

BR 0331133
INIS BR - - 3119

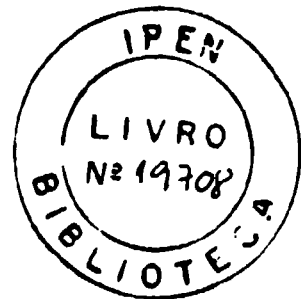
**DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO
PARA OS RADIONUCLÍDEOS ^{137}Cs , ^{60}Co e ^{234}Th
NO SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS**

MARINA FERREIRA LIMA

Disertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Barbara Paci Mazzilli

**São Paulo
1992**



COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPLN

s avós Zonato, Lambrini, Miguel dos Santos e Ferreira Lima

à minha avó Aparecida

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

AGRADECIMENTOS

A Dra. Barbara Paci Mezzilli, por sua dedicação e apoio como Chefe do Serviço de Proteção Radiológica e como orientadora deste trabalho.

Ao Dr. Spero Penha Morato, pela oportunidade de realização deste trabalho, como atual superintendente do IPEN e pelo seu incentivo pessoal, como antigo Chefe da Área de Materiais Dosimétricos, onde começamos neste Instituto.

A Dra. Linda V. E. Caldas, como atual Chefe do Serviço de Proteção Radiológica e como antiga Chefe da Divisão de Instrumentação e Metrologia por sua constante compreensão e estímulo.

A Dra. Marina B. A. Vasconcellos, chefe da Divisão de Radioquímica, pela disponibilidade de seus laboratórios sempre que foram necessários.

A Dra. Ieda I. L. Cunha, pela sua valiosa orientação e conhecimento no desenvolvimento de técnicas analíticas.

Ao Sr. Marcos Xavier pela confecção dos gráficos.

A Srta. Vera A. Maihara e ao Sr. Luis G. Martinez pelas análises do sedimento do rio Pinheiros.

Muito especialmente, à Dra. Leticia L. Campos Rodrigues,
pelo seu apoio constante, disposição persistente e senso prático
insuperável.

À amiga Marlene e aos colegas da "Ambiental".

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO PARA OS RADIO-
NUCLÍDEOS ^{134}Cs , ^{60}Co e ^{234}Th NO SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS

Marina Ferreira Lima

R E S U M O

Os coeficientes de distribuição (K_d) foram determinados com a finalidade de prever o comportamento dos radionuclídeos lançados no meio ambiente. A partir do "termo-fonte" do ano de 1988, foram escolhidos três radionuclídeos considerados críticos do ponto de vista de proteção radiológica, liberados nos efluentes líquidos lançados pelo IPEN/CNEN-SP no rio Pinheiros, para terem seus K_d estudados em laboratório. Os radionuclídeos críticos são: ^{137}Cs , ^{60}Co e ^{232}Th . O comportamento do cézio e do tório foi estudado através de seus traçadores ^{134}Cs e ^{234}Th e o cobalto com traçador ^{60}Co . Neste estudo foram empregados três diferentes métodos experimentais: "batch estático", "batch agitado" e "batch dinâmico", onde foram observados os efeitos do pH, da condição aeróbica e do tempo de contato.

Para o cézio, o efeito do pH e da condição aeróbica sobre o K_d foi desprezível, ficando os resultados entre 20 ml/g e 30 ml/g entre os pHs 4 e 8. Já o tempo de contato mostrou que o equilíbrio entre as concentrações de cézio presentes na água e no sedimento é estabelecido a partir dos primeiros dias.

Para o cobalto, o efeito do pH foi bastante sensível, elevando seu K_d de cerca de 46 ml/g em pH 4 para cerca de $2,25 \times 10^3$ ml/g em pH 8. Quanto à condição aeróbica, na agitação com ar o K_d foi de cerca de 420 ml/g, elevando para cerca de 670 ml/g na agitação com N_2 . O efeito do tempo de contato mostrou que as concentrações de cobalto presentes na água e no sedimento não entram em equilíbrio num período de 15 dias.

Para o torio, o efeito do pH também foi bastante sensível, elevando seu K_d de cerca de $1,40 \times 10^5$ ml/g em pH 4 para cerca de $2,55 \times 10^6$ ml/g em pH 8. O efeito da condição aeróbica não foi sensível, ficando o K_d em cerca de $2,75 \times 10^6$ ml/g na agitação com ar ou N_2 . O tempo de contato também não influenciou sensivelmente o K_d do tório que teve seu equilíbrio atingido já na primeira hora de experimento.

Os resultados apresentados podem ser justificados pelo avançado grau de poluição do rio Pinheiros que favorece a formação de complexos e mesmo precipitados que propiciam a imobilização de radionuclídeos e de poluentes convencionais que competem entre si pelos sítios de ligação do sedimento, interferindo dessa maneira tanto de forma positiva quanto de forma negativa nos processos de retenção. Assim, os resultados de K_d apresentados no presente trabalho confirmam as expectativas de que o cézio vai sendo retido paulatinamente ao longo do rio, o cobalto é um elemento instável, nunca estando garantida sua retenção ao longo do rio porque é muito sensível a pequenas variações de pH e o tório fica praticamente todo retido no seu ponto de descarga.

DETERMINATION OF THE DISTRIBUTION COEFFICIENTS FOR THE RADIO-
NUCLIDES ^{134}Cs , ^{60}Co AND ^{234}Th IN THE PINHEIROS RIVER SEDIMENT

Marina Ferreira Lima

A B S T R A C T

The distribution coefficients (K_d) were determined in order to foresee the fate of the radionuclides discharged to the environment. Based upon the source-term released by IPEN's facilities in Pinheiros River during the year of 1988, three radionuclides were chosen as being the more critical, according to the radiation protection standards: ^{137}Cs , ^{60}Co and ^{232}Th .

Their K_d were determined experimentally in laboratory by using the corresponding radioactive tracers ^{134}Cs , ^{60}Co and ^{234}Th . Three different experimental methodologies were used: the static method, the shaken method and the dynamic method. The parameters studied were the effects of pH, aerobic condition and time of contact.

No considerable changes were observed for the cesium K_d with the variation of pH and aerobic condition, the K_d extreme values being 20 ml/g and 30 ml/g for the pH range between 4 and 8. The study of the time of contact showed that the equilibrium between the cesium concentration in the water and sediment was achieved in a few days.

For the cobalt, the pH effect was considerable, since the K_a increased from 46 ml/g for pH 4 to $2,25 \times 10^3$ ml/g for pH 8. The K_a observed with the agitation with air was around 420 ml/g, rising to 670 ml/g with the agitation with N_2 . The results obtained in the study of the time of contact effect showed that the equilibrium between the cobalt concentration in the water and sediment was not achieved even after 15 days of contact.

For the thorium, also, the pH effect was considerable, since the K_a increased from $1,40 \times 10^5$ ml/g for pH 4 to $2,55 \times 10^6$ ml/g for pH 8. No effect was observed, on the other hand, for the k_a values obtained in the experiment carried out with air agitation or N_2 agitation, around $2,75 \times 10^6$ ml/g. The results obtained in the study of the time of contact effect showed that the equilibrium between the thorium concentration in the water and sediment was achieved after just one hour of contact.

The results obtained can be better understood if we consider the severe pollution present in the Pinheiros River. This pollution is responsible for the formation of a variety of complexes and precipitates which prevent the mobilization of the conventional pollutants and the radionuclides, interfering in the retention of these elements by the sediment. Therefore, the results obtained experimentally for the K_a s confirm the predictions that: the cesium is slowly retained by the sediment along the Pinheiros River, the cobalt is an unstable element, therefore its retention by the sediment is affected by variations in the pH values, and finally, the thorium is almost completely retained in the vicinity of the discharge point.

INDICE

página

1- INTRODUÇÃO

1.1-O IPEN E O SISTEMA AQUATICO SOB SUA INFLUENCIA.....	1
1.1.1-O IPEN.....	1
1.1.2-Liberação dos efluentes gerados pelo IPEN.....	2
1.1.3-Descrição do sistema aquático Tietê-Pinheiros-Billings.	5
1.1.4-Trajeto dos efluentes líquidos gerados pelo IPEN.....	7
1.1.5-Utilização das águas do sistema Pinheiros-Billings.....	9
1.2-A AGUA E O SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS.....	10
1.2.1-A água.....	10
1.2.1.1-Qualidade da água.....	10
1.2.1.2-Indicadores de qualidade da água.....	11
1.2.2-O sedimento.....	18
1.2.2.1-As frações do sedimento.....	19
1.2.2.2-Argilas.....	19
1.2.2.2.1-Estrutura cristalina dos argilominerais.	21
1.2.2.2.2-Descrição das estruturas cristalinas características de alguns argilominerais.....	22
1.3-COMPORTAMENTO DOS RADIONUCLÍDEOS NO MEIO AMBIENTE.....	27
1.3.1-Distribuição dos radionuclídeos através do ecossistema.....	27

1.3.2-Processos de mistura, transporte e retenção dos radionuclídeos no ambiente aquático.....	32
1.3.3-Comportamento dos radionuclídeos em materiais sedimentares.....	34
1.4-TEORIA DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO.....	35
1.4.1-Mecanismos de sorção e desorção.....	35
1.4.2-Definição de coeficiente de distribuição.....	38
1.4.3-Fatores que influenciam o coeficiente de distribuição.	41
1.5-DESCRIÇÃO DOS RADINUCLÍDEOS ESTUDADOS.....	44
1.5.1-Césio.....	46
1.5.2-Cobalto.....	51
1.5.3-Tório.....	56
1.6-OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO.....	61

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1-COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	62
2.2-CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	62
2.2.1-Distribuição granulométrica.....	63
2.2.2-Higroscopicidade ou capacidade higroscópica.....	64
2.2.3-Capacidade de troca iônica.....	65
2.2.4-Composição mineralógica.....	65
2.2.5-Composição química elementar.....	66

2.2.5.1-Análise por ativação neutrônica instrumental....	67
2.2.5.2-Determinação do silício como SiO ₂	68
2.2.6-Análise radiométrica por espectrometria gama.....	70
2.3-PREPARO DOS REAGENTES.....	71
2.3.1-Traçadores radioativos.....	71
2.3.2-Antibiótico.....	75
2.4-MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRI- BUIÇÃO.....	76
2.4.1-Método do "batch estático".....	76
2.4.2-Método do "batch agitado".....	78
2.4.3-Método dinâmico	79
2.4.4-Adsorção dos radionuclídeos traçadores nas paredes dos frascos de polietileno e borossilicato.....	80
2.5-MEDIDAS DAS FASES LÍQUIDA E SÓLIDA.....	82
 3-R E S U L T A D O S	
3.1-MEDIDAS DOS PARÂMETROS E INDICADORES DE QUALIDADE DAS ÁGUAS.....	85
3.2-CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	85
3.2.1-Distribuição granulométrica.....	85
3.2.2-Higroscopicidade ou capacidade higroscópica.....	87
3.2.3-Capacidade de troca iônica.....	87
3.2.4-Composição mineralógica.....	87

3.2.5-Composição química elementar.....	89
3.2.5.1-Análise por ativação neutrônica instrumental....	89
3.2.5.2-Determinação do silício como SiO ₂	89
3.2.6-Análise radiométrica por espectrometria gama.....	93
3.3-ADSORÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS TRAÇADORES NAS PAREDES DOS FRASCOS DE POLIETILENO E BOROSSILICATO.....	93
3.4-DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO.....	94
3.4.1-Método do "batch estático".....	94
3.4.2-Método do "batch agitado".....	94
3.4.3-Método "dinâmico".....	96
4-D I S C U S S A O D O S R E S U L T A D O S D E C O E F I - C I E N T E D E D I S T R I B U I Ç A O.....	112
5- C O N C L U S Õ E S	123
R E F E R Ê N C I A S B I B L I O G R A F I C A S.....	125

Í N D I C E D E T A B E L A S

tabela	página
1.1-Composição dos efluentes radioativos líquidos liberados pelas instalações do IPEN-CNEN/SP no ano de 1988.....	4
1.2-Características físicas dos materiais de origem sedimentar	20
1.3-Fatores que afetam a migração e a fixação dos radionuclídeos no meio ambiente.....	33
2.1-Resumo das condições experimentais empregadas na determinação dos coeficientes de distribuição do céσιο, cobalto e tório	81
3.1-Resultados dos parâmetros e indicadores da qualidade das águas do rio Pinheiros.....	86
3.2-Distribuição granulométrica do sedimento do rio Pinheiros.	88
3.3-Resultados da análise química elementar do sedimento do rio Pinheiros pelo método de ativação neutrônica.....	91
3.4-Comparação dos resultados das análises químicas dos taguás branco e vermelho da região do Butantã (SP) e do sedimento do	

rio Pinheiros.....	92
3.5-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{134}Cs presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.....	96
3.6-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{134}Cs presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.....	97
3.7-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{60}Co presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.....	98
3.8-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{60}Co presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.....	99
3.9-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{234}Th presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.....	100
3.10-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{234}Th presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch	

3.3-Curvas de fração do radionuclídeo presente na forma solúvel em função do pH para o ^{134}Cs , ^{60}Co e ^{234}Th	103
3.4-Curvas de coeficiente de distribuição em função do tempo de amostragem para o ^{134}Cs , ^{60}Co e ^{234}Th	110
3.5-Curvas de fração do radionuclídeo presente na forma solúvel em função do tempo de amostragem para o ^{134}Cs , ^{60}Co e ^{234}Th	111

ÍNDICE DE FIGURAS

figura	página
1.1-Sistema aquático sob influência do IPEN-CNEN/SP.....	6
1.2-Pontos de descarga do IPEN-CNEN/SP.....	8
1.3-Curvas para a determinação da qualidade das águas.....	14
1.4-Representação esquemática da camada unitária da caulinita.	24
1.5-Representação esquemática das estruturas cristalinas da caulinita, illita e clorita.	26
1.6-Representação esquemática do empilhamento estrutural dos argilominerais dos grupos da caulinita, illita e clorita.....	28
1.7-Transporte dos radionuclídeos através dos vários compartimentos do ecossistema.....	31
3.1-Difratograma de raios-X do sedimento do rio Pinheiros.....	90
3.2-Curvas de coeficiente de distribuição em função do pH para o ^{134}Cs , ^{60}Co e ^{234}Th	102

estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.... 101

3.11-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{134}Cs presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch agitado" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/100 ml..... 104

3.12-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{60}Co presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch agitado" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/500 ml..... 105

3.13-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{234}Th presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch agitado" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/500 ml..... 106

3.14-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{134}Cs presente na forma solúvel obtidos pelo método dinâmico para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/500 ml..... 107

3.15-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{60}Co presente na forma solúvel obtidos pelo método dinâmico para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/500 ml..... 108

3.16-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ^{234}Th presente na forma solúvel obtidos pelo método dinâmico para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/500 ml.....	109
--	-----

I-INTRODUÇÃO

1.1-O IPEN E O SISTEMA AQUÁTICO SOB SUA INFLUÊNCIA

1.1.1-O IPEN

As instalações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN-SP) ocupam uma área de aproximadamente 524.000 m² no "campus" São Paulo da Universidade de São Paulo . Nestas instalações são desenvolvidos projetos e programas de pesquisa para o estabelecimento de uma tecnologia nuclear própria, bem como pesquisas básicas em química , física , bioquímica , biologia e ciências dos materiais .

A maioria dessas atividades não gera efluentes radioativos líquidos . As únicas instalações que geram esses efluentes são : o Reator IEA-R1 , o Centro de Produção de Radioisótopos , o Laboratório de Descontaminação do Serviço de Proteção Radiológica e os centros onde se concentram as etapas do ciclo do combustível nuclear , tais como purificação e conversão, enriquecimento , fabricação de elemento combustível, tratamento de rejeitos radioativos e, eventualmente , reprocessamento do combustível queimado.

1.1.2-Liberação dos Efluentes Gerados pelo IPEN

Com a finalidade de regulamentar a descarga dos efluentes radioativos líquidos gerados pelo IPEN , o Laboratório de Monitoração Ambiental do Serviço de Proteção Radiológica mantém um Programa de Controle de Efluentes⁽³⁴⁾ para determinar qualitativa e quantitativamente o material radioativo ("termo-fonte") liberado para o meio ambiente. Deve ainda detectar , imediatamente , uma liberação não planejada acima dos limites operacionais pré-estabelecidos , de forma a prevenir e estimar a dose recebida pelos indivíduos do público e , em particular , pelo grupo crítico receptor , que deve ser inferior a 1/10 do limite de dose estipulado pelas Normas de Proteção Radiológica (17.30.31.32).

Os efluentes líquidos são armazenados em tanques apropriados ou bombonas de plástico . Esses conteúdos são homogeneizados, quando possível, amostrados e enviados para o Laboratório de Monitoração Ambiental para análises : físico-química , radiométrica por espectrometria gama , por medidas alfa e beta total e radioquímica . Através dos resultados dessas análises é tomada a decisão de liberação ou não do efluente. A liberação do efluente pode ser única ou fracionada, dentro dos limites operacionais estabelecidos⁽³⁴⁾.

Com a autorização , os efluentes são liberados diretamente na rede de esgotos do IPEN , dependendo da

localização de cada instalação. Além desse controle dos efluentes nos seus pontos de origem , o Laboratório de Monitoração Ambiental acompanha semanalmente os dois pontos de descarga da rede de esgotos na saída do IPEN .

A verificação do Programa de Controle de Efluentes é feita medindo-se o nível de radioatividade nos locais onde se localizam os grupos críticos da população . Este trabalho é chamado Plano de Monitoração Ambiental (PMA) e é realizado periodicamente para confirmar os resultados estimados a partir do "termo-fonte"(34).

O PMA do IPEN é realizado através da coleta de amostras de água e sedimento , em vários pontos do rio Pinheiros , que é o corpo d'água receptor dos efluentes liberados pelo IPEN . Esses pontos estão indicados na Figura 1.1 .

Considerando o "termo-fonte" de 1988 , mostrado na Tabela 1.1, os trabalhadores na dragagem do rio Pinheiros foram considerados o grupo crítico do ponto de vista radiológico, por terem contato direto com o ambiente de dispersão dos efluentes radioativos liberados pelo IPEN (34).

O último PMA, foi elaborado em 1988, mostrou boa concordância com a avaliação das doses estimadas nesse grupo receptor a partir do "termo-fonte" do mesmo período . Como essas doses foram muito inferiores aquelas estabelecidas pelo CNEN-NE-3.01 (17), a periodicidade dos PMAs pode ser reduzida, devendo a próxima coleta de amostras do rio Pinheiros ser realizada no ano de 1992 .

**Tabela 1.1-Composição dos efluentes líquidos radioativos gerados
 pelas instalações do IPEN no ano de 1988(34).**

Radionuclídeo	Atividade (10 ⁶ Bq/ano)	% da atividade total
Ag-108m	0,4	0,02
Ag-110m	2,3	0,1
Ag-111	1,0	0,05
Am-241	0,4	0,02
Co-60	157,8	8,0
Zn-65	16,7	0,8
Cr-51	0,3	0,02
Cs-134	3,8	0,2
Cs-137	70,8	3,5
H-3	1420,4	71,5
Hg-203	0,2	0,01
I-131	13,6	0,7
Na-24	31,4	1,6
Nb-95	0,2	0,01
Ra-226	0,3	0,01
Ra-228	2,4	0,1
Ru-106	1,4	0,07
Sb-124	5,5	0,3
Te-121	3,3	0,2
Te-121m	2,4	0,1
Te-123m	19,2	1,0
Te-129m	0,3	0,02
Th-234	78,6	4,0
U nat	148,2	7,4

1.1.3-Descrição do Sistema Aquático Tietê-Pinheiros-Billings

O canal do rio Pinheiros cobre cerca de 25 km desde o rio Tietê até a represa Billings . O córrego do Jaguaré nasce no município de São Paulo, próximo à avenida Corifeu de Azevedo Marques . Tendo todo o seu percurso de aproximadamente 5 km⁽⁶¹⁾ canalizado recebe o esgoto urbano e efluentes industriais da região que corta . Suas águas entram no rio Pinheiros à 2,5 km da confluência Tietê-Pinheiros .

"Em 1972, o canal do rio Pinheiros foi reestabelecido junto à margem esquerda do vale , com rebaixamento de norte para sul , afim de possibilitar a inversão das águas planaltinas . O Tietê que corre para oeste , na altura do seu encontro com o Pinheiros passou a entrar no tributário, jogando suas águas para a montante do rio Pinheiros, através das usinas elevatórias de Traição e Pedreira . Tal inversão de curso acentuou os problemas de poluição fluvial inaugurando o sistema de rios cloacas e pondo a perder uma série de pequenos afluentes"⁽⁶⁴⁾. O sentido e a vazão das águas do rio Pinheiros são controlados por um sistema composto pelas Usinas Elevatórias de Traição e Pedreira e pela Estrutura do Retiro(Figura 1.1), além da Barragem Edgar de Souza, localizada no rio Tietê, no município de Santana do Parnaíba. Esse controle da vazão tem como objetivo evitar que as cheias do Tietê atinjam as margens do rio Pinheiros, pois durante a maior parte do ano o bombeamento se dá no sentido Tietê-Billings , só retornando ao sentido original na época das cheias.

