Y$$

$$\delta_{CC220(2)} = \sqrt{\left(\frac{\delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta Y}{Y}\right)^2} * CC220(2)$$

$$\delta_{CPM 220(2)} = \sqrt{(\delta_{CPM 220(1)})^2 + (\delta_{CC220(2)})^2}$$

9.2.5. Eficiência 219 (3)

$$CPM 219(3) = CPM 219(2) - CPM 219(BG)$$

(1) *CPM 219(2)*

$$\delta_{CPM 219(2)}$$

(2) *CPM 219(BG)*

$$\delta_{CPM 219(BG)} = \sqrt{\frac{CPM 219(BG)}{T_{219(BG)}}}$$

$$\delta_{CPM 219(3)} = \sqrt{(\delta_{CPM 219(2)})^2 + (\delta_{CPM 219(BG)})^2}$$

9.2.6. Eficiência 220 (3)

$$CPM 220(3) = CPM 220(2) - CPM 220(BG)$$

(1) *CPM 220(2)*

$$\delta_{CPM 220(2)}$$

(2) *CPM 220(BG)*

$$\delta_{CPM 220(BG)}$$

$$\delta_{CPM 220(3)} = \sqrt{(\delta_{CPM 220(2)})^2 + (\delta_{CPM 220(BG)})^2}$$

Equações Finais da Incerteza

$$\varepsilon_{219} = \frac{CPM\ 219(3)}{60 * A_{TH\ 228} * M_{TH\ 228}}$$

$$\delta\varepsilon_{219} = \sqrt{\left(\frac{\delta CPM\ 219(3)}{T_{219}}\right)^2 + \left(\frac{\delta A_{TH\ 228}}{A_{TH\ 228}}\right)^2 + \left(\frac{\delta M_{TH\ 228}}{M_{TH\ 228}}\right)^2} * \varepsilon_{219}$$

$$\varepsilon_{220} = \frac{CPM\ 220(3)}{60 * A_{TH\ 228} * M_{TH\ 228}}$$

$$\delta\varepsilon_{220} = \sqrt{\left(\frac{\delta CPM\ 220(3)}{T_{220}}\right)^2 + \left(\frac{\delta A_{TH\ 228}}{A_{TH\ 228}}\right)^2 + \left(\frac{\delta M_{TH\ 228}}{M_{TH\ 228}}\right)^2} * \varepsilon_{220}$$