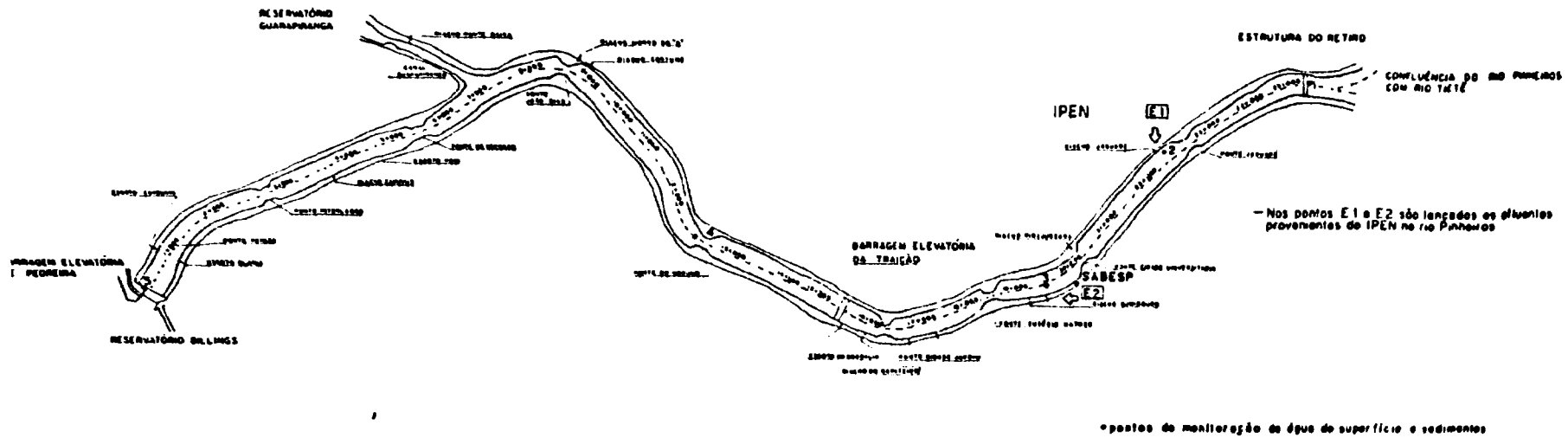


Figura 1.1- Sistema aquático sob influência do IPEN-CNEN/SP.

A vazão média do rio Pinheiros é de $70 \text{ m}^3/\text{s}$ (3), com um mínimo de $50 \text{ m}^3/\text{s}$ (34) e um máximo de $270 \text{ m}^3/\text{s}$ (60). O tempo de trânsito estimado para as águas do rio Pinheiros partindo do rio Tietê (Ponto 1, Figura 1.1) até a represa Billings (Ponto 5, Figura 1.1) é de cerca de 15 horas (3).

A represa Billings tem uma área de aproximadamente $120 \times 10^6 \text{ m}^2$ e uma capacidade estimada em $1200 \times 10^6 \text{ m}^3$. O tempo de residência das águas nesse reservatório é de cerca de 100 dias, com uma vazão de descarga de aproximadamente $75 \text{ m}^3/\text{s}$ (3).

1.1.4-Trajeto dos Efluentes Líquidos Gerados pelo IPEN

Os pontos de descarga de efluentes gerados pelo IPEN estão indicados na Figura 1.2. O IPEN possui dois pontos de descarga (Pontos I e II). O Ponto I fica próximo à divisa do IPEN com a Prefeitura da Cidade Universitária e recebe os efluentes que serão descarregados no córrego do Jaguaré, sendo levados pelo mesmo até o rio Pinheiros no ponto E1 da Figura 1.1. O Ponto II está localizado na saída da portaria geral do IPEN e os efluentes liberados nesse ponto entram na rede de esgotos da Cidade Universitária, chegando à planta receptora de esgotos da Estação de Tratamento de Esgotos da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada no rio Pinheiros próxima ao viaduto da Cidade Universitária (Ponto E2 da Figura 1.1). Cabe lembrar que esta estação separa apenas a fração sólida, não

PLANTA DE LOCALIZAÇÃO DAS UNIDADES DO IPEN
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SÃO PAULO

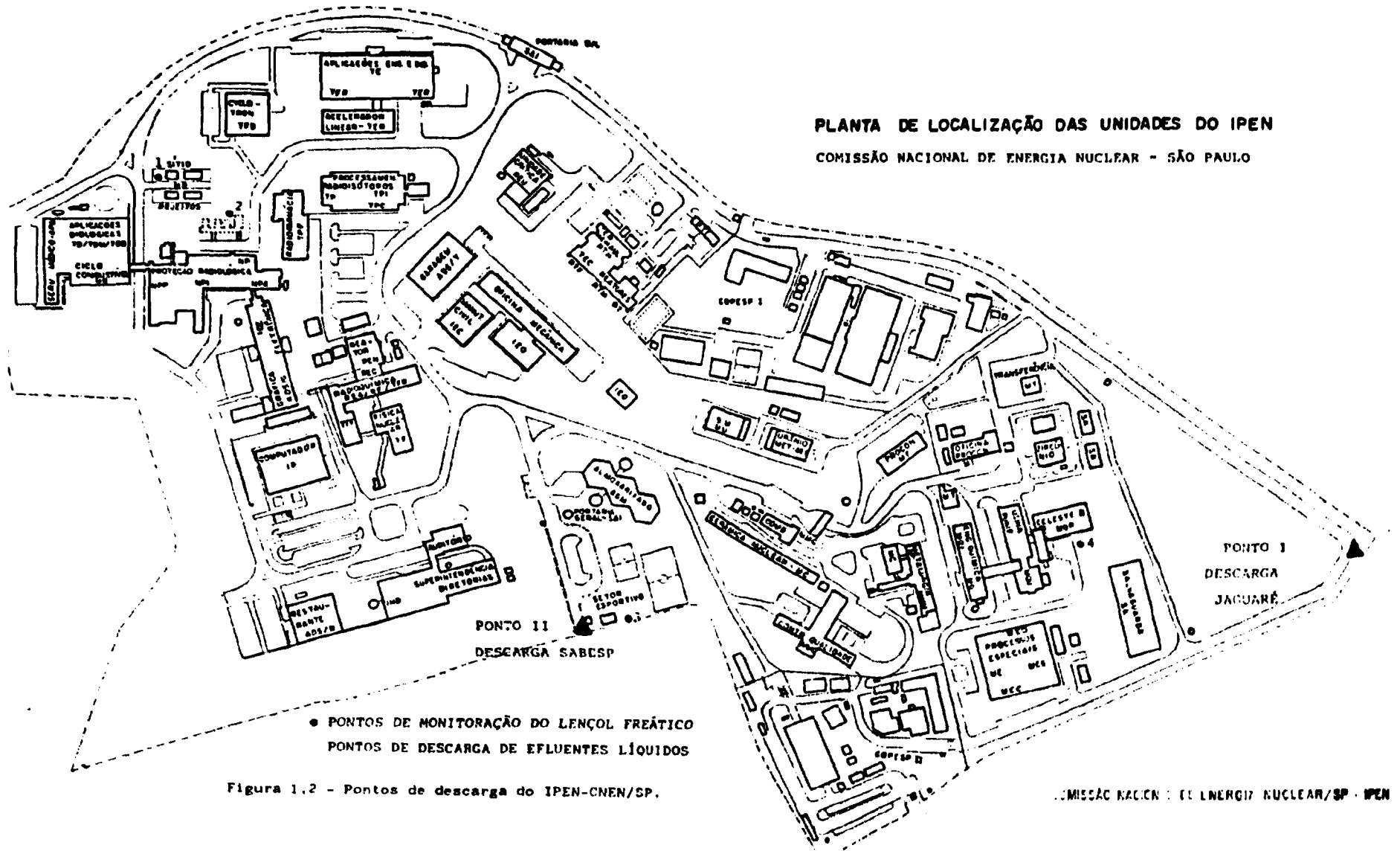


Figura 1.2 - Pontos de descarga do IPEN-CNEN/SP.

efetuando nenhum tratamento da fração líquida⁽³⁴⁾.

1.1.5-Utilização das Águas do Sistema Pinheiros-Billings

O rio Pinheiros recebe ao longo do seu percurso águas provenientes das galerias pluviais, esgotos urbanos e efluentes industriais. Devido ao grande assoreamento que sofre, o fundo do rio é periodicamente dragado pela ELETROPAULO (Eletricidade de São Paulo S.A.). O material removido pelas dragas é depositado nas margens do rio e posteriormente transportado para diferentes aterros sanitários localizados na periferia da cidade de São Paulo.

As águas do rio Pinheiros são aproveitadas por algumas indústrias localizadas nas suas margens, apenas para a refrigeração de maquinário e combate a incêndio.

Ao contrário, as águas da represa Billings podem ser consideradas como via importante na transferência direta de poluentes para o paulistano que frequenta a represa a título de lazer. Utilizada anteriormente para o abastecimento público, hoje o tratamento das suas águas se tornou economicamente inviável, apesar da represa continuar incluída na CLASSE 2^(35,60).

A pesca comercial na região da represa Billings está restrita às cabeceiras dos braços dos rios Capivari, Pequeno,

Curucutu e Taquacetuba (28), prevalecendo no setor da represa hoje separada pela Barragem Anchieta do corpo principal da Billings e denominado Riacho Grande . Praticamente nenhum peixe é encontrado na Billings, propriamente dita, no setor que recebe as águas do rio Pinheiros, onde até a balneabilidade está comprometida . Prevalece ainda o fato de que alguns habitantes das áreas adjacentes à represa produzem hortaliças para consumo , utilizando suas águas para a irrigação de suas culturas.

1.2-A AGUA E O SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS

1.2.1-A Água

A água no seu estado puro não existe na natureza . Carrega consigo cerca de 33 elementos da Tabela Periódica em concentrações detectáveis por vários métodos analíticos. Desses elementos dissolvidos , alguns são considerados nutrientes, alguns, inócuos e outros tóxicos nas concentrações encontradas(7) . Assim é necessário um controle eficiente dessas concentrações antes que as águas possam ser destinadas a certos fins .

1.2.1.1-Qualidade da Agua

O termo "qualidade das águas" é comumente aplicado em conjunto com "meio ambiente" , segundo uma interpretação que apenas relaciona problemas ecológicos . Não representa de maneira real os estados ecológicos da convivência de organismos com o seu meio ambiente objetivo porque surge de um ponto de vista subjetivo e antropocêntrico⁽⁵⁵⁾.

O homem estabeleceu escalas gradativas, com limites mínimos e máximos que geraram o contexto "qualidade" . Assim , "qualidade de algo" representa um conjunto de opções preferenciais em relação a outras , estabelecendo melhores ou piores graus⁽⁵⁵⁾. No caso de qualidade das águas , a interpretação dessa escala de valores se torna necessária para a utilização ou manutenção de certas condições que o homem acredita serem indispensáveis .

1.2.1.2-Indicadores de Qualidade da Agua

A diversidade de fontes de poluição, provocando alterações nas comunidades aquáticas e nas condições abióticas , ultrapassa , geralmente , as indicações dos sistemas de sapróbios e outros métodos de indicação puramente biológicos . Assim foram criados critérios de enquadramento das águas em classes de usos preponderantes , de acordo com a qualidade e a quantidade dos po-

luentes presentes , regulamentadas pela RESOLUÇÃO CONAMA 20(15).

Os estados da federação têm autonomia para legislar e fiscalizarem a aplicação das suas leis quanto à preservação de mananciais e manejo de recursos hídricos circunscritos à área de cada estado . No estado de São Paulo o órgão que tem esta responsabilidade é a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento do Estado de São Paulo) que divulga , anualmente , o resultado das medidas dos parâmetros e indicadores de qualidade das águas do nosso estado. Foi também a CETESB que elaborou a LEGISLAÇÃO ESTADUAL DE CONTROLE DA POLUIÇÃO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO(16), onde também estão regulamentados os critérios de enquadramento das águas estaduais. São as seguintes as classes de enquadramento acordadas pelo CONAMA e pela LEGISLAÇÃO ESTADUAL:

- Classe 1: águas destinadas ao abastecimento doméstico, sem tratamento prévio ou com simples desinfecção.

- Classe 2: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas e à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho).

- Classe 3: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e à dessedentação de animais.

-Classe 4: águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento avançado, ou à navegação, à harmonia paisagística, ao abastecimento industrial, à irrigação e a usos menos exigentes.

A CETESB adota um índice de Qualidade das Águas (IQA) criado pela "National Sanitation Foundation" dos Estados Unidos da América. Esse índice é calculado a partir de 9 parâmetros principais que recebem pesos diferenciados na sua consideração, já que afetam a qualidade final da água em diferentes graus. Cada parâmetro tem sua qualidade avaliada dentro de uma escala que varia de 0 a 100. A ponderação de cada um desses parâmetros é feita após a análise da amostra de água, quando os resultados obtidos são confrontados com as curvas de qualidade das águas, criadas para este fim, que são apresentadas na Figura 1.3⁽⁶⁰⁾.

Assim, o IQA é determinado pelo produtório ponderado das qualidades de água correspondentes aos parâmetros: OD, coliformes fecais, DBO_{5,20}, temperatura da amostra, pH, nitrogênio total, fosfato total, sólidos totais e turbidez.

Desses parâmetros, a primeira preocupação reside no teor de oxigênio dissolvido (OD), pois a matéria orgânica lançada no corpo d'água é oxidada por bactérias que utilizam nesse processo o oxigênio dissolvido na água. Portanto, o teor de oxigênio dissolvido indica a carga de poluição de origem orgânica lançada no corpo d'água. Apesar de muito relativo, este é o critério que foi utilizado pelo Departamento de Águas e Esgotos (DAEE) para classificar as águas do estado de São Paulo⁽¹¹⁾.

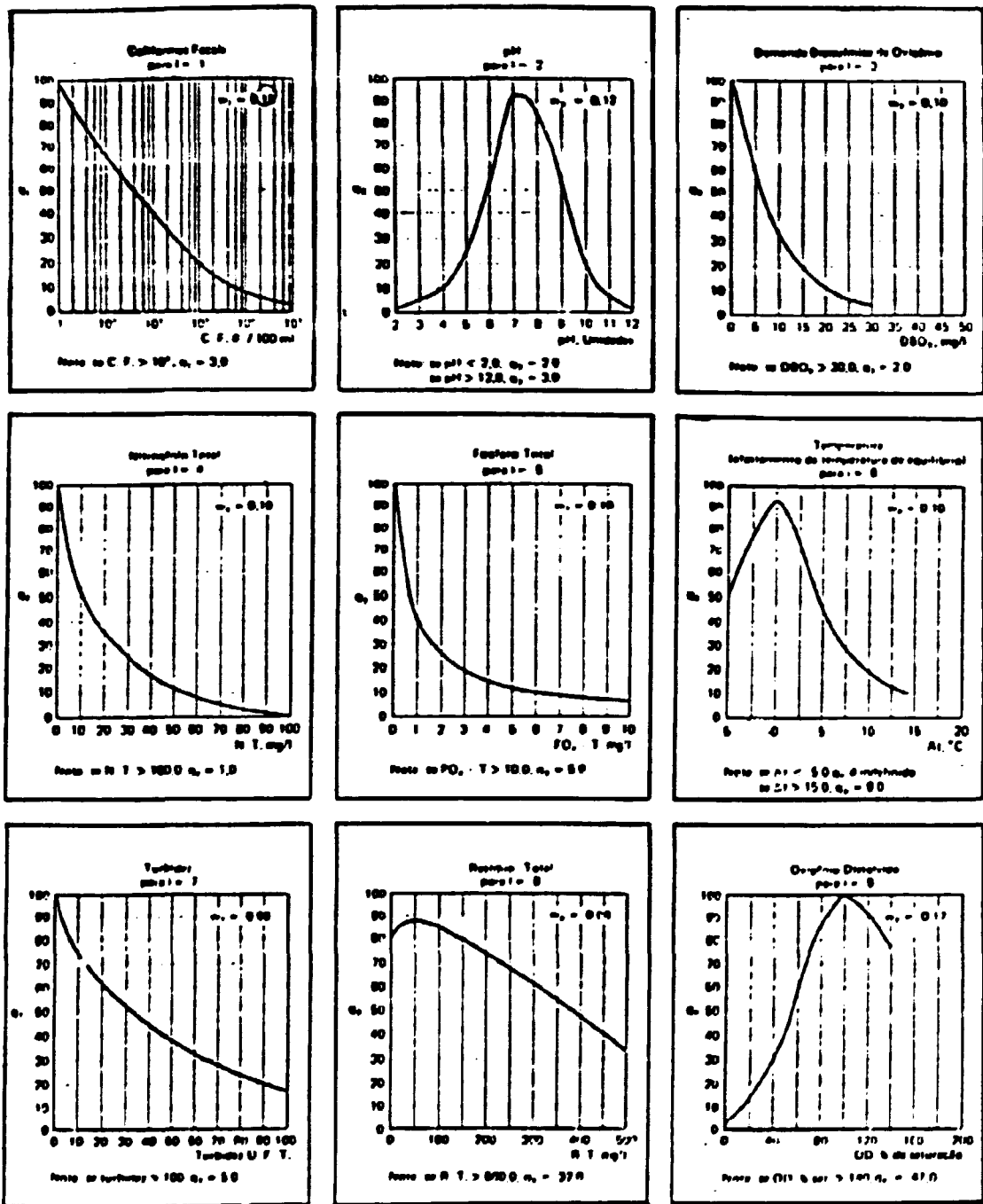


Figura 1.3 - Curvas para a determinação da qualidade das águas⁽⁶⁰⁾

Nesse critério, as águas do rio Pinheiros estão enquadradas na condição PESSIMA , com OD = 0 mg/l(55.50).

Um segundo critério é a contagem do número de colônias de Escherichia coli presentes , como indicadores cloacais . O coliforme só se reproduz dentro dos organismos hospedeiros. Como desaparece mais ou menos na mesma razão que a maioria das bactérias patogênicas quando lançados no meio ambiente, ainda é o melhor indicador de poluição de origem fecal recente(12). Nesse critério que varia de I a III , o rio Pinheiros está enquadrado na CLASSE III , que inclui rios com número de colônias superior a 100 colônias por mililitro . No Pinheiros , a concentração média de coliformes fecais é da ordem de 10^4 colônias /ml(50), resultando num GRAU DE POLUIÇÃO MUITO FORTE , PREJUDICIAL A SAUDE(54.55).

Testes de inibição da decomposição bacteriana completam a análise das condições das águas em regiões onde existem esgotos mistos , com possibilidade de conterem substâncias tóxicas provenientes de processos industriais . Assim pode ser feita uma comparação entre os valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) . Se nessa comparação, a DBO for muito baixa em relação a DQO, pode-se concluir que existem fatores inibidores da decomposição bacteriana . Tal inibição pode ser provocada por substâncias tóxicas presentes em concentrações que impedem o desenvolvimento adequado das bactérias, resultando em valores de DBO que não refletem a carga de material orgânico verdadeiramente presente no corpo d'água . O

rio Pinheiros, nesse critério, estaria enquadrado na CLASSE IV : DBO > 10 mg/l (252 C), pois sua DBO durante o ano de 1.988 variou entre 15 e 88 mg/l . No mesmo período a DQO variou entre 55 e 184 mg/l(50).

Os outros parâmetros considerados nas curvas de qualidade das águas podem variar muito na própria natureza. Entretanto, esse não é o caso do rio Pinheiros, onde os valores encontrados de nitrogênio total, fosfato total, turbidez e resíduo total são resultado da ação humana.

O cálculo do IQA é feito empregando-se a equação:

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i w_i \quad (1.1)$$

onde, IQA...índice de qualidade das águas expresso por um valor entre 0 e 100.

q_iqualidade do i -ésimo parâmetro expressa por um valor entre 0 e 100, obtido da respectiva curva de qualidade, em função da sua concentração ou medida.

w_ipeso correspondente ao i -ésimo parâmetro, atribuído em função da importância deste parâmetro para a qualidade global da água expresso por um valor entre 0 e 1 e,

n.....o número total de parâmetros considerados no cálculo.

Quando se avalia a qualidade das águas brutas considera-se principalmente o abastecimento público, podendo o IQA variar segundo a escala abaixo:

80 - 100	qualidade ótima
52 - 79	qualidade boa
37 - 51	qualidade aceitável
20 - 36	imprópria para tratamentos convencionais
0 - 19	imprópria

A amostra de água do rio Pinheiros coletada pela CETESB em 14/06/88 recebeu um IQA=13, confirmando que esta água é IMPRÓPRIA para o abastecimento público, mesmo que submetida a tratamento(59.80).

Um outro critério importante é o índice de toxicidade (IT) que relaciona a presença de substâncias potencialmente tóxicas, como metais pesados, compostos fenólicos e biocidas em geral. No cálculo do IQA os elementos tóxicos não são levados em conta. Entretanto, a Resolução CONAMA 20 não permite que as

concentrações de um ou mais elementos tóxicos ultrapassem os limites permitidos para a CLASSE I, com exceção do cromo total cujo padrão adotado foi o da CLASSE II do Decreto 8.468 de 08/09/76. O índice de toxicidade pode variar entre 0 e 1. Quando são obedecidas as restrições da CLASSE I e da CLASSE II no caso específico do cromo, o índice de toxicidade vale 1. Quando essas restrições não são obedecidas, vale 0. Nesse critério, as águas do rio Pinheiros estão enquadradas no INDICE DE TOXICIDADE = 0 (59.60).

Finalmente, a amostra de água coletada em cada ponto de amostragem deve ser avaliada pelo resultado do produto do IQA pelo IT(60).

1.2.2-0 Sedimento

Rigorosamente, o termo sedimento se restringe à condição do mesmo ser consequência da deposição de resíduos orgânicos(37). Num sentido mais abrangente este termo pode ser empregado para descrever argilas de aluvião, ricas em detritos orgânicos(62).

Neste trabalho, o termo sedimento será empregado para identificar qualquer material de origem sedimentar presente no fundo dos corpos d'água mesmo que suas características físicas estejam mais próximas da definição geológica de solo(38). Tal

procedimento objetiva diferenciar claramente o material presente no fundo do rio Pinheiros daquele presente nas camadas de solo e argila que o circundam e que possuem, basicamente, as mesmas características físicas e químicas.

1.2.2.1-As Frações do Sedimento

Um sedimento é composto, basicamente, por três frações determinadas de acordo com as suas características físicas: areia, silte e argila, como pode ser visto na Tabela 1.2. Nessa classificação vale ressaltar que as diferenças entre as três frações estão relacionadas principalmente com as suas origens e com os processos de metamorfose e transporte aos quais foram submetidas ao longo do tempo (62), sendo a fração argila aquela que possui a maior área específica. É por isso que participa mais ativamente nos processos físico-químicos que ocorrem em sistemas água-sedimento.

1.2.2.2-Argilas

As argilas são constituídas essencialmente de partículas cristalinas de dimensões coloidais e estrutura bem definida de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos

Tabela 1.2 -Características Físicas dos Materiais de Origem Sedimentar⁽³⁷⁾.

Tipo de Partícula	Diâmetro (µm)	Nº de Partículas por Grama	Area Superficial (cm ² /g)
areia	2 - 2.000	10 ⁴	23
silte	2 - 200	6x10 ⁴	454
argila	< 2	9x10 ¹⁶	8x10 ⁶

de silicatos hidratados de alumínio e ferro , com pequenos teores de elementos alcalinos e alcalinos terrosos . Além dos argilominerais, uma argila apresenta : matéria orgânica livre , sais solúveis , quartzo , pirita , mica , calcita ou outros minerais residuais , cristalinos ou não(27.62).

1.2.2.2.1-Estrutura Cristalina dos Argilominerais

A estrutura cristalina básica dos argilominerais é formada por grupos tetraédricos de átomos de oxigênio ao redor de cátions Si^{4+} e grupos octaédricos de hidroxila ao redor de cátions Al^{3+} ou , eventualmente , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Ti^{4+} (62).

Nessa estrutura os tetraédros se unem pelos vértices formando "folhas" . O empilhamento de uma "folha" de tetraédros com uma folha de octaédros forma uma "camada" 1:1 .Porém existe uma possibilidade muito grande de se formarem "camadas compostas" pelo rearranjo entre as camadas tetraédricas e octaédricas . É esse rearranjo que caracteriza cada argilomineral (27.62) . Na Figura 1.4, podem ser vistas as formações das folhas tetraédricas de SiO_4 , das folhas octaédricas de Al_2O_3 e da camada unitária do argilomineral mais simples , a caulinita .

1.2.2.2.2-Descrição das Estruturas Cristalinas Características de Alguns Argilominerais

Os diferentes grupos de argilas possuem diferentes propriedades físico-químicas . Esses grupos são classificados principalmente quanto à sua estrutura cristalina , considerando sua "cela unitária" , definida como a menor porção do reticulado cristalino , que por deslocamento ao longo dos eixos x , y e z , reproduz sua simetria tridimensional (27.e2), como mostra a Figura 1.4 . Os argilominerais , cujas estruturas serão descritas a seguir , são aqueles encontrados no sedimento do rio Pinheiros (item 3.2.3) .

CAULINITA E HALOISITA

A caulinita é constituída por camadas lamelares formadas pelo empilhamento de uma folha de silicato tetraédrico e uma folha de gibsita , cujas unidades $Al(OH)_3$ estão ligadas entre si por um átomo comum de oxigênio . Cada camada unitária tem uma espessura de aproximadamente 7 \AA . As camadas são empilhadas na direção do eixo c . A maneira e a perfeição do empilhamento não são constantes , diferenciando , graças a isso , os argilominerais do grupo da caulinita . Os argilominerais desse grupo possuem a fórmula estrutural $Al_4Si_4O_{10}(OH)_6$ (e2).

A estrutura cristalina da caulinita é eletricamente neutra, apresentando substituição isomórfica, o que lhe confere baixa capacidade de troca iônica, já que a substituição isomórfica só ocorre entre íons de tamanhos semelhantes e de mesma atividade química^(48,82).

A haloisita apresenta duas formas, a haloisita 2H₂O e a haloisita 4H₂O. A forma 2H₂O é formada pelas mesmas unidades estruturais que a caulinita (1:1), mas as camadas sucessivas se agrupam com tal desarranjo ao longo dos eixos a, b e c que formam uma estrutura curva, dando às partículas do argilomineral a forma tubular ou virada.

Na haloisita 4H₂O, essas camadas estão separadas por quatro moléculas de água. Quando aquecida entre 40°C e 100°C, ocorre uma transição irreversível da forma 4H₂O para a forma 2H₂O, acompanhada de uma contração do espaçamento basal c de 10 Å para 7 Å, devido a perda de duas moléculas de água. As fórmulas estruturais das haloisitas 2H₂O e 4H₂O são, respectivamente, Al₄Si₄O₁₀(OH)₈ e Al₄Si₄O₁₀(OH)₈.4H₂O. GRIM⁽²⁷⁾ acredita que podem ocorrer substituições isomórficas no retículo cristalino da haloisita. SANTOS⁽⁸²⁾ não é da mesma opinião.

ILITA

Os argilominerais do grupo da ilita são formados por camadas constituídas por uma folha octaédrica central de gibsite,

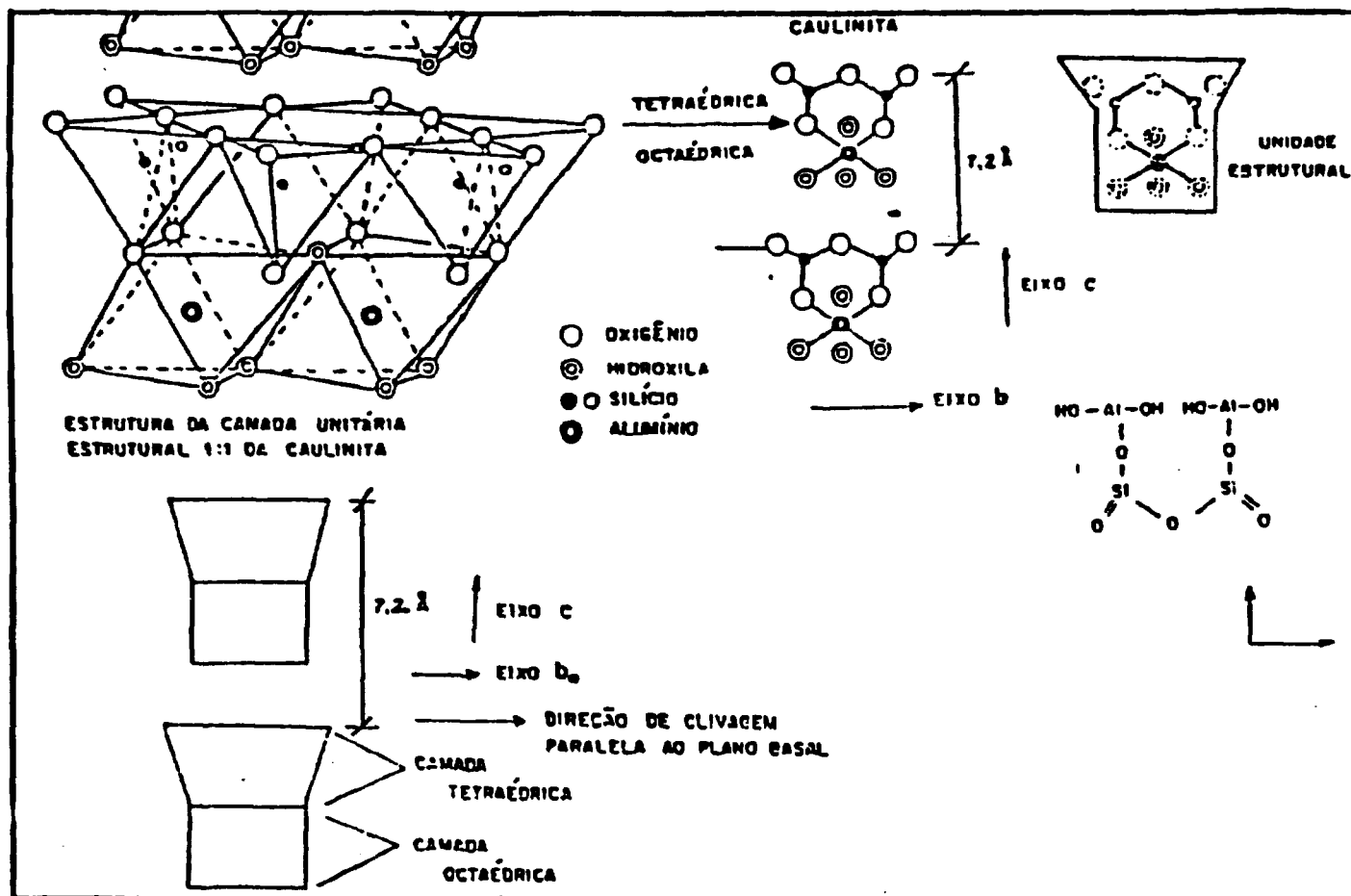


Figura 1.4 - Representação esquemática da camada unitária da caulinita.

entre duas folhas tetraédricas de silicato . Nas folhas de silicato , uma pequena parcela dos átomos de silício é sempre substituída por alumínio , ferro , magnésio ou titânio . Para cada átomo substituído aparece um íon de potássio entre as camadas unitárias . São esses íons que ligam as camadas sucessivas entre si e impedem que o retículo cristalino possa se expandir na presença de água . A espessura da camada estrutural da illita é de cerca de 10 Å e a sua composição química não pode ainda ser definida pois não é encontrada na forma pura (62).

CLORITA

Os argilominerais do grupo da clorita consistem de uma alternância regular de camadas unitárias semelhantes às da illita e da brucita . As camadas de brucita , hidróxido de magnésio $[Mg(OH)_2]$, consistem de uma dupla camada de oxidrilas em arranjo octaédrico , tendo , no centro do octaédro , um íon magnésio . Na camada de brucita , existe substituição isomórfica parcial do magnésio por alumínio ou ferro, que favorece um excesso de carga positiva para neutralizar as substituições por íons de alumínio que ocorrem nas folhas de silicato . A composição aproximada da camada tipo mica pode ser $(Si,Al)_2(Mg,Fe)_2O_2(OH)_4$ e da camada brucita $(Mg,Al)_2(OH)_2$. A espessura da camada estrutural da clorita é de cerca de 14 Å (62).

As estruturas cristalinas da caulinita, da illita e da clorita estão representadas na Figura 1.5. As distâncias

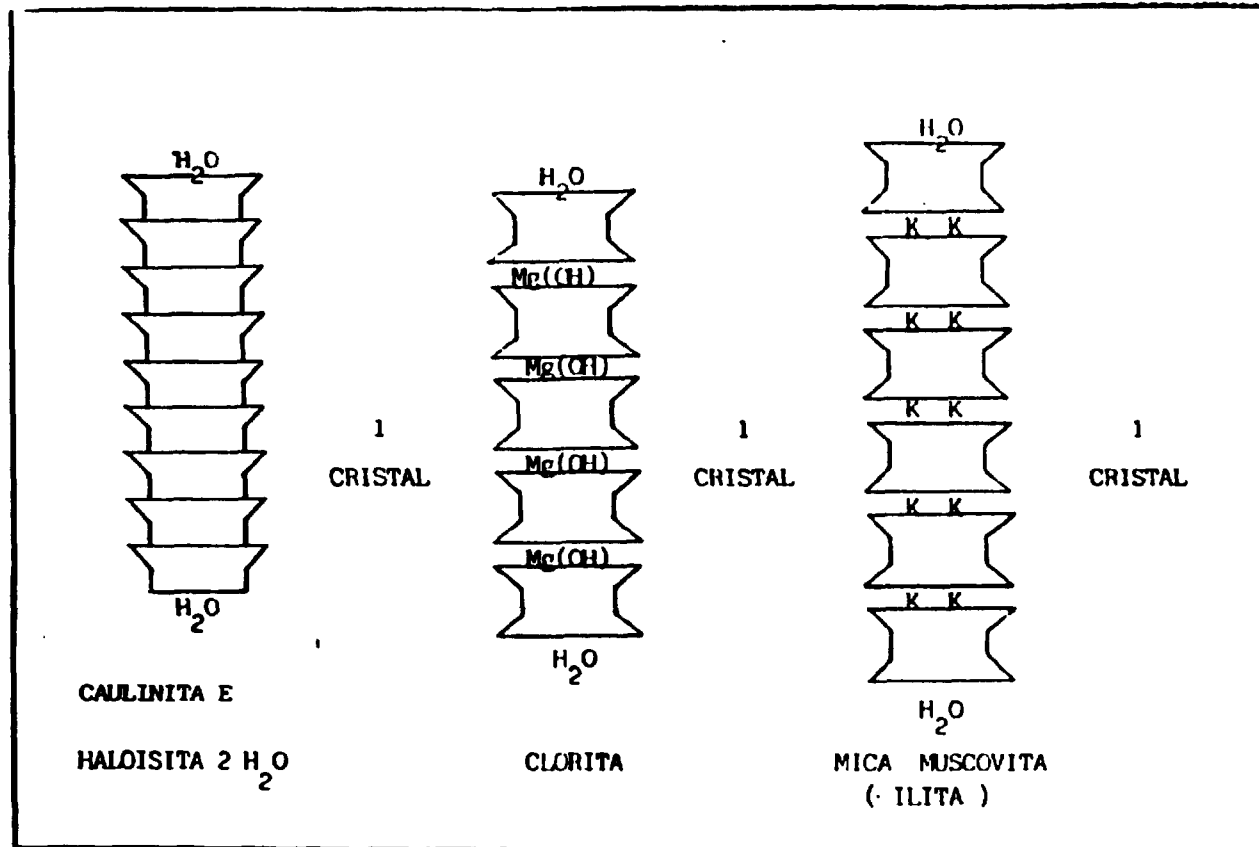


Figura 1.5 - Representação esquemática das estruturas cristalinas da caulinita, illita e clorita.

interplanares basais e as posições de substituição isomórfica, na Figura 1.6.

1.3-COMPORTAMENTO DOS RADIONUCLÍDEOS NO MEIO AMBIENTE

1.3.1-Distribuição dos Radionuclídeos Através do Ecossistema

Quando os radionuclídeos são liberados para o meio ambiente sob as condições denominadas "termo-fonte", o material é disperso espacialmente através do ambiente abiótico, principalmente através do ar e da água. A tendência de um radionuclídeo ser concentrado ou diluído, durante seu período de residência num ecossistema, depende da eficiência quantitativa dos seus processos de transporte⁽⁷²⁾.

O termo-fonte é normalmente a descrição da liberação. Nessa descrição podem ser incluídos o tipo de radionuclídeo, com suas formas físicas e químicas, além da frequência, da quantidade e da distribuição espacial da liberação.

A maioria dos efluentes liberados pelas instalações nucleares estão sob as formas de suspensão ou solução em meio aquoso ou gasoso. Devido a isso, sofrem um efeito geral de dispersão, onde as concentrações dos radionuclídeos no ar e na

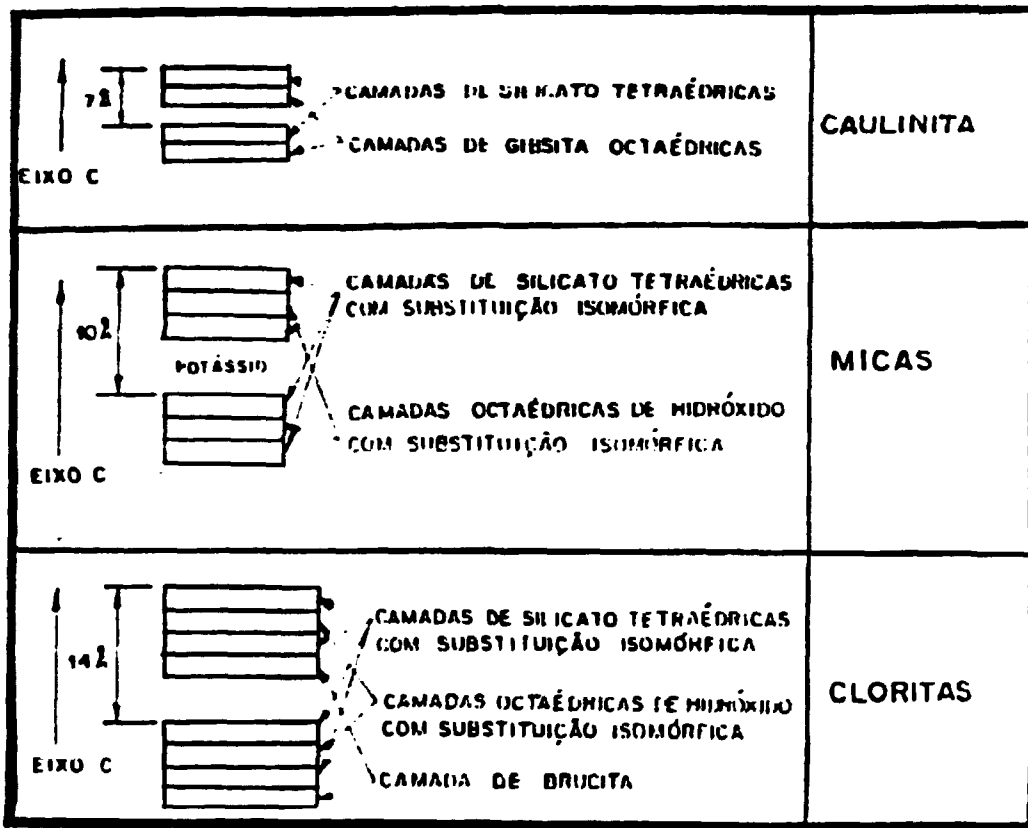


Figura 1.6 - Representação esquemática do empilhamento estrutural dos argilominerais dos grupos da caulinita, illita e clorita.

água geralmente diminuem com a distância do ponto de liberação , com velocidade e razão determinadas pelas condições de mistura do meio , principalmente a turbulência .

Na Figura 1.7 . está representado de modo esquemático o transporte dos radionuclídeos através dos vários compartimentos do ecossistema.

Os radionuclídeos , logo após serem lançados no ar e na água , ficam também sujeitos ao fenômeno de deposição. Essa deposição pode se dar por sedimentação , precipitação , impactação e adsorção .

A sedimentação é o processo que predomina quando os radionuclídeos estão na forma particulada e atingem um diâmetro aerodinâmico maior que 20 μm , que os torna sensível à ação das forças gravitacionais⁽³⁷⁾.

A precipitação pode ocorrer pela soma de dois processos , o "rain-out" e o "wash-out" . "Rain-out" é o processo onde o particulado de pequenas dimensões sofre um processo de crescimento através do fenômeno de nucleação , formando aerossóis de tamanhos maiores . Quando o aerossol atinge tamanho suficiente para sofrer a ação da gravidade , começa a precipitar . "Wash-out" é o processo onde o material gasoso ou particulado de pequenas dimensões dispersos na atmosfera são precipitados, ou arrastados, pelo impacto das gotas de chuva , ou flocos de neve , que caem⁽³⁷⁾.

A impactação é um processo onde partículas de diferentes tamanhos , sujeitas aos fenômenos de convecção , se chocam entre si e com superfícies sólidas , ficando aderidas .

A adsorção química e a troca iônica ocorrem quando os radionuclídeos dissolvidos em meio aquoso interagem com substâncias sólidas por vários processos .

Uma vez ligados ao solo , sedimento e particulados de origem orgânica , os radionuclídeos podem ser novamente colocados em disponibilidade pela ressuspensão pelo vento , ou pela turbulência em rios e mares^(24,37).

Dessa forma as plantas podem incorporar radionuclídeos diretamente do solo , no seu processo de nutrição , ou tê-los depositados superficialmente sobre suas partes aéreas⁽³⁷⁾.

Já os animais podem incorporar os radionuclídeos através da inalação de gases e particulados radioativos ou através da ingestão de plantas e animais contaminados ou , também pela deposição superficial dos radionuclídeos sobre seu tegumento .

Existem no meio ambiente compartimentos chamados "sorvedouros" ou "sifões", os quais, uma vez absorvendo um poluente , o retém indefinidamente , não o recolocando em disponibilidade . Entre esses sorvedouros estão as camadas mais profundas do solo para onde migram os radionuclídeos ligados aos sedimentos^(37,73).

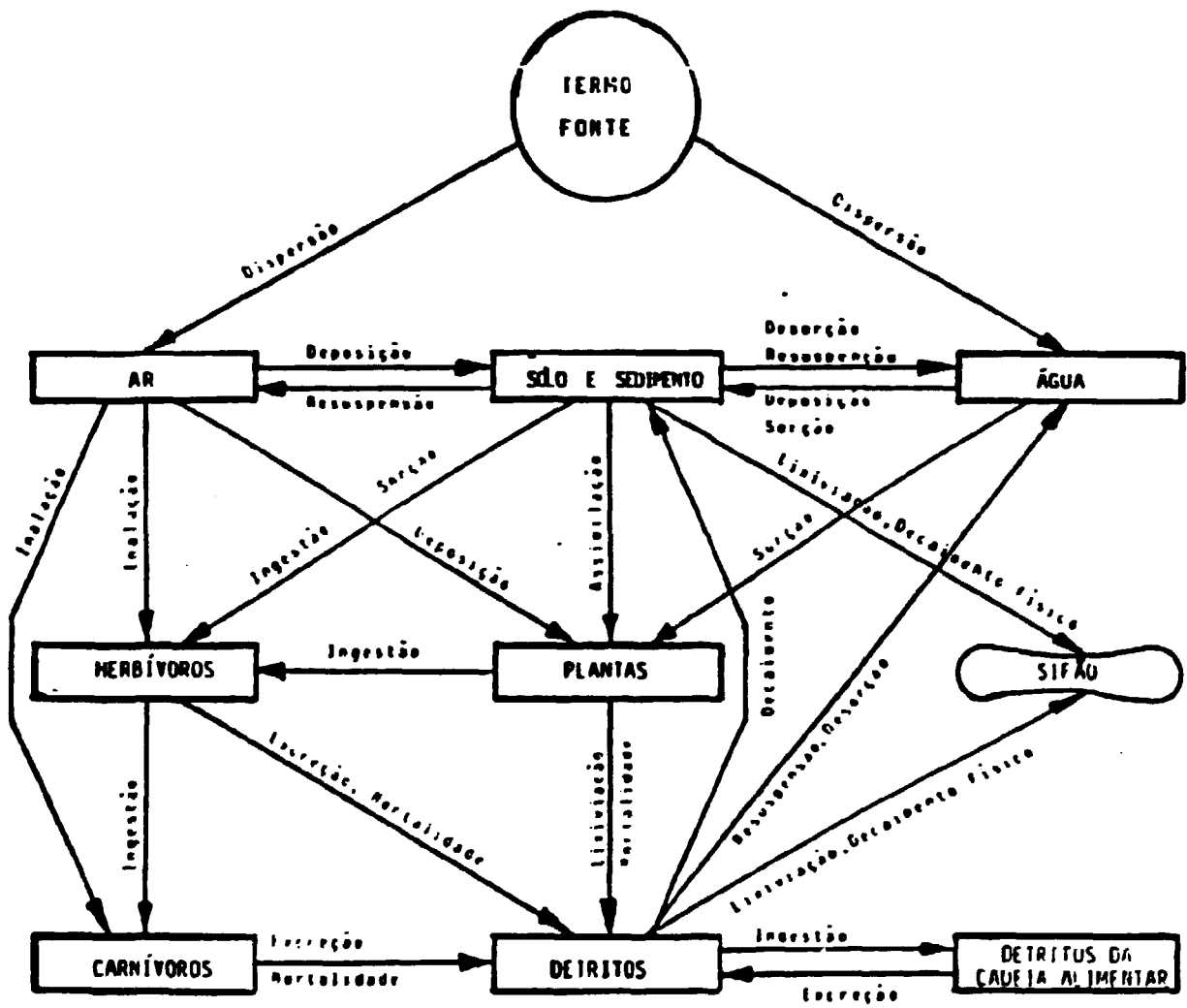


Figura 1.7 - Transporte dos radionuclídeos através dos vários compartimentos do ecossistema⁽³⁷⁾.

1.3.2-Processos de Mistura , Transporte e Retenção dos Radionuclídeos no Ambiente Aquático

Os efluentes radioativos apresentam íons em diferentes formas e estados de oxidação , mas quando dispersos na natureza , os elementos artificiais tendem a seguir o mesmo comportamento de seus isótopos naturais .

Assim , nas diluições de efluentes líquidos por corpos d'água de grandes volumes , os cátions geralmente são encontrados num só estado de oxidação . Esta constatação facilita o estudo dos mecanismos pelos quais os radionuclídeos são fixados ou não nos diversos compartimentos que atravessa na sua movimentação através do meio ambiente .

O processo de mistura dos radionuclídeos no ambiente aquático é bastante complexo , sendo governado por diferentes fatores , distintos e específicos do corpo d'água receptor , que regem as condições de transporte e transformação desses radionuclídeos . Uma síntese dos mecanismos que afetam a migração e a fixação dos radionuclídeos no meio ambiente pode ser vista na Tabela 1.3(16).

O transporte dos radionuclídeos pelas águas superficiais pode ser muito rápido ou muito lento , dependendo da sua capacidade de se manter em solução . Se o radionuclídeo se apresentar na forma de um sólido em suspensão pode ser sedimentado no fundo,

Tabela 1.3- Fatores que mais afetam a migração e a fixação de radionuclídeos no meio ambiente(16).

PROCESSOS DE TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO

Transporte

Movimento da água
Advecção e difusão induzida pela descarga
Advecção e difusão do próprio ambiente
Movimento do sedimento

Transferência intermediária

Absorção e adsorção
Volatilização

Degradação e decaimento

Decaimento radioativo

Transformação

Fração de crescimento do radionuclídeo filho

FONTE PUNTUAL E NÃO PUNTUAL / CONTRIBUIÇÃO DOS SEQUESTRADORES

Descarga direta : de rotina ou acidental
Deposição a partir da atmosfera
Assoreamento e erosão do solo
Migração de /ou para as águas subterrâneas

sendo filtrado por organismos ; ou ser absorvido pelas plantas aquáticas . Se estiver em solução , pode ser absorvido ou adsorvido pelas partículas em suspensão , ou ainda , ser assimilado por plantas e animais . Os sólidos em suspensão , organismos em decomposição e excrementos se fixam no fundo , se tornando parte de um substrato rico do qual se servem os "benthos" (6.73). Assim , o sedimento dos corpos d'água superficiais age como sequestrador temporário ou permanente para os radionuclídeos poluentes . Entretanto , esses radionuclídeos podem ser recolocados em disponibilidade quando ressuspensos pela turbulência , ou removidos por dragas e transportados para outros locais como acontece com o sedimento do rio Pinheiros . Nesse caso , o sedimento pode ser considerado como fonte secundária de contaminação radioativa , principalmente se ocorrer dessorção dos radionuclídeos(49).

1.3.3-Comportamento dos Radionuclídeos em Materiais Sedimentares

Uma característica importante do material de origem sedimentar é a sua capacidade de retenção de cátions.

Os mecanismos pelos quais os radionuclídeos são fixados pelos constituintes dos sedimentos são principalmente a adsorção na superfície das partículas sedimentares , a precipitação na forma de óxidos e hidróxidos , a troca iônica , a quelação pela matéria orgânica, principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, ou mesmo, a retenção mecânica (19.45).

A precipitação química dos óxidos e hidróxidos ocorre principalmente quando o pH do sistema é alto, ou seja, quando o sedimento do fundo do corpo d'água for de origem calcária. Nessas condições são precipitados os cátions do grupo das terras raras e, em pH superior a 9, o grupo dos alcalinos terrosos.

A troca iônica pode ser o principal mecanismo envolvido no comportamento dos sedimentos frente aos íons presentes na fase aquosa⁽¹⁶⁾. Na capacidade de troca iônica influem as características mineralógicas e estruturais, inerentes aos argilominerais presentes no sedimento. Além disso todos esses fatores podem ser alterados pelas condições do meio ambiente, como variações de temperatura entre o inverno e o verão, maior ou menor índice pluviométrico ou vazão e volume de água mínimo e máximo nos períodos de estiagem ou de chuva⁽⁴⁹⁾.

1.4-TEORIA DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

1.4.1-Mecanismos de Sorção e Dessorção

Os mecanismos de sorção e dessorção dependem da forma iônica, formação e precipitação da forma mineral, hidrólise e complexação, oxidação e redução e formação de colóides e polímeros^(18,35).

Sorção é um termo geral que se refere aos processos de sequestro e retenção de um material seja por adsorção , que é a adesão apenas superficial dos materiais seja por absorção , que implica na penetração da substância em questão através dos sólidos . Esta postura é muito conveniente em radioecologia , onde fica difícil a diferenciação entre os dois processos . A ocorrência da sorção geralmente implica que uma dada substância esteja presente na interface sólido-líquido , em concentrações maiores do que no meio da solução(18.38).

Para que os materiais presentes no meio fluido possam ser adsorvidos , devem ter uma probabilidade finita de chegarem a uma superfície sendo que essa probabilidade aumenta com a sua concentração , com a área superficial do sólido e com a taxa em que o fluido novo entra em contato com a superfície do sólido. Para que um material seja preferencialmente retirado da solução devem existir uma ou mais forças de ligação entre ele e a superfície . Entre essas forças se incluem :

-Atração molecular ou força de Van der Waals,

-Atração eletrostática ,

-Quimiosorção,

-Forças capilares.

A atração molecular é devida a ação de forças eletros-

táticas que fazem as moléculas se comportarem como osciladores polares, e assim, podem se orientar de modo a causar a atração. Estas forças são fracas e contribuem muito pouco para a sorção.

Um sólido presente num meio líquido geralmente apresenta uma carga elétrica de superfície proveniente da dissociação dos íons ali presentes, da adsorção de íons, ou de substituições isomórficas. A carga presente na superfície do sólido corresponde uma carga de mesma grandeza porém de sinal contrário, distribuída pelo líquido nas vizinhanças do sólido, formando esse conjunto a chamada "dupla camada", onde de um lado se agrupam íons de carga negativa e do outro, íons de carga positiva. Quando a dupla camada está formada, as trocas ocorrem entre os elementos presentes na solução sob a forma iônica e os íons da dupla camada, podendo esta adsorção ser ou não reversível (41.44.45).

A quimiossorção se refere a ligação efetiva entre a superfície e o material em questão. Esta forma de ligação envolve grandes calores de absorção que tornam a reação irreversível, a menos que uma energia considerável seja fornecida ao sistema(18).

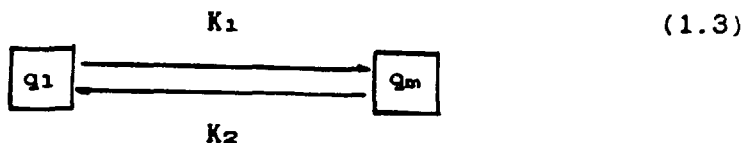
Algumas superfícies são porosas, tendo seus poros preenchidos por água. Assim, essas superfícies podem reter um material através da ação das forças capilares e da tensão superficial entre o líquido e os sólidos.

1.4.2-Definição de Coeficiente de Distribuição

A distribuição do radionuclídeo entre as fases sólida e líquida envolve reações de troca que acontecem quando o equilíbrio é estabelecido :



onde A_1 representa um átomo na fase líquida , M representa a superfície do material e AM representa a condição na qual A está sorvido em M . Esta reação também pode ser representada em termos de cinética de um sistema de compartimentos :



onde q_1 é a concentração do radionuclídeo na fase líquida , q_m a concentração do radionuclídeo na fase sólida e K_1 e K_2 taxas constantes que exprimem as velocidades de transferência entre as fases . Este modelo assume uma cinética de primeira ordem , onde a taxa de desorção é proporcional a q_m . Para a utilização deste modelo , os valores para as taxas são determinados sob condições conhecidas e constantes .

Assumindo que estas condições são constantes, pode-se dizer que K_1 e K_2 são constantes características do sistema em questão. Assim, as equações que descrevem este sistema são(73):

$$\frac{dq_1}{dt} = K_2 q_m - K_1 q_1 \quad (1.3)$$

e

$$\frac{dq_m}{dt} = K_1 q_1 - K_2 q_m \quad (1.4)$$

Estas equações são resolvidas assumindo que $q_1 + q_m = q(0)$. Por integração obtém-se q_1 e q_m como função do tempo após a adição de $q(0)$ quantidade de radionuclídeo para a fase líquida. Considerando assim, que $q_1 = q(0)$ e que $q_m = 0$, no tempo $t = 0$, tem-se :

$$q_1 = \frac{K_2 q(0)}{K_1 + K_2} + \frac{K_1 q(0)}{K_1 + K_2} \cdot [\exp-(K_1 + K_2) t] \quad (1.5)$$

Com estas equações podem ser construídas curvas que

relacionam as concentrações dos radionuclídeos nas fases sólida e líquida em função do tempo, estabelecendo uma relação governada pelos valores relativos das constantes K_1 e K_2 . Portanto, no equilíbrio tem-se:

$$\frac{q_m}{q_l} = \frac{K_1}{K_2} \quad (1.6)$$

onde a taxa de sorção $q_l K_1$ é igual a taxa de desorção $q_m K_2$ e a velocidade com que o equilíbrio é estabelecido é governada pela taxa constante de troca (K_{ex}).

$$K_{ex} = K_1 + K_2 \quad (1.7)$$

Na prática o que importa é a razão entre as concentrações entre os meios sólido e líquido⁽⁷³⁾. A razão entre as concentrações no equilíbrio é, frequentemente, chamada de coeficiente de distribuição (K_d), e é definida como⁽⁷³⁾:

$$K_d = \frac{\text{atividade/massa final da fase sólida (em gramas)}}{\text{atividade/volume final da fase líquida (em mililitros)}} \quad (1.8)$$

A medida de coeficientes de distribuição em laboratório ou em campo é um ótimo recurso para se estimar a tendência de um sólido a sorver os materiais dissolvidos em solução .

1.4.3- Fatores que Influenciam o Coeficiente de Distribuição

O coeficiente de distribuição é função das variáveis físicas e químicas do sólido , do líquido e do radionuclídeo . Como resultado, os valores de K_d costumam ser constantes apenas para um dado sistema sob condições específicas, variando muito, algumas ordens de magnitude, em diferentes situações(19.22.24.35).

Como nos rios existem regiões de turbulência e remanso, ou seja , diferentes atividades hidrodinâmicas , existe uma variação considerável de granulometria entre o sedimento das margens (região litorânea do rio) e aquele situado no canal principal(49). Nas regiões de menor turbulência , o sedimento tem menor granulometria e contém maior quantidade de detritos orgânicos , enquanto que no canal principal , a granulometria do sedimento é maior e a presença de detritos orgânicos reduzida(5).

Nessas regiões de remanso existe uma concentração maior de argilas e colóides, que têm maior área específica e maior capacidade de sorção . Portanto o K_d desse sedimento geralmente é maior que o do sedimento situado na região de maior turbulência .

As superfícies das argilas e dos colóides estão normalmente carregadas com cargas negativas e atraem as moléculas de água e os cátions dissolvidos . A capacidade de absorver e reter cátions é chamada "capacidade de troca catiônica" e é expressa em mEq/100g de argila por cada 100 gramas de argila . A capacidade de troca iônica depende da natureza física e química das partículas do sedimento , bem como da natureza da fase líquida . Um cátion pode deslocar outro cátion ligado à superfície dos colóides . Essa capacidade de troca vai depender da concentração relativa entre os íons envolvidos , sua carga, sua velocidade de movimento ou atividade química . Por isso um mesmo sedimento absorve diferentes radionuclídeos em diferentes graus⁽³⁴⁾.

Como as superfícies possuem uma capacidade restrita para sorver elementos , os valores de K_d são calculados para certas faixas de concentração^(8.35.73) . Quando a solução é relativamente diluída, um aumento da sua concentração pode levar a um aumento equivalente da concentração na fase sólida e assim, o K_d permanece praticamente constante . Entretanto, quando esta concentração aumenta muito, pode ocorrer uma saturação das superfícies dos sólidos que , assim , não conseguem mais absorver diminuindo os valores de K_d . Em soluções muito diluídas o K_d independe da concentração do radionuclídeo^(8.9.14.53.67).

Num sistema de laboratório é importante o estudo das espécies químicas presentes na solução e que podem competir com o radionuclídeo adicionado , nos processos de sorção e desorção ,

ou ainda que formam complexos com esse radionuclídeo (8).

No caso do córrego do Jaguaré e do rio Pinheiros é importante lembrar a condição de anoxia das águas e considerá-la na determinação do K_d do tório, já que os resultados encontrados na literatura são discordantes neste ponto, para a série dos actínídeos(8.14.67). Alguns desses resultados, entretanto, se referem a medidas "in situ", onde as condições de estratificação dos corpos d'água não são mencionadas. Nesse caso, o fator de alteração dos resultados de K_d poderia ser as diferenças de temperatura e não propriamente a condição de anoxia.

A influência da temperatura sobre os valores de K_d de vários radionuclídeos está relacionada com a ação deste fator sobre as velocidades de reação dos íons, sendo mais ou menos significativa, dependendo do tipo de argilomineral que compõe o sedimento(14.28.28.65).

O pH exerce importante efeito sobre os valores de K_d , pois a distribuição das cargas na superfície do sedimento é alterada pela presença de íons H^+ que competem na ocupação dos sítios ativos, diminuindo a possibilidade dos outros cátions presentes na solução serem trocados em pH baixo, quando as estruturas dos argilominerais podem ser colapsadas ou destruídas, inativando sua propriedade de trocador catiónico. Em pH alto, podem ser dissociados os radicais orgânicos presentes nas superfícies das partículas, sendo os mesmos substituídos por grupos (OH^-) (8.28.28).

Assim, a divulgação dos valores de K_a deve ser acompanhada da indicação de todas as condições sob as quais estes valores foram determinados, a fim de possibilitar uma comparação desses resultados antes da sua aplicação. Tal procedimento é corrente, pois os métodos de determinação de coeficiente de distribuição ainda não são padronizados(10.18.19).

1.5-DESCRIÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS ESTUDADOS

A escolha dos radionuclídeos a serem estudados foi baseada na avaliação radio sanitária da área sob influência do IPEN (34), realizada em 1.988, que concluiu que apenas os emissores gama se apresentavam como críticos sendo, desses emissores o ^{137}Cs , o ^{134}Cs , o ^{60}Co e o ^{234}Th , nesta ordem, aqueles que mais contribuem para a atividade total liberada nos efluentes líquidos do IPEN. Apesar do ^{234}Th não ser um radioisótopo importante do ponto de vista radiológico, é um excelente traçador e foi escolhido porque sabia-se, seguramente, que o tório era um dos elementos mais liberado nos efluentes do IPEN, o que torna importante estudá-lo.

As características dos radionuclídeos considerados neste trabalho serão descritas e definidas a seguir. São elas, as constantes químicas, físicas e biológicas de interesse em proteção radiológica, (17.29.31.32.38):

f_1 : coeficiente fracional de transferência do radionuclídeo do trato gastrointestinal para o sangue.

Classe de Inalação (CI): classificação da forma físico-química em que se encontra o radionuclídeo inalado, segundo a taxa de "clearance", na região pulmonar. São as seguintes, as classes de inalação:

D: quando as meias vidas dos radionuclídeos na região pulmonar são menores que 10 dias.

W: quando as meias vidas na região pulmonar estão entre 10 e 100 dias.

Y: quando as meias vidas na região pulmonar são maiores que 100 dias.

Limite Anual de Incorporação (ALI): limite secundário de incorporação de radionuclídeos por inalação ou ingestão, considerando um período de 50 anos de dose equivalente efetiva, para a incorporação ocorrida num período de um ano, sendo de 0,05 Sv para limitar os efeitos estocásticos e de 0,5 Sv para limitar os efeitos não estocásticos. Todos os limites que serão apresentados a seguir se referem a limitação dos efeitos estocásticos, salvo se indicada a limitação para efeitos não estocásticos, como no caso da incorporação do ^{230}Th .

Concentração no Ar Derivada (CAD): Concentração por metro cúbico de ar de um radionuclídeo, na forma de aerossol de diâmetro aerodinâmico médio de $1\ \mu$, no ar respirado por um homem referência, num período de um ano.

Fator de Transferência Sistêmica: fração do radionuclídeo ingerido ou inalado que deixa o compartimento de transferência (p. ex., o sangue) e se deposita em um órgão ou tecido específico.

1.5.1-Césio

Na Natureza

O césio é um metal alcalino de alta solubilidade , encontrado na natureza sempre associado com outros membros da série $\text{NH}_4 - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs}$. Devido à sua alta reatividade não é encontrado na natureza como metal livre , pois sendo o mais eletropositivo dos elementos é muito reativo , tanto no estado metálico , como nos estados combinados . No estado metálico é um forte agente redutor com uma alta capacidade de ligação iônica ; no estado combinado , os seus íons são considerados os mais estáveis dos cátions(29).

É devido a essa eletropositividade que o césio forma hidróxidos fortes que reagem facilmente , mesmo com os ácidos orgânicos mais fracos . A probabilidade dessa reação é determinada pela facilidade com que os hidrogênios da molécula orgânica podem ser removidos . As propriedades dos sais formados a partir dessas reações ainda não foram bem estudadas, entretanto sabe-se que os sais hidratados e ácidos tendem a se precipitar em meio

aquoso⁽²⁹⁾. Como podem existir em vários estados polimórficos , com solubilidade variável , podem ou não exibir as propriedades dos eletrólitos normais , dependendo da concentração crítica que leva a formação micelar devido à associação de íons e moléculas , diminuindo o valor dessa concentração com o aumento da massa molecular do ácido orgânico envolvido (29).

A concentração relativa do césio na crosta terrestre é cerca de 7 ppm (72) , entretanto em alguns tipos de solo pode chegar até 26 ppm (29) . São conhecidos dois minerais distintos contendo maiores teores de césio : a polucita que é um aluminossilicato hidratado de césio ($2\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a rodizita, um borato hidratado de berílio , sódio e césio (29).

A solubilidade do césio na água marinha é maior que sua solubilidade na água doce . Assim , na água do mar , essa concentração varia entre 0,1 e 0,5 ppm (29.72) e na água de rios , entre 4×10^{-6} e 7×10^{-4} ppm^(10.72).

Principais Propriedades Químicas^(29.46.72)

Número atômico - 55

1ª energia de ionização - 90 kcal

Configuração - $6s^1$

Raio atômico - 2,67 Å

Raio iônico - 1,69 Å

Principais Propriedades Nucleares (17.24.30.31.32.40)

O céσιο é encontrado na natureza com apenas um isótopo estável ,o ^{133}Cs , considerado de abundância 100 %. Seus isótopos artificiais vão do número 114 ao 148 , sendo alguns obtidos por irradiação com partículas alfa , prótons , neutrons e partículas pesadas , outros pela fissão do urânio ou pelo decaimento de seus produtos de fissão (40).

Os dois isótopos de maior importância do ponto de vista radiológico são o ^{134}Cs e o ^{137}Cs .

Césio-134

Meia-vida física : 2,06 anos

Meia-vida biológica : adultos = 50 - 150 dias
crianças = 44 dias

Meia-vida efetiva : 65 dias

Obtenção : produto de ativação do ^{133}Cs , obtido em reatores nucleares; produto de fissão do urânio.

Principais energias e modos de decaimento (MeV) :

Partículas beta : 0,089 (27%) ; 0,66 (70%)

Raios gama : 0,605 (98%) ; 0,795 (85%)

Propriedades biológicas : segue o metabolismo do potássio se distribuindo de maneira uniforme pelo corpo . Nos materiais biológicos sua concentração é sempre expressa em relação a concentração de potássio presente .

Ingestão normal do elemento estável : 10^{-5} g/dia

Principais parâmetros que relacionam dosimetria e metabolismo humano :

$$f_1 = 1,0$$

$$\text{LIA (Bq)} = 3 \times 10^6 \text{ (oral)}$$
$$4 \times 10^6 \text{ (inalação)}$$

Classe de inalação = D

$$\text{CAD (Bq/m}^3 \text{)} = 2 \times 10^3$$

Retenção no corpo humano dada pela função :

$$R(t) = 0,1 \exp(-0,693t/2) + 0,9 \exp(-0,693t/110) \quad (1.8)$$

onde τ é dado em dias.

Césio-137

Meia-vida física : 30,2 anos

Meia-vida efetiva : 70 dias

Obtenção : produto de fissão do urânio , formado nos testes nucleares e na queima de combustível de reatores nucleares .

Principais modos e energias de decaimento (MeV) :

Partículas beta : 0,51 (94%) ; 1,18 (6%)

Raios gama : 0,66 (85%)

Principais parâmetros que relacionam dosimetria e metabolismo humano :

$f_1 = 1,0$

$$\text{LIA (Bq)} = 4 \times 10^6 \text{ (oral)}$$
$$6 \times 10^6 \text{ (inalação)}$$

Classe de inalação = D

$$\text{CAD (Bq/cm}^3 \text{)} = 2,0 \times 10^3$$

1.5.2-Cobalto

Na natureza

O cobalto é um metal de transição de reatividade moderada e atividade ferro-magnética . Sua química está confinada aos estados de oxidação 2+ e 3+ , pois estados de oxidação superiores são muito instáveis e possuem propriedades oxidantes muito fortes . Ocorre na natureza apenas como sulfeto (Co_3S_4) e arseneto (CoAs) sempre associado a ferro , níquel e cobre⁽⁴⁶⁾.

O íon cobalto(III) pode oxidar a água a hidrogênio , não ficando em solução aquosa a não ser que forme complexos⁽⁵¹⁾. Na ausência de agentes complexantes , o Co^{3+} é reduzido pela água , porém na presença de agentes complexantes doadores de nitrogênio, como EDTA e NH_3 sua estabilidade é muito grande . Por exemplo ,

o ion cobalto(III) colocado numa solução aquosa contendo ions cloreto e amônio forma o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. A valência primária ou estado de oxidação do cobalto é 3+ e essa valência é neutralizada pela presença dos três ions de cloro . A valência secundária ou índice de coordenação do cobalto(III) é 6, portanto permite sua ligação com seis outros átomos ou moléculas denominadas ligandos ou grupos ligantes . Neste tipo de estrutura com seis ligandos os complexos de cobalto (III) assumem um arranjo octaédrico (51).

Os complexos formados com cobalto(II) podem ser octaédricos ou tetraédricos , podendo as duas formas conviverem no estado de equilíbrio quando possuírem o mesmo ligando . Os complexos tetraédricos são formados por ions haletos , pseudohaletos e hidróxidos , enquanto que os complexos octaédricos são formados pelos doadores de nitrogênio e pela própria água . Esses complexos possuem certa instabilidade , sendo por isso facilmente oxidados no meio ambiente.

Existem , ainda , complexos de cobalto(I) que envolvem ligandos do tipo ácido e cuja coordenação é trigonal bipiramidal ou tetraédrica, porém não são encontrados nas águas superficiais.

As moléculas orgânicas podem se unir como ligandos com ions de cobalto formando complexos , pois geralmente utilizando-se de duas ou mais posições de ligação com o átomo central . Por isso os grupos formados por essas moléculas são chamados multidentados ou quelatos (51).

Principais Propriedades Químicas

Número atômico - 27

Configuração - $3d^7 4s^2$

1ª energia de ionização - 181 kcal

Raio atômico - 1,15 Å

Raio iônico - 0,72 (+2) , 0,63 (3+) Å

Principais Propriedades Nucleares

O cobalto natural possui apenas um isótopo estável , o ^{59}Co . Possui 12 isótopos radioativos que vão do número 54 ao 56 e que são obtidos por irradiação com partículas alfa , prótons , deuteronos , trítio e neutrons (⁴⁰).

O isótopo de maior importância do ponto de vista radiológico é o ^{60}Co .

Cobalto-60

Meia-vida física : 5,27 anos

Meia-vida biológica : aproximadamente 7 dias , com um componente de longa duração de até 60 e 80 dias.

Meia-vida efetiva : 9,5 dias .

Principais modos e energias de decaimento (MeV) :

Partículas beta : 0,315(99,745%)

Raios gama : 1,173(100%) ; 1,333(100%)

Propriedades biológicas : elemento essencial à vida , ativador de transformações enzimáticas e cofator da vitamina B₁₂ (cobalamina)(20).

Ingestão normal do elemento estável : 3×10^{-4} g/dia

Concentração do elemento no corpo humano : 5×10^{-3} g

Principais parâmetros que relacionam dosimetria e metabolismo humano :

$f_1 = 0,3$ (complexos orgânicos e compostos inorgânicos)

$f_1 = 0,05$ (óxidos e hidróxidos na presença de carregadores)

LIA (Bq) = 7×10^6 ($f_1 = 0,3$ oral)

2×10^7 ($f_1 = 0,05$ oral)

6×10^6 ($f_1 = 0,05$, inalação , IC - W)

1×10^6 ($f_1 = 0,05$, inalação , IC - Y)

Classes de inalação (IC) = Y (óxidos , hidróxidos , haletos e
nitratos)

W (outros compostos)

CAD (Bq/cm³) = 5×10^2

3×10^3

Órgão alvo : trato gastrointestinal

Retenção no corpo dada pela expressão :

(1.9)

$$R(t) = 0,5 \exp(-0,693t/0,5) + 0,3 \exp(-0,693t/6) + \\ + 0,1 \exp(-0,693t/60) + 0,1 \exp(-0,693t/800)$$

onde t é dado em dias .

1.5.3-Tório

Na Natureza

O tório é o segundo elemento da série dos actinídeos , também conhecida como série 5f . É mais abundante em materiais ácidos que em alcalinos e é encontrado na natureza apenas na forma tetravalente , apesar de possuir estados de oxidação que vão de 0 a 4+ (14.39).

Nos materiais geológicos , o tório é sempre um constituinte traço (no máximo 12 ppm)⁽⁷⁾ de minerais contendo fósforo , óxidos ou silicatos e sorvido em argilas e colóides ⁽⁷⁾. As maiores concentrações de tório são encontradas na torianita (ThO₂) e na torita (ThSiO₄) , incorporadas na estrutura da zirconita . A maior fonte de tório é a monazita (Ce,La,Y,Th)PO₄ que contém de 3,9% até 20% de ThO₂ . Tanto a zirconita como a monazita são encontradas em areias de praia .

LANGMUIR e HERMAN ⁽³⁹⁾ fizeram um levantamento das diferentes concentrações de tório encontradas nas águas naturais para a partir daí estudarem modelos termodinâmicos de mobilidade e complexação do tório . As menores concentrações por eles relatadas são encontradas na água superficial centrifugada do Oceano Atlântico, cerca de $6,4 \times 10^{-4}$ ppb . As águas superficiais

de rios tem concentrações da ordem de $8,7 \times 10^{-3}$ ppb , enquanto que águas subterrâneas de regiões uraníferas podem ter mais que 32 ppb .

Dos complexos inorgânicos que o tório forma , os mais importantes são : $\text{Th}(\text{SO}_4)_2^0$, ThF_2^{2+} , $\text{Th}(\text{OH})_4^0$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$, e essa formação está condicionada ao pH do meio^(14.36). Os complexos orgânicos são predominantes quando a água é rica em compostos orgânicos . Os agentes complexantes orgânicos, como o citrato e o EDTA não só inibem a sorção do tório , como podem provocar sua dessorção parcial ⁽³⁹⁾. Assim , nas águas naturais pode ocorrer a dessorção do tório proveniente de minérios, aumentando sua concentração nessas águas (pH 5-9) , mas raramente excedendo 1 ppb .

Essa concentração tão baixa é consequência da baixa solubilidade dos minérios de tório na faixa de pH encontrada nas águas naturais .

Principais Propriedades Químicas

Número atômico - 90

Configuração - $6d^27s^2$

1ª energia de ionização - 160 kcal

Raio atômico - $0,98 \text{ \AA}$

Raio iônico - $1,14 (3+) , 0,98 (4+) \text{ \AA}$

Principais Propriedades Nucleares

O tório natural é uma mistura de 11 isótopos radioativos, onde predomina o isótopo ^{232}Th , considerado de abundância 100%. Além dos isótopos naturais, outros dois podem ser obtidos por ativação neutrônica⁽⁴⁰⁾.

Os isótopos mais importantes do ponto de vista radiológico são o ^{230}Th e o ^{232}Th .

Tório-230

Meia-vida física - $8,0 \times 10^4$ anos

Meia-vida biológica - $8,0 \times 10^3$ dias (osso)

- 700 dias (fígado e outros tecidos)

Obtenção : ocorre naturalmente.

Principais modos e energias de decaimento (MeV) :

Partículas alfa : 4,688(76,3%) , 4,621(23,4%)

Raios gama : raios-X do ^{226}Ra : 0,1862(3,29%)

Concentração do elemento no corpo humano : 19×10^{-8} g (0,11 Bq)

Principais parâmetros que relacionam dosimetria e metabolismo humano :

$$f_1 = 2 \times 10^{-4}$$

LIA (Bq) = 6×10^2 , inalação , IC - W (para limitar os efeitos não estocásticos na superfície dos ossos) .
 7×10^2 , inalação , IC - Y (com a mesma limitação)

Classe de inalação (IC) = Y (óxidos e hidróxidos)
W (outros compostos restantes)

CAD (Bq/m³) = 10^{-1} (IC - W)
2,0 (IC - Y)

Órgão alvo : osso

Tório-232

Meia-vida física - $1,41 \times 10^{10}$ anos

Obtenção : ocorre naturalmente.

Principais modos e energias de decaimento (MeV) :

Partículas alfa : 4,01(77%) , 3,96(23%)

Raios gama : raios-X do ^{226}Ra : 0,241(4,0%) , 0,42(7,41%)

Atividade específica (Bq/g) - $4,1 \times 10^4$

Propriedades biológicas :Tendência a se concentrar na superfície dos ossos.

Principais parâmetros que relacionam dosimetria e metabolismo humano :

$$f_1 = 2 \times 10^{-4}$$

LIA (Bq) = 1×10^5 , oral (para limitar efeitos não estocásticos na superfície dos ossos)
 2×10^2 , inalação , IC - W (com a mesma limitação)
 $6,2 \times 10^2$, inalação , IC - Y (com a mesma limitação)

Classes de inalação (IC) = Y (óxidos e hidróxidos)
W (outros compostos restantes)

CAD (Bq/m³) = 2×10^{-2} (IC - W)
 4×10^{-2} (IC - Y)

Fatores de transferência sistêmica :

Osso = 0,7 ; fígado = 0,04 ; tecidos e órgãos restantes = 0,16

1.6-OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

O objetivo deste trabalho é fornecer ao grupo de cálculo de dose da Divisão de Monitoração Ambiental os valores dos coeficientes de distribuição dos radionuclídeos considerados críticos do ponto de vista de proteção radiológica presentes no termofonte do IPEN.

O K_a é considerado o melhor indicador do comportamento dos radionuclídeos no meio abiótico , pois como sofre a influência de uma série de parâmetros estes seriam desta forma considerados indiretamente.

2-PARTE EXPERIMENTAL

2.1-COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

A amostra de água foi coletada da superfície com o auxílio de um balde de plástico de 10 l de capacidade , na confluência do córrego do Jaguaré com o rio Pinheiros . Essa água foi filtrada através de filtro micropore (0,45um) , GELMAN METRICEL GN-6 e estocada em bombonas de plástico à 4°C .

As amostras de sedimento foram coletadas numa campanha de colaboração entre ELETROPAULO , CETESB e IPEN em julho de 1.988. Na coleta foi utilizada uma draga manual que recolhe apenas os 20 cm superiores do fundo do rio . Após terem sido secas em estufa à 110°C , durante uma semana , todas as amostras coletadas na confluência Pinheiros-Jaguaré foram misturadas , trituradas e tamizadas através de malha 200 (ABNT) , transformando-se na amostra integrada utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

2.2-CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os dados referentes à caracterização da água do rio Pinheiros são aqueles publicados pela CETESB no seu relatório sobre a qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo do

ano de 1.988⁽⁶⁰⁾ . Para a elaboração desse relatório , a CETESB faz coletas mensais de água, em vários pontos ao longo de toda a bacia do rio Tietê. A água, cuja composição foi considerada neste trabalho, foi coletada pela CETESB num ponto situado junto à Usina de Pedreira.

A amostra integrada do sedimento foi submetida a quartamento para ser analisada quanto à distribuição granulométrica, higroscopicidade , composição química elementar , capacidade de troca catiônica e composição mineralógica .

Água e sedimento foram também analisados por espectrometria gama .

2.2.1-Distribuição Granulométrica

O ensaio de distribuição granulométrica tem como objetivo determinar se predomina na amostra o caráter argiloso , que depende , em parte , da granulometria das partículas . Isto pode ser possível devido ao conhecimento de que os materiais argilosos são constituídos de agregados de partículas com diâmetro menor ou igual a 0,044 mm .

Para o ensaio de distribuição granulométrica foram utilizados 100,0 g de sedimento seco em estufa à 110°C desagregados em almofariz . A classificação foi feita pela pesagem das

frações retidas nas malhas 35, 60, 120, 200 e 325 da ABNT(60).

2.2.2-Higroscopicidade ou Capacidade Higroscópica

O ensaio de higroscopicidade tem como objetivo determinar de forma rápida e simplificada algumas características básicas dos materiais argilosos . Através desse ensaio é possível se fazer uma estimativa grosseira dos grupos de argilominerais predominantes numa amostra.

Para o ensaio de higroscopicidade pesou-se 100,0 g de sedimento tamizado em malha 200 ABNT e seco até peso constante à 250º C ,numa balança analítica METTLER H35 num vidro de relógio .

Dentro de um dessecador vazio , colocou-se um bquer contendo cerca de 1.000 ml de água à temperatura próxima da ebulição . Sobre o bquer colocou-se a placa de porcelana perfurada do dessecador e , sobre a placa , o vidro de relógio contendo a amostra de sedimento . O dessecador foi fechado , ficando o conjunto em equilíbrio à temperatura ambiente . Após um período de 24 horas , o dessecador foi aberto e a amostra pesada para se determinar seu ganho percentual de massa resultante da água absorvida(60).

2.2.3-Capacidade de Troca Iônica

Três amostras de 10,0 g de sedimento do rio Pinheiros seco a 110°C foram usadas para a determinação da capacidade total de troca iônica. Cada amostra foi tratada com solução de acetato de amônio 3 M, pH 7,0⁽⁶²⁾, lavada com álcool etílico P.A. MERCK, colocada num conjunto de destilação composto por um balão de fundo redondo de três bocas acoplado a um destilador reto, onde foi tratada com solução de hidróxido de sódio 3 M. Aqueceu-se durante 30 minutos e recolheu-se a amônia evaporada num frasco de borbulhamento acoplado no final do destilador, contendo 50 ml de solução padronizada de ácido sulfúrico 0,1 M. Após a adição de uma solução indicadora composta de vermelho de metila + verde de bromocresol, o excesso de ácido sulfúrico foi titulado, por retorno, com uma solução de hidróxido de sódio 0,2 M⁽⁷¹⁾.

Cada mililitro de solução de ácido sulfúrico 0,1 M corresponde a 0,801 mg de amônia ou o correspondente em cátions totais trocados pelo íon amônio (NH_4^+). Esses cátions totais extraídos do sedimento pela solução de acetato de amônio não foram quantificados por espécie.

2.2.4-Composição Mineralógica

A composição mineralógica do sedimento do rio Pinheiros

foi determinada qualitativamente por difratometria de raios-X ,
no Laboratório de Difratometria de Raios-X do IPEN .

A identificação das fases foi feita pela técnica de varredura ,tomando como base a linha K-alfa do cobre (1,54 Å) e usando filtro de níquel, com fendas :DS=0,5 ; RS=0,6 e SS=0,5 , num intervalo de medida entre 4º e 72º . Os padrões utilizados para a identificação das fases foram aqueles catalogados pela ASTM (American Standard Methods), com os seguintes códigos(48):

-SiO₂ (alpha-quartz): 5-490

-Clhorite: 16.351 e 16.362

-Illite: 26.911

-Halloysite: 9.451 e 9.453

2.2.5- Composição Química Elementar

A composição química do sedimento do rio Pinheiros foi determinada por análise por ativação neutrônica e gravimetria . Por ativação neutrônica foram quantificados 16 elementos , macro e microcomponentes ; por gravimetria , foi quantificado apenas o silício .

2.2.5.1-Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

Para a quantificação dos elementos: titânio , manganês , sódio , potássio , cloro , vanádio , alumínio e magnésio , foram irradiadas no Reator IEA-R1, amostras de 50,0 mg de sedimento , durante um minuto , num fluxo de 5×10^{11} n.cm⁻².s⁻¹ , seguindo-se períodos de decaimento entre 3 e 20 minutos .

Para a quantificação dos elementos: tório , urânio , antimônio , escândio e ferro , foram irradiadas amostras de 50,0 mg de sedimento , durante 8 horas , num fluxo de 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹ , seguindo-se períodos de decaimento entre 4 e 10 dias .

Após o resfriamento as amostras foram contadas num detector GeHp ENERTEC acoplado a um sistema multicanal ORTEC 7450 e os resultados analisados pelo programa FALA , na Divisão de Radioquímica do IPEN⁽⁴⁷⁾.

O céscio foi quantificado pela irradiação de amostras de 50,0 mg de sedimento , durante 10 minutos , num fluxo de 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹, seguindo-se um período de decaimento de 7 dias. Essas amostras foram contadas num detector GeHp INTERTECHNIQUE EGPC 25 acoplado a um sistema multicanal NORLAND/ino-tec 5400.

2.2.5.2-Determinação do Silício como SiO₂(71)

Três amostras de 1,0 g de sedimento do rio Pinheiros , seco até peso constante , foram utilizadas para a determinação do silício como SiO₂ . A cada amostra , adicionou-se 6,0 g de carbonato de sódio , num cadinho de platina , seguindo-se uma homogeneização e fusão da mistura sobre maçarico .

O bolo de massa fundida foi tratado com 25 ml de ácido clorídrico dentro de uma cápsula de porcelana , coberta com vidro de relógio , depois levado à secura em banho maria . O residuo seco foi dissolvido com 5 ml de ácido clorídrico e filtrado através de filtro de papel WHATMAN 41 . Cápsula e vidro de relógio foram lavados com 75 ml de água quente , sendo essa solução resultante também filtrada através do mesmo papel de filtro .

O filtrado resultante foi devolvido à cápsula de porcelana para ser novamente submetido ao processo de secura em banho maria descrito no parágrafo anterior .

Os precipitados obtidos foram lavados inicialmente com 10 ml de solução de ácido clorídrico 0,5 M , a quente , e a seguir com água destilada até eliminação de cloretos . Secos em estufa à 110º C , os precipitados foram reunidos num cadinho de porcelana , levados à ignição e calcinados à 1.050º C.

O precipitado final foi pesado para a determinação do SiO_2 , porém , como esse tipo de precipitado pode conter quantidades significativas de impurezas de ferro e alumínio , sob as formas de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , seguiu-se a determinação destes metais no filtrado correspondente , a fim de possibilitar , por comparação com os resultados obtidos por análise por ativação neutrônica, a subtração das massas correspondentes .

As determinações do ferro (III) e alumínio (III) no filtrado foram feitas pela complexação desses íons com EDTA .

O volume total do filtrado de cada amostra foi transferido para um balão volumétrico e completado com água destilada até 250 ml .

O ferro (III) foi determinado numa alíquota de 100 ml , aquecida a 400°C . O pH da solução ($\text{pH} \pm 2$) não precisou ser alterado. A solução foi titulada diretamente com solução padronizada de EDTA 0,01 M , usando como indicador o azul de variamina, até a viragem da sua cor de azul intenso para cinza e finalmente amarelo .

Cada mililitro de solução de EDTA 0,01 M corresponde a 0,5584 mg de Fe (III).

O alumínio foi determinado numa outra alíquota de 25 ml do mesmo filtrado . Adicionou-se a cada alíquota 50 ml de solução de EDTA 0,01 M, ajustou-se o pH da solução até 7 com a adição de

hidróxido de amônio, gota à gota. Levou-se a solução até a fervura, resfriou-se até a temperatura ambiente e titulou-se com solução padronizada de hidróxido de zinco 0,01 M , usando como indicador uma solução de negro de solocromo + nitrato de potássio (1%), até a viragem da sua cor de azul para vermelho.

Para se calcular a quantidade de alumínio presente , subtraiu-se o volume da solução de EDTA adicionado (50 ml) do volume total da solução de sulfato de zinco consumido em cada titulação. Cada mililitro de solução de sulfato de zinco, resultante desta subtração, corresponde a 0,2638 mg de alumínio.

2.2.6-Análise Radiométrica por Espectrometria Gama

A análise radiométrica por espectrometria gama da água e do sedimento do rio Pinheiros foi feita num detector GeMj INTERTECHNIQUE EGPC 25, acoplado a um sistema multicanal NORLAND/ino-tec 5400. As condições de contagem foram as seguintes: água em frascos de polietileno contendo 850 ml , com tempo de contagem de 50 kilosegundos ; sedimento em frascos de polietileno contendo 100 g , com tempo de contagem de 15 kilosegundos. Os espectros obtidos nessas condições foram analisados pelo programa SAMPO ,utilizado rotineiramente nas análises por espectrometria gama de amostras ambientais , bem como de efluentes gerados pelo IPEN.

2.3-PREPARO DOS REAGENTES

2.3.1-Traçadores Radioativos

Para o estudo dos coeficientes de distribuição do tório, céσιο e cobalto foram utilizados como traçadores os radioisótopos ^{134}Cs , ^{60}Co e ^{234}Th .

O traçador de ^{134}Cs foi preparado pela irradiação de 10,4 mg de cloreto de céσιο P.A. MERCK , sob fluxo de $10^{12}\text{n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, no Reator IEA-R1 do IPEN, durante 8 horas . Após um periodo de resfriamento de cerca de um dia, o cloreto de céσιο irradiado foi dissolvido com algumas gotas de solução de ácido clorídrico 0,1 M , e seu volume completado com água destilada até 100 ml , resultando numa solução de concentração final de cerca de $6,8 \times 10^{-6}$ g/ml ou $2,9 \times 10^{-5}$ M de céσιο .

O traçador de ^{60}Co foi preparado pela irradiação de 10,0 mg de cloreto de cobalto "spacpure" SYGMA , irradiado e dissolvido nas mesmas condições do sal de céσιο , com volume final completado até 25 ml, resultando numa solução de concentração final de cerca de $1,4 \times 10^{-4}$ g/ml ou $2,3 \times 10^{-3}$ M de cobalto.

O traçador de tório foi obtido , segundo o método descrito por ABRAO⁽¹⁾ , a partir de 1.000 ml de solução de nitrato de uranila , em equilíbrio radioativo , em meio fluorídrico

(0,3 M de ácido fluorídrico) , pH 2 , com cerca de 1 ppm de urânio natural, percolada através de uma coluna de troca iônica , medindo 1,0 cm de diâmetro por 5,0 cm de comprimento , contendo alumina lavada com água destilada para remoção de finos. Nesta percolação o tório ficou retido na coluna , que foi posteriormente desmontada num béquer .

A alumina , coberta com solução de ácido clorídrico 1 M, foi aquecida durante cerca de cinco minutos e depois foi filtrada a vácuo através de filtro micropore 0,45 um e lavada com três porções de 5 ml da mesma solução de ácido clorídrico quente. O filtrado foi aquecido novamente e adicionado de carregador de ferro (solução de cloreto de ferro , 5 mg de Fe/ml) e solução de hidróxido de sódio 1 M , gota a gota , até a virada do pH , visualizada pela alteração da coloração da solução de amarelo claro para marrom , seguida pela precipitação do hidróxido de ferro (III) que arrasta consigo o tório como coprecipitado de forma quantitativa e apenas uma fração muito pequena do alumínio.

O precipitado de hidróxido de ferro(III) é separado por centrifugação e dissolvido com cerca de 10 ml de solução de ácido clorídrico 8 M . Essa solução é percolada através de uma coluna de troca iônica , medindo 0,8 cm de diâmetro por 10 cm de comprimento , contendo resina AMBERLITE IRA-420 , condicionada em meio clorídrico 8 M . No final da percolação a coluna foi lavada com 10 ml de solução de ácido clorídrico 8 M , divididos em três porções de lavagem . Após cada lavagem, coluna e efluente eram

contados num detector monocanal NaI(Tl) , tipo poço , para investigar se todo o tório fora eluido . Após a eluição , acertou-se o pH do traçador de tório com solução 10 M de hidróxido de sódio até pH 2 , para garantir sua estabilidade até a utilização .

Para conhecer a atividade de traçador de ^{234}Th conseguida nesta separação, foi determinada a atividade presente numa alíquota de 100ul do traçador diluída pela adição de água destilada até o volume de 850 ml - Única geometria para a qual o Laboratório de Radiometria Ambiental possuía a eficiência de contagem calculada para este radionuclídeo. A atividade do traçador foi calculada pela equação:

$$A = \frac{S}{I \times E \times V \times t_c} \quad (2.1)$$

onde S ... área do fotopico considerado,

I ... intensidade absoluta da transição gama (%),

E ... eficiência de contagem do detector na energia do fotopico,

V ... volume da amostra, e

t_c .. tempo de contagem.

A partir dessa atividade que pode ser corrigida para o

$t_1=0$, tempo do início de cada determinação de K_a e, conhecendo-se a atividade específica do ^{234}Th calculada pela equação:

$$A'' = \frac{\ln 2 \times m \times NA}{T_{1/2} \times MA} \quad (2.2)$$

onde A'' atividade específica (Bq/g),

m massa unitária da amostra = 1 g,

NA número de Avogadro = $6,025 \times 10^{23}$ átomos/mol.g e,

$T_{1/2}$... meia-vida do ^{234}Th = $2,8 \times 10^5$ s,

MA massa atômica do ^{234}Th .

pode-se dividir a atividade calculada pela equação 2.1 pela atividade específica calculada pela equação 2.2 . Dessa forma, a concentração estimada de ^{234}Th presente na solução traçadora seria de $3,06 \times 10^{-7}$ g/ml ou $1,31 \times 10^{-6}$ M. Esses valores foram corrigidos, considerando o decaimento do ^{234}Th para o momento inicial de cada experimento:

$$N = N_0 \times e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

onde N ... número de átomos do traçador presente no momento inicial de cada experimento,

N_0 ..número de átomos do traçador presente no momento da determinação da atividade do traçador,

$$\lambda \dots \text{constante de decaimento radioativo do } {}^{234}\text{Th} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

2.3.2-Antibiótico

Para a inibição do crescimento bacteriano nas suspensões durante os experimentos , utilizou-se a oxitetraciclina .

A oxitetraciclina é um antibiótico do grupo das tetraciclina naturais , de caráter anfótero e alta estabilidade em contato com o ar , em pH entre 2 e 8 (faixa de maior possibilidade de crescimento bacteriano). Dessa forma pode prevenir uma possível elevação inicial do pH do sistema , decorrente da ação bacteriana que é usual em águas naturais coletadas e armazenadas sem tratamento.

A solução estoque de oxitetraciclina foi preparada a partir de um sal de cloridrato de oxitetraciclina (Oxitetraciclina* PFIZER) de atividade inicial de 0,395 mg/g . Esse sal foi dissolvido com algumas gotas de solução de ácido clorídrico 0,1 M, sendo o volume final completado com água destilada(59).

A concentração final de oxitetraciclina presente nas suspensões durante os experimentos era de cerca de

0,25 µg/ml(66).

2.4-MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO

Na determinação dos coeficientes de distribuição ainda não existe um ensaio padronizado devido ao grande número de parâmetros variáveis no meio ambiente . Assim nestas determinações em laboratório foram considerados , dos fatores citados no item 1.4.3 : temperatura , pH , razão massa/volume (sedimento/água) e espécies iônicas principais encontradas no ambiente do rio Pinheiros . Infelizmente , não pôde ser conservada a condição de sedimento íntegro (armazenado a 4°C , sem tratamento térmico) , devido ao montante de amostras e a sua condição potencial de patogenicidade .

Foram empregados três diferentes métodos para a determinação de coeficientes de distribuição : o método do "batch estático"(16,22,25,57) , o método do "batch agitado"(25,67) e o método "dinâmico"(22,45,52,53,54) , para que se pudesse avaliar os seus resultados .

2.4.1-Método do "Batch Estático"

Foram pesadas quantidades de 10,0 e 50,0 mg de sedimento dessecado e colocadas em frascos de polietileno de 128 ml. Adi-

cionou-se 90 ml da água filtrada do rio Pinheiros , 25 µg de tetraciclina e ajustou-se o pH com soluções 0,1 M de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio . Os frascos foram fechados e deixados em repouso por sete dias para que ocorresse a reidratação das partículas do sedimento . Adicionou-se o traçador radioativo do elemento estudado ($^{234}\text{Th}/^{134}\text{Cs}/^{60}\text{Co}$) e completou-se o volume com água do próprio rio até uma altura marcada no frasco, correspondente a cerca de 100 ml .

Fechou-se novamente os frascos , deixando-os em repouso durante 15 dias . Filtrou-se o conteúdo de cada frasco através de dois filtros micropore 0,45 µm (GELMAN METACEL GN-6) . sobrepostos num sistema de filtração a vácuo . Neste arranjo , o filtro superior retém a fase sólida (sedimento) , enquanto o filtro inferior fica apenas umedecido com a fase aquosa (filtrado) , podendo ser usado como branco .

O volume do filtrado é totalmente recolhido e medido para que se possa estabelecer a verdadeira razão de massa de sedimento por volume de água presente no final do experimento . Após a medida desse volume final , numa proveta graduada , completa-se esse volume até 100 ml . Transfere-se para um frasco de polietileno , fecha-se e guarda-se até a contagem das duas fases .

Ambos os filtros, "branco" e "sedimento" , foram secos, primeiramente , sobre o próprio sistema de filtração , para depois serem colocados na sala da balança analítica , onde

permaneceram por cerca de dois dias, até atingirem o equilíbrio com a unidade da sala para serem pesados e, posteriormente, contados.

2.4.2-Método do "Batch Agitado"

Neste procedimento a massa de sedimento usada em cada experimento foi de 50,0 mg e o volume total de água de cerca de 500 ml, pois o sistema sendo aberto acarretava numa considerável perda por evaporação e respingamento. Pelo mesmo motivo, os recipientes utilizados foram béquers de vidro de borossilicato de forma alta de 1.000 ml de capacidade, cobertos com película de PVC (VITAFILME). O sedimento foi mantido em contacto com 100 ml de água do rio Pinheiros filtrada através de filtro micropore 0,45 um, após a adição de oxitetraciclina, durante 7 dias. Após esse período, o volume foi completado com a água do rio até uma altura do béquer correspondente a cerca de 500 ml. As quantidades dos traçadores, então adicionadas, foram duas vezes maiores que aquelas utilizadas no experimentos do "batch estático".

A agitação de cada suspensão foi feita através da aeração das mesmas usando tubos capilares de vidro de borossilicato ligados por mangueiras de látex a bombinhas de aquário. Experimentou-se também o borbulhamento de nitrogênio gasoso, na tentativa de se obter uma condição estritamente anaeróbica⁽⁶⁷⁾, porém como a vazão do cilindro de nitrogênio gasoso era muito superior à ideal, sua pequena durabilidade

limitou a duração do experimento a um período de tempo inferior a 45 horas.

A separação e a medida das fases sólida e líquida foi realizada como no método do "batch estático".

2.4.3-Método Dinâmico

Pesou-se quantidades de 50,0 mg de sedimento dessecado e colocou-se em béqueres de 1000 ml de capacidade , contendo cerca de 100 ml de água do rio Pinheiros filtrada através de filtro micropore 0,45 um. Adicionou-se oxitetraciclina e esperou-se 7 dias para que ocorresse a reidratação das partículas do sedimento. Completou-se o volume até aproximadamente 500 ml. Ligou-se o sistema de agitação, constituído de capilares de vidro de borossilicato ligados por mangueiras de látex a aeradores de aquário e adicionou-se a solução traçadora.

Em intervalos de tempo pré-estabelecidos , foram coletadas com pipetas volumétricas , duas alíquotas das suspensões. Dessas alíquotas , uma , de 1,0 ml , era recolhida num frasco de vidro de borossilicato de 15 ml de capacidade , para a determinação da concentração total do radionuclídeo traçador na suspensão . A outra alíquota , de 3,0 ml , era filtrada através do mesmo arranjo utilizado no experimento do "batch estático", sendo tomada do seu filtrado , uma nova alíquota de 1,0 ml utilizada para a determinação da concentração do radionuclídeo

traçador na fase líquida da suspensão .

Os filtros , "branco" e "sedimento" , também foram tratados como no experimento do "batch estático" , porém aqui , a massa final de sedimento por cada mililitro de água era igual à massa total considerada nas contagens gama .

Um resumo simplificado das condições experimentais é mostrado na Tabela 2.1, para facilitar a comparação das condições com seus resultados que serão apresentados posteriormente.

2.4.4-ADSORÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS TRAÇADORES NAS PAREDES DOS FRASCOS DE POLIETILENO E BOROSSILICATO

A adsorção dos traçadores pelos recipientes onde foram realizados os experimentos foi estimada da seguinte maneira . Uma vez removidas as fases sólida e líquida de cada frasco, este era lavado com três alíquotas sucessivas de 10 ml de solução 1 M de ácido clorídrico^(10.42.43). Os volumes dessas lavagens eram recolhidos e completados com água destilada até 100 ml para serem contados nos detectores de NaI(Tl), no caso do césio e do cobalto e de GeHp, no caso do tório.

Tabela 2.1-Resumo das condições experimentais empregadas na determinação dos coeficientes de distribuição do céσιο, cobalto e tório.

Método do "Batch Estático"

massas de sedimento: 10 mg e 50 mg .
volume das soluções: 100 ml.
tempo de espera: até 15 dias.
faixa de pH: de 4 a 8.
tamponamento: solução 0,1 M de NaOH e/ou HCl.
concentrações totais de traçadores :
-¹³⁴Cs - $5,1 \times 10^{-8}$ M.
-⁶⁰Co - $1,4 \times 10^{-7}$ M.
-²³⁴Th - $3,0 \times 10^{-7}$ M.
ausência de carregadores.
adição de oxitetraciclina - 25 µg/ml.

Método do "Batch Agitado"

massas de sedimento: 50 mg.
volume das soluções: 500 ml.
tempo de espera: até 45 horas.
faixa de pH: de 6,0 a 6,5.
tipo de agitação: O₂ ou N₂.
concentração total de traçador :
-¹³⁴Cs - $5,0 \times 10^{-7}$ M.
-⁶⁰Co - $1,4 \times 10^{-6}$ M.
-²³⁴Th - $3,0 \times 10^{-6}$ M.
ausência de carregadores .
adição de oxitetraciclina - 25 µg/ml.

Método "Dinâmico"

massas de sedimento: 50 mg.
volume das soluções: 500 ml.
tempos de espera: entre 10 minutos e 15 dias.
alíquotas:- 1 pipetagem de 1 ml da suspensão.
 - 1 pipetagem de 3 ml da suspensão.
 - 1 pipetagem de 1 ml do filtrado.
faixa de pH: de 5,5 a 6,5 .
tipo de agitação: O₂.
Concentrações totais dos traçadores:
-¹³⁴Cs - $5,0 \times 10^{-7}$ M.
-⁶⁰Co - $1,4 \times 10^{-6}$ M.
-²³⁴Th - $3,0 \times 10^{-6}$ M.
ausência de carregadores.
adição de oxitetraciclina - 25 µg/ml.

2.5-MEDIDA DAS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA

A massa final da fase sólida foi determinada após a secagem dos filtros sob vácuo no próprio sistema de filtração e tendo os mesmos permanecido sobre os discos porta-amostras, durante cerca de 24 horas, na sala da balança analítica, onde a umidade relativa do ar é conhecida e controlada. É nessa mesma sala que os filtros ficam expostos, em equilíbrio com o ar, antes da sua utilização.

O volume final da fase líquida, quando utilizada na sua totalidade, foi medido para que se pudesse estabelecer a relação massa/volume e depois completado até 100 ml, para que se conservasse a geometria de contagem.

As fases sólida e líquida (sedimento e filtrado), bem como o filtro considerado "branco", foram contados por radiometria gama e pela razão dessas contagens foram calculados os coeficientes de distribuição dos traçadores radioativos adicionados, considerando o princípio de equilíbrio isotópico.

As geometrias de contagem foram as seguintes:

fase líquida:

-1 ml de filtrado colocado em frascos de vidro de borossilicato de 13 ml de capacidade.

-100 ml de filtrado colocados em frascos de polietileno de 128 ml de capacidade .

total na suspensão:

-1 ml colocado em frasco de vidro de borossilicato de 13 ml de capacidade.

fase sólida:

-filtro micropore de 47 mm de diâmetro , contendo entre 0,01 mg e 50 mg de precipitado , acondicionado em disco de polietileno medindo 50 mm de diâmetro.

As frações da determinação do K_{α} do césio , bem como do cobalto foram contadas num detector NaI(Tl), tipo poço, acoplado a um analisador monocanal ORTEC .

As frações da determinação do K_{α} do tório foram contadas num detector GeHp INTERTECHNIQUE modelo EGPC 25, e acoplado a um sistema multicanal NORLAND/ino-tec 5400 e os seus espectros analisados por uma versão simplificada do programa SAMPO.

Os tempos de contagem variaram com o tamanho e a atividade de cada fração contada :

fracções da determinação dos Kas do cézio e do cobalto:

- amostras de 1 ml de filtrado : 600 segundos.
- amostras de 100 ml de filtrado : 300 segundos.
- amostras de massa entre 0,01 mg e 50 mg de sedimento:
1600 segundos.
- branco: 1.800 segundos.

fracções da determinação do Ka do tório:

- amostras de 1 ml de filtrado : 50 kilosegundos.
- amostras de 100 ml de água : 50 kilosegundos.
- amostras de massa entre 0,01 e 1 mg de sedimento : 50 kilosegundos.
- amostras de massa maior que 10 mg : 15 kilosegundos.
- branco : 50 kilosegundos.

Nas medidas efetuadas para o ^{134}Cs e para o ^{60}Co , o detector de NaI(Tl) já tinha seu intervalo de energia fixo numa janela entre 500 e 1.000 keV.

Nas medidas efetuadas para o ^{234}Th , no detector de GeHp foram considerados os fotopicos de 63,290 keV (3,8%), 92,380 KeV (2,72%) e 92,800 keV (2,69%).

3-RESULTADOS

3.1-MEDIDAS DOS PARAMETROS E INDICADORES DE QUALIDADE DAS AGUAS

Os resultados das análises das amostras das águas do rio Pinheiros coletadas no ano de 1.968, na Usina Elevatória de Pedreira , pela CETESB (60) , estão relacionados na Tabela 3.1 . Observando esses resultados , nota-se que a água do rio Pinheiros está enquadrada dentro da pior classe de qualidade d'água , independentemente do parâmetro de enquadramento escolhido . Essa água provavelmente apresenta alto índice de organismos patogênicos provenientes do esgoto urbano , metais pesados provenientes de processos industriais e grande quantidade de lixo sólido flutuante , sendo por isso enquadrada pela RESOLUÇÃO CONAMA 20 , na CLASSE IV .

3.2-CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

3.2.1-Distribuição Granulométrica

A análise granulométrica do sedimento possibilitou a estimativa de que ele é constituído basicamente de argila , já

Tabela 3.1-Resultados dos parâmetros e indicadores de qualidade
das águas do rio Pinheiros⁽⁶⁰⁾.

LOCAL: Usina Elevatória de Pedreira ; DATA:14.06.88 (8:30 h)

Temperatura da amostra (°C) - 17
pH - 6,7
Oxigênio dissolvido - 0,0*
DBO_(5,20) - 88
Coliformes fecais (NMP/100 ml) - 2,3 x 10⁶
Nitrogênio total (mg/ml) - 34,0
Fosfato total (mg/l de P) - 1,080
Resíduo total (mg/l) - 529
Turbidez (UNT) - 45
índice de qualidade da água - 13

Bário (mg/l) - <0,10
Cádmio (mg/l) - <0,005
Chumbo (mg/l) - 0,10
Cobre (mg/l) - 0,07**
Cromo (mg/l) - 0,05
Mercúrio (mg/l) - 0,002**
Zinco (mg/l) - 0,27**
Fenol (mg/l) - 0,002**
índice de toxicidade (IT) - 0

Temperatura do ar (°C) - 15
DQO (mg/l) - 184
Condutividade específica (us/cm) - 301
Coliformes totais (NMP/100 ml) - 2,3 x 10⁷
Nitrogênio/nitrato (mg/l) - <0,02
Nitrogênio/nitrito (mg/l) - <0,005
Nitrogênio amoniacal (mg/l) - 6,40
Nitrogênio/Kjedahl (mg/l) - 344,0
Resíduo não filtrável (mg/l) - 363
Ferro (mg/l) - 12,9
Manganês (mg/l) - 0,27
Níquel (mg/l) - 0,05
Cloroeto (mg/l) - 27,5
Surfactantes (mg/l) - 0,72
Coloração - TURVA
Chuva nas últimas 24 horas - SIM

COTAS LIMNIMÉTRICAS
Vazão instantânea (m³/s) - 150

*NAO ATENDE AOS LIMITES DA CLASSE DO RIO OU DO INDICE DE TOXICIDADE

**NAO ATENDE AOS LIMITES DO RIO DA CLASSE E DO INDICE DE TOXICIDADE **

que apresentou 38,8 % de grãos menores que 0,044 mm . O resultado da análise granulométrica do sedimento pode ser visto na Tabela 3.2.

3.2.2-Higroscopicidade ou Capacidade Higroscópica

A capacidade higroscópica determinada para o sedimento do rio Pinheiros foi de cerca de 3,5% . Esse resultado indica que o mesmo é composto , principalmente e em maior proporção , por argilas dos grupos da caulinita e/ou da haloisita que apresentam até 5 % de higroscopicidade. Não devendo portanto conter argilas do grupo da montmorilonita, nas quais a higroscopicidade atinge até 30 % .

3.2.3-Capacidade de Troca Iônica

A capacidade total de troca iônica determinada para o sedimento do rio Pinheiros é de 11 ± 3 meq/100 g .

3.2.4-Composição Mineralógica

A análise por difratometria de raios-X identificou no sedimento do rio Pinheiros argilominerais dos grupos haloisita , illita e clorita , além da presença de sílica livre (quartzo) ,

Tabela 3.2- Distribuição granulométrica do sedimento do rio
Pinheiros.

Malha ABNT (nº)	Abertura da Malha (mm)	Fração Retida (%)
35	0,50	0,2
60	0,250	9,8
120	0,125	5,2
200	0,074	11,8
325	0,044	33,9
> 325	< 0,044	36,8

como pode ser visto na Figura 3.1.

3.2.5-Composição Química Elementar

3.2.5.1-Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

A análise por ativação neutrônica instrumental mostrou que as concentrações no sedimento do rio Pinheiros são da ordem de 33 ppm de cobalto e de 17 ppm de tório , enquanto que a concentração de césio é de cerca de 4 ppm . Os outros elementos identificados e quantificados por análise por ativação neutrônica estão relacionados na Tabela 3.3.

3.2.5.2-Determinação do Silício como SiO₂

A concentração de silício encontrada neste sedimento foi de (54,3±2,5)% , determinado como SiO₂ .

Os resultados da análise química elementar foram confrontados com os valores relatados por SANTOS⁽⁸²⁾ para os taguás , branco e vermelho , da região do Butantã (SP) , após a transformação dos valores listados na Tabela 3.3, para o correspondente na forma de óxidos . Essa comparação pode ser vista na Tabela 3.4.

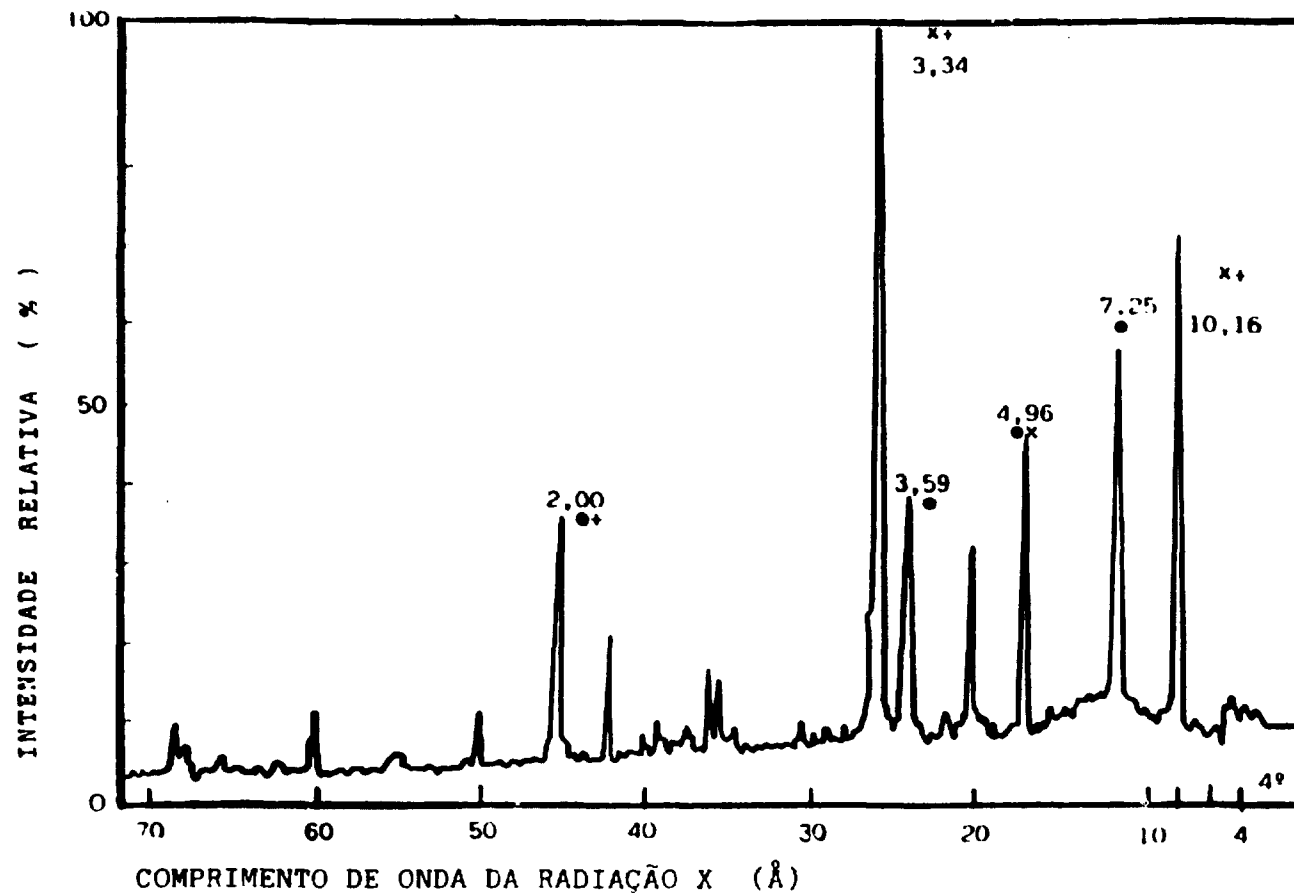


Figura 3.1 -Difratograma de raios X do sedimento do rio Pinheiros: clorita •, ilita x e haloisita ++.

Tabela 3.3- Resultados da análise química elementar do sedimento do rio Pinheiros pelo método de ativação neutrônica⁽⁴⁷⁾.

Elemento	Concentração do Elemento	Nº de Determinações
Al (%)	9,86 ± 0,83	3
Fe (%)	3,82 ± 0,09	4
Mg (%)	2,12 ± 0,09	3
K (%)	1,65 ± 0,20	3
Ti (%)	0,53 ± 0,06	3
Na (µg/g)	1817 ± 70	4
Mn (µg/g)	366 ± 30	5
Cl (µg/g)	248 ± 56	2
V (µg/g)	102 ± 8	3
La (µg/g)	41,3 ± 0,2	3
Co (µg/g)	32,8 ± 1,5	4
Th (µg/g)	16,8 ± 0,5	4
Sc (µg/g)	13,4 ± 0,3	5
U (µg/g)	4,54 ± 0,20	5
Sb (µg/g)	3,30 ± 0,14	5
Ce (µg/g)	4,25 ± 0,38	3

Tabela 3.4-Comparação entre os resultados das análises químicas dos taguás branco e vermelho da região do Butantã (SP)⁽⁶²⁾ e do sedimento do rio Pinheiros^{(47)*}.

Característica Determinada	Material Analisado		
	Taguá Branco	Taguá Vermelho	Sedimento do Rio Pinheiros
Perda ao fogo (%)	7,8	8,8	7,2
SiO ₂ (%)	59,9	52,5	60,23
Al ₂ O ₃ (%)	26,3	25,2	16,55
TiO ₂ (%)	n.det.	n.det.	0,88
Fe ₂ O ₃ (%)	3,19	10,2	5,46
CaO (%)	traços	traços	n.det.
MgO (%)	0,68	0,57	3,52
Na ₂ O (%)	0,17	0,23	0,31
K ₂ O (%)	1,85	1,90	1,99
MnO (%)	n.det.	n.det.	0,05
Capacidade de troca de cátions (meq/100 g)	17	12	11

* Resultados apresentados no presente trabalho.

3.2.6-Análise Radiométrica por Espectrometria Gama

Na análise radiométrica por espectrometria gama da água e do sedimento não foram detectados os radionuclídeos ^{228}Th , ^{232}Th , ^{234}Th , ^{134}Cs , ^{137}Cs e ^{60}Co acima dos limites inferiores de detecção (LID). Para a água os LID determinados nas condições descritas no item 2.2.6 foram: $^{228}\text{Th}=238$ Bq/l, $^{232}\text{Th}=159$ Bq/l, $^{234}\text{Th}=8,1$ Bq/l, $^{134}\text{Cs}=0,17$ Bq/l, $^{137}\text{Cs}=0,2$ Bq/l e $^{60}\text{Co}=0,21$ Bq/l. Para o sedimento, os LID foram: $^{228}\text{Th}=0,24$ Bq/100 g, $^{232}\text{Th}=1,3$ Bq/100 g, $^{234}\text{Th}=8,1$ Bq/100 g, $^{134}\text{Cs}=2 \times 10^{-3}$ Bq/100 g, $^{137}\text{Cs}=10 \times 10^{-3}$ Bq/100 g e $^{60}\text{Co}=3 \times 10^{-3}$ Bq/100 g⁽⁷⁰⁾.

3.3-ADSORÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS TRAÇADORES NAS PAREDES DOS FRASCOS DE POLIETILENO E BOROSSILICATO

Nenhum dos três elementos estudados, césio, cobalto e tório são absorvidos em grande escala pelo polietileno ou pelo vidro de borossilicato. Todos os resultados obtidos ficaram entre 0,8% e 2,0% de adsorção, sendo o maior desses resultados obtido na determinação do K_a do ^{60}Co pelo método agitado, fato que provavelmente se deveu ao respingamento da suspensão numa altura da parede do béquer onde secou de tal forma que não pôde ser removida apenas com a água da própria suspensão.

Essa perda para as paredes dos recipientes, sendo muito

pequena e não influenciou nos resultados de K_d , pois eles sempre foram calculados pela comparação das medidas das concentrações dos radionuclídeos nas fases sólida e líquida e não apenas em função da concentração inicial de traçador adicionado às suspensões.

3.4-DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO

3.4.1-Método do "Batch Estático"

Os resultados obtidos pelo método estático estão expressos em forma de coeficiente de distribuição, em mililitro de solução por grama de sedimento (ml/g) e em forma de fração percentual do radionuclídeo ^{134}Cs , ^{60}Co ou ^{234}Th presentes na forma solúvel (%). Esses resultados são apresentados nas Tabelas 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10, a partir das quais foram construídas a Figura 3.2, para valores de K_d e a Figura 3.3, para valores de fração solúvel, em função do pH.

3.4.2-Método do "Batch Agitado"

Os resultados obtidos pelo método agitado, expressos em forma de K_d e de fração percentual do radionuclídeo ^{134}Cs , ^{60}Co ou ^{234}Th presentes na forma solúvel (%), na presença de oxigênio ou nitrogênio gasosos são apresentados nas Tabelas 3.11, 3.12 e

3.13, respectivamente.

3.4.3-Método Dinâmico

Os resultados obtidos pelo método dinâmico, expressos em forma de K_d e de fração percentual do radionuclídeo ^{134}Cs , ^{60}Co ou ^{234}Th presentes na forma solúvel (%), são apresentados nas Tabelas 3.14, 3.15 e 3.16, a partir das quais foram construídas as curvas apresentadas nas Figuras 3.4, para valores de K_d e 3.5, para valores de fração solúvel, em função do tempo de contato entre os radionuclídeos e a suspensão água + sedimento do rio Pinheiros.

Tabela 3.5-Valores de K_a e fração de ^{134}Cs presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg / 100 ml, em diferentes valores de pH.

pH	K_a (ml/mg)	fração de césio solúvel (%)
4,00	29,9	98,8
4,02	25,9	98,0
4,08	26,6	97,9
5,00	24,0	98,9
5,02	27,9	97,8
5,12	32,2	98,6
6,00	13,6	99,9
6,00	25,5	99,8
6,02	24,6	99,4
6,95	26,3	99,8
7,00	28,0	99,3
7,00	33,4	99,7
8,00	24,7	98,3
8,02	28,5	99,3
8,03	24,2	99,2

Tabela 3.6-Valores de K_d e fração de ^{134}Cs presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/ volume da solução de 50 mg / 100 ml em diferentes valores de pH.

pH	K_d (ml/g)	fração de césio solúvel (%)
4,02	26,2	95,9
4,02	22,6	95,3
4,08	28,9	96,7
5,00	23,6	92,8
5,02	24,3	97,8
5,12	21,4	97,8
5,95	16,3	99,2
6,00	25,6	96,3
6,02	22,3	97,4
6,95	21,5	99,1
7,00	32,1	98,4
7,00	33,4	99,7
7,95	35,8	94,7
8,00	35,9	91,7
8,00	28,6	92,4

Tabela 3.7-Valores de K_a e fração de ^{60}Co presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento / volume da solução de 10 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.

pH	K_a (ml/g)	fração de cobalto solúvel (%)
4,00	46,6	99,3
4,02	45,0	99,1
4,05	49,2	99,4
5,02	57,8	99,4
5,08	49,4	99,2
5,10	58,5	99,6
5,95	170	89,8
6,02	155	89,4
6,05	156	89,4
6,95	383	86,2
6,95	331	86,1
7,00	312	87,4
7,00	407	85,8
8,00	$1,82 \times 10^3$	55,9
8,00	$1,53 \times 10^3$	54,3
8,02	$1,62 \times 10^3$	54,4

Tabela 3.8-Valores de K_a e fração de ^{60}Co presente na forma forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg / 100 ml, em diferentes valores de pH.

pH	K_a (ml/g)	fração de cobalto solúvel (%)
4,06	23,4	99,1
4,13	29,7	99,2
4,17	19,1	99,0
4,20	19,0	99,1
5,03	66,7	93,1
5,07	28,0	94,5
5,12	43,4	93,0
5,98	216	90,7
6,08	245	90,2
6,12	229	91,4
6,90	623	75,4
7,00	518	79,4
7,00	644	76,5
8,02	$1,96 \times 10^3$	50,3
8,02	$2,43 \times 10^3$	45,7
8,02	$2,40 \times 10^3$	46,3

Tabela 3.9-Valores de K_d e fração de ^{234}Th presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.

pH	K_d (ml/g)	fração de tório solúvel (%)
4,00	$1,37 \times 10^5$	0,81
4,12	$1,55 \times 10^5$	0,48
4,12	$1,49 \times 10^5$	0,62
5,00	$3,20 \times 10^5$	0,72
5,04	$3,38 \times 10^5$	0,85
5,13	$3,74 \times 10^5$	0,69
6,00	$2,57 \times 10^5$	0,05
6,00	$2,35 \times 10^5$	0,06
6,02	$2,46 \times 10^5$	0,06
6,95	$3,20 \times 10^5$	0,05
7,05	$2,66 \times 10^5$	0,06
7,15	$2,63 \times 10^5$	0,06
8,00	$2,32 \times 10^5$	0,06
8,05	$2,43 \times 10^5$	0,05
8,05	$2,25 \times 10^5$	0,06

Tabela 3.10-Valores de K_d e fração de ^{234}Th presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch estático" para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50 mg/100 ml, em diferentes valores de pH.

pH	K_d (ml/g)	fração de tório solúvel (%)
4,08	$1,27 \times 10^5$	0,72
4,12	$1,27 \times 10^5$	0,67
4,15	$1,38 \times 10^5$	0,59
5,00	$1,37 \times 10^5$	1,04
5,03	$1,49 \times 10^5$	0,61
5,12	$1,53 \times 10^5$	0,59
6,00	$8,69 \times 10^5$	0,05
6,00	$9,48 \times 10^5$	0,06
6,02	$8,11 \times 10^5$	0,07
7,00	$2,14 \times 10^6$	0,06
7,05	$2,35 \times 10^6$	0,05
7,13	$2,46 \times 10^6$	0,05
7,95	$1,98 \times 10^6$	0,07
8,02	$2,35 \times 10^6$	0,06
8,02	$2,23 \times 10^6$	0,06

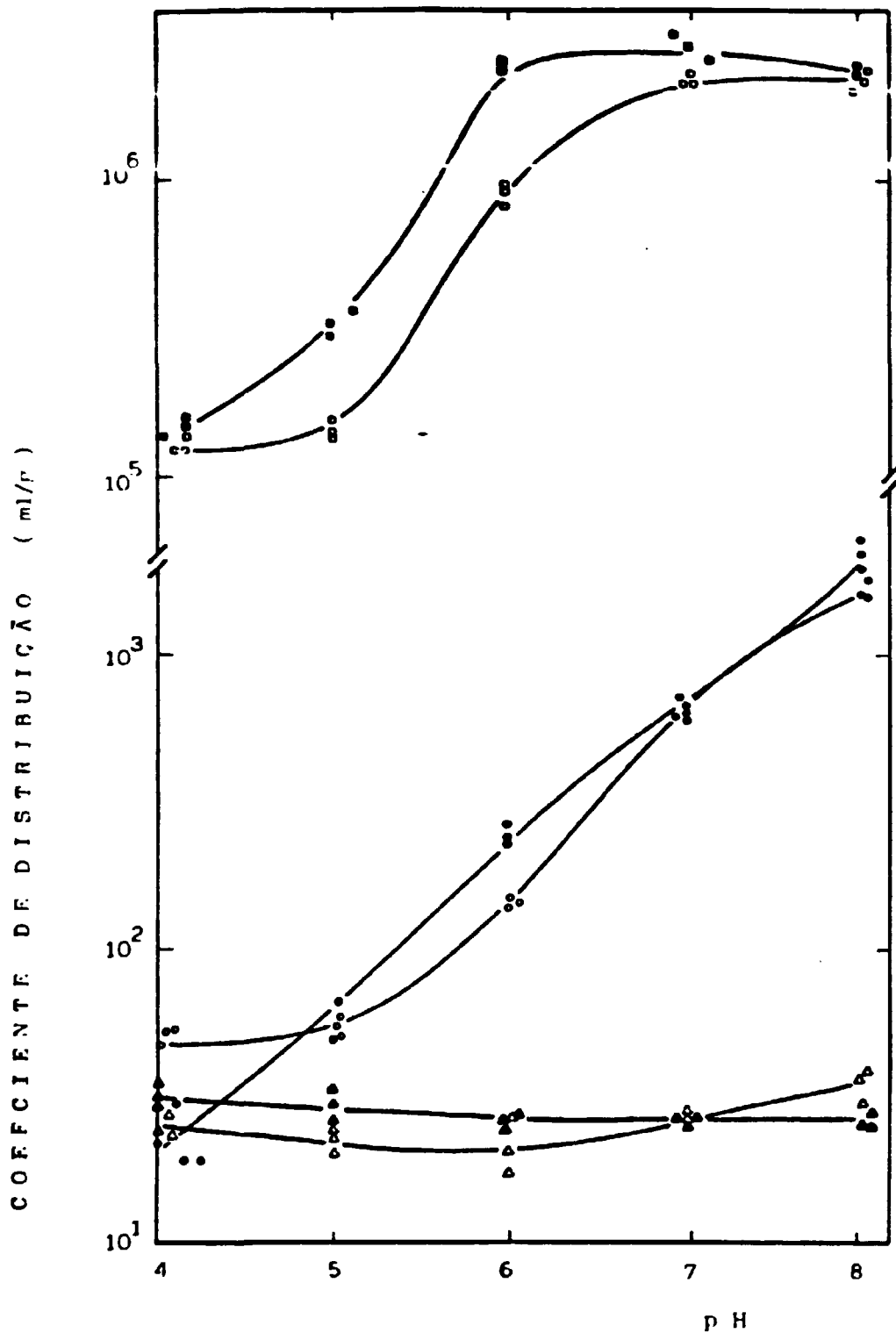


Figura 3.2-Coefficiente de distribuição em função do pH para o ¹³⁴Cs : razões de massa de 10mg/100ml ▲ e razões de massa de 50mg/100ml ◀; ⁶⁰Co : razões de massa de 10mg/100ml ○ e razões de massa de 50mg/100ml ● e ²³⁴Th : razões de massa de 10mg/100ml ◉ e razões de massa de 50mg/100ml ◊ .

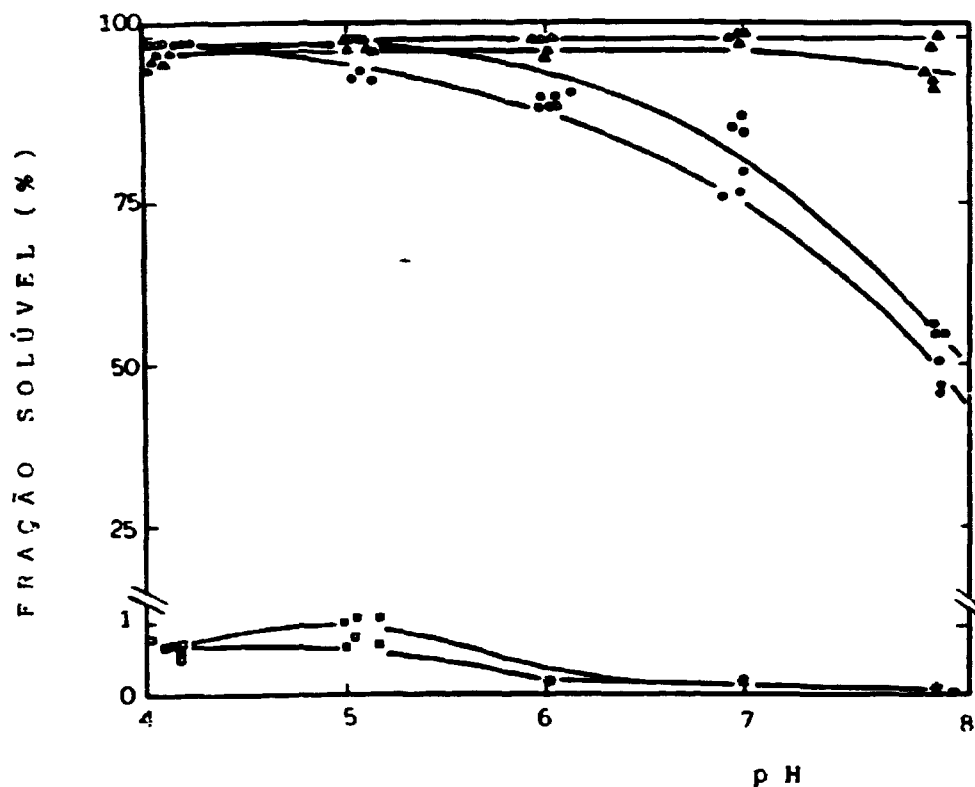


Figura 3.3 - Fração do radionuclídeo presente na forma solúvel em função do pH para o ^{134}Cs : razões de massa de 10mg/100ml \blacktriangle e razões de massa de 50mg/100ml \blacktriangle ; para o ^{60}Co : razões de massa de 10 mg/100ml \circ e razões de massa de 50mg/100ml \bullet e para o ^{234}Th : razões de massa de 10mg/100ml \square e razões de massa de 50mg/100ml \blacksquare .

Tabela 3.11-Valores de K_a e fração de ^{134}Cs presente na forma solúvel obtidos para o pelo método do "batch agitado" para razões de massa de sedimento / volume da solução de 50 mg / 500 ml , em pH 6 - 6,5.

tipo de agitação	K_a (ml/g)	fração de césio solúvel (%)
borbulhamento de ar	21,2	98,2
	23,0	98,2
	19,8	98,3
borbulhamento de N_2	21,1	97,7
	22,4	99,2
	23,1	98,6

Tabela 3.12 -Valores de K_a e fração de ^{60}Co presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch agitado" para razões de massa de sedimento / volume da solução de 50 mg / 500 ml , em pH 6 - 6,5.

tipo de agitação	K_a (ml/g)	fração de cobalto solúvel (%)
borbulhamento de ar	437	65,3
	394	75,2
	441	60,3
borbulhamento de N_2	654	76,8
	702	73,2
	641	76,2

Tabela 3.13-Valores de K_a e fração de ^{234}Th presente na forma solúvel obtidos pelo método do "batch agitado" para razões de massa de sedimento / volume da solução de 50 mg / 500 ml , em pH 6-6,5.

tipo de agitação	K_a (ml/g)	fração de tório solúvel (%)
borbulhamento de ar	$2,50 \times 10^6$	0,05
	$2,63 \times 10^6$	0,04
	$2,71 \times 10^6$	0,06
borbulhamento de N_2	$2,51 \times 10^6$	0,05
	$2,83 \times 10^6$	0,06
	$3,01 \times 10^6$	0,06

Tabela 3.14-Valores de K_d e fração de ^{137}Cs presente na fase solúvel obtidos pelo método dinâmico para razões de massa de sedimento/volume da solução de de 50 mg/500 ml.

EXPERIENCIA						
	NR 1		NR 2		NR 3	
tempo (dias)	K_d (ml/g)	fração de césio solúvel (%)	K_d (ml/g)	fração de césio solúvel (%)	K_d (ml/g)	fração de césio solúvel (%)
0,2	16,8	99,5	14,2	98,8	17,2	99,0
1	16,4	98,8	24,3	97,4	27,5	97,8
2	16,2	99,1	25,4	96,1	20,9	96,9
3	17,2	99,9	16,6	99,8	11,6	99,1
4	23,0	97,8	21,9	97,8	18,1	99,7
5	29,1	90,9	251,2	94,1	25,2	95,3
6	28,4	96,5	25,3	97,0	-	-
7	-	-	61,4	97,5	50,7	96,0
8	25,1	97,4	-	-	21,2	99,7
10	27,7	98,6	-	-	28,0	86,6
15	25,9	98,3	27,3	97,6	-	-

Tabela 3.15-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ⁶⁰Co presente na forma solúvel

obtidos pelo método dinâmico para razões de massa de sedimento/volume da solução de
50 mg/500ml.

EXPERIENCIA						
	NR 1		NR 2		NR 3	
tempo (dias)	K _d (ml/g)	fração de cobalto solúvel (%)	K _d (ml/g)	fração de cobalto solúvel (%)	K _d (ml/g)	fração de cobalto solúvel (%)
1	187	74,1	139	60,5	126	54,2
2	938	69,2	1.136	67,5	1.333	78,9
3	690	63,3	731	61,7	667	63,1
4	313	41,8	312	43,5	340	44,1
5	392	46,7	295	59,6	350	33,4
7	225	48,0	246	51,1	286	50,7
8	151	52,7	174	56,7	280	49,5
10	187	48,0	271	42,6	198	51,7
15	-	-	-	-	316	47,2

Tabela 3.16-Valores de coeficiente de distribuição e fração de ²³²Th presente na forma solúvel para razões de massa de sedimento/volume da solução de 50mg/500ml.

EXPERIENCIA						
	Nº 1		Nº 2		Nº 3	
tempo (dias)	K _d ·10 ³ (ml/g)	fração de tório solúvel (%)	K _d ·10 ³ (ml/g)	fração de tório solúvel (%)	K _d ·10 ³ (ml/g)	fração de tório solúvel (%)
0,2	0,90	2,43	0,85	3,26	0,85	4,17
1	1,53	3,37	1,33	4,05	1,68	2,02
2	2,05	3,09	1,87	3,85	2,29	2,63
3	2,40	3,75	2,67	3,26	2,46	3,86
4	2,47	2,13	2,53	1,73	2,30	0,87
5	2,73	3,36	2,61	5,12	2,42	3,53
7	2,51	2,63	2,71	3,97	2,82	3,62
10	-	-	2,57	1,21	2,78	2,12
11	2,71	4,39	-	-	2,76	2,46
13	2,84	2,62	-	-	-	-
19	3,11	1,62	-	-	2,81	1,93

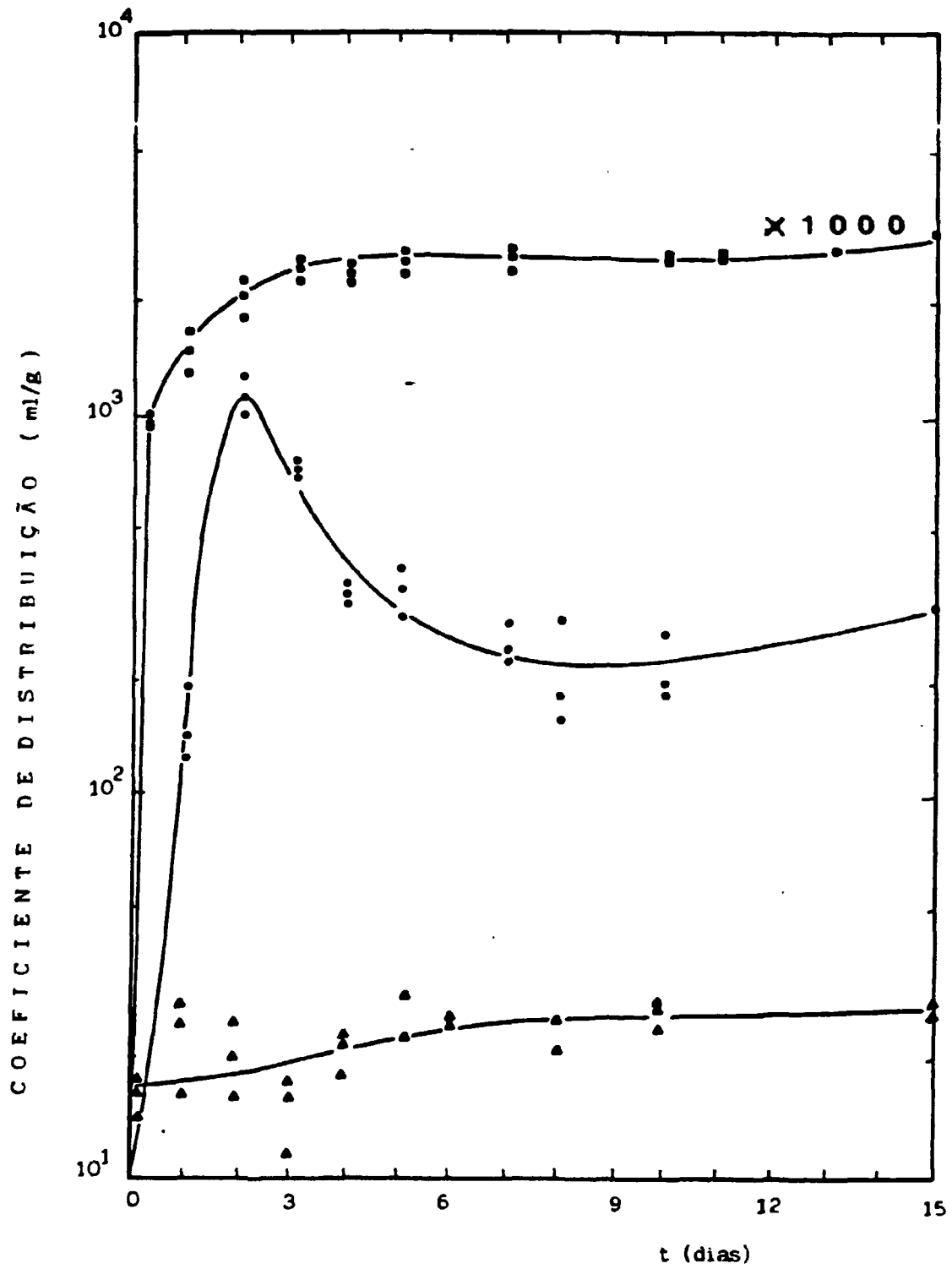


Figura 3.4-Coefficiente de distribuição em função do tempo de amostragem para o ^{134}Cs \blacktriangle , ^{60}Co \bullet e ^{234}Th \bullet .

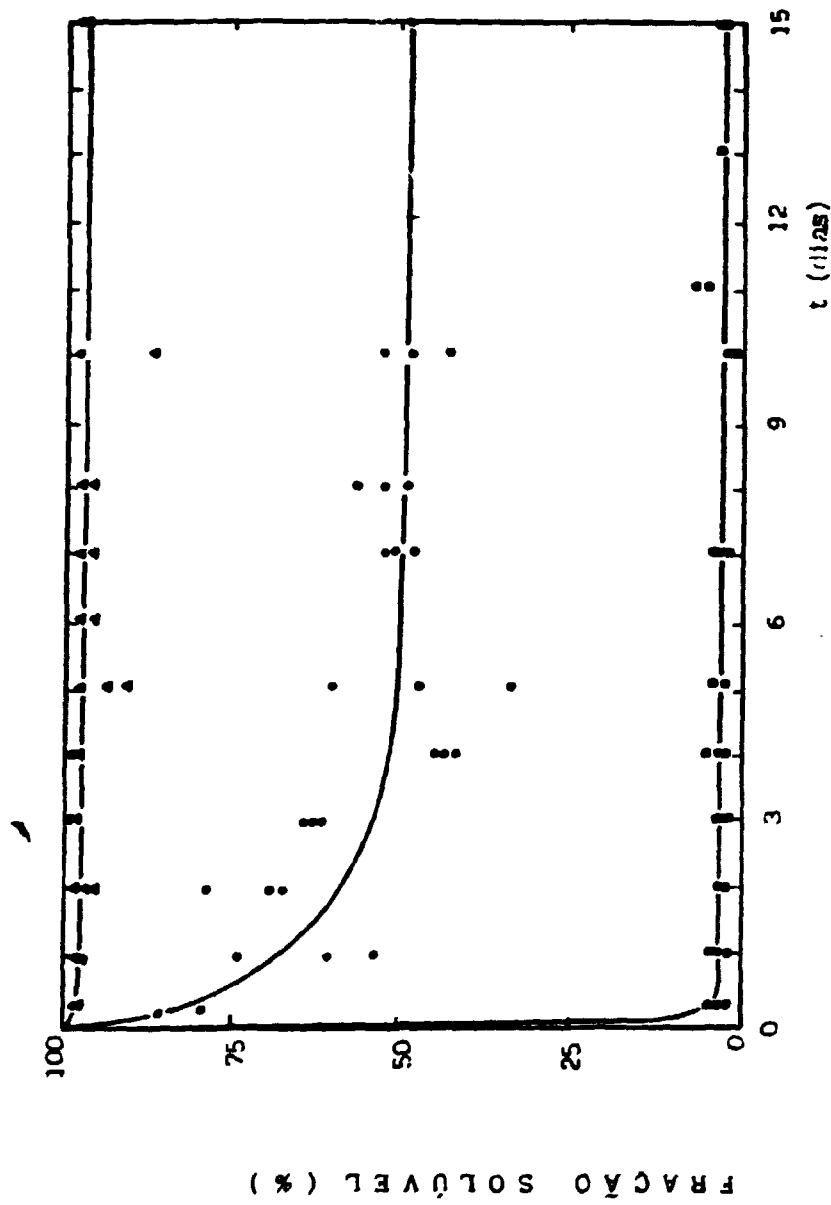


Figura 3.5-Fração do radionuclídeo presente na forma solúvel em função do tempo de a-
mostragem para o ^{134}Cs Δ , ^{60}Co \bullet e ^{234}Th \cdot .

4-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A expressão dos resultados como função das concentrações dos radionuclídeos presentes na solução na forma solúvel teve como objetivo preservar os dados dos fatores de correção aplicados aos cálculos de K_d de forma que ficasse aparente a diferença entre um e outro critério de considerar a retenção dos radionuclídeos pelos sedimentos. A expressão dos resultados como função das concentrações presentes na forma solúvel também procura fornecer um parâmetro de comparação entre os resultados aqui apresentados e outros resultados obtidos de outras fontes.

Os valores de K_d determinados no presente trabalho foram menores do que era esperado quando se confrontou os resultados das análises de caracterização do sedimento do rio Pinheiros com os de outros sedimentos relacionados na literatura (8,9,13,15,45,68) notadamente para o césio e para o cobalto.

Numa primeira hipótese, esses valores menores podem ser consequência da utilização de sedimento dessecado à 110°C, já que nessa temperatura a secagem pode danificar de forma irreversível a estrutura dos argilominerais oxidando ou destruindo um grande número de sítios de ligação. Uma segunda hipótese é de que talvez, esses valores sejam decorrentes do próprio grau de poluição do rio Pinheiros já que na literatura consultada não foi encontrado nenhum corpo d'água com tais características. Pode-se, nesta segunda hipótese, considerar a interferência de algumas

espécies descarregadas por diferentes fontes poluidoras na água do Pinheiros, que se ligariam preferencialmente ao sedimento.

Entre estas espécies deve-se considerar primeiramente aquelas que, apesar de apresentarem grande afinidade pelo sedimento, continuam presentes na água do rio em concentrações mensuráveis como ferro, manganês, níquel, chumbo e cromo⁽⁶⁰⁾, cujo importe contínuo e em altas concentrações poderia saturar os sítios de adsorção do sedimento, principalmente na camada mais superficial que é justamente aquela que tem maior contato com a massa de água onde os elementos estão dissolvidos. Além disso deve ser considerada a formação de complexos com compostos de fosfato para diferentes íons de cobalto e tório, pois apesar das concentrações de cobalto e tório serem muito pequenas no ambiente do rio Pinheiros, a concentração de fosfato proveniente de esgotos domésticos é muito grande⁽⁶⁰⁾ e suficiente para precipitar uma série de metais durante os processos de oxidação e mineralização⁽²⁾.

Considerando também as leis de adsorção de FREUNDLICH^(41.43), frente as análises químicas da água e do sedimento do Pinheiros, essa segunda hipótese não pode ser descartada. Nesse sentido, os efeitos de parâmetros como pH, tempo de contato, razão massa/volume, condição aeróbica e agitação estão na faixa de valores esperados.

A diferença entre os valores de K_a e fração solúvel determinados pelos três diferentes métodos: batch estático, batch

agitado e dinâmico , são aceitáveis, quando se compara valores obtidos pelo método do batch estático em pH entre 5 e 7 e valores obtidos pelo método dinâmico a partir do 40 dia de contato entre a suspensão e o radionuclídeo traçador, ou seja condições que apresentam alguma semelhança.

O efeito do pH sobre o K_a pode ser consequência de uma série de fatores: mudança de estado da forma físico-química do elemento traçador na solução, mudança nas propriedades do adsorvedor, como carga superficial, estrutura e competição entre íons H^+ e $(OH)^-$ e as formas iônicas do traçador na troca iônica com o adsorvedor. Para cada um dos três elementos estudados: céσιο, cobalto e tório, o pH atua de forma diferente, como pode ser visto na Figura 3.2.

No caso do céσιο, o efeito do pH na faixa de 4 a 8, não altera as propriedades do traçador que permanece na mesma forma iônica Cs^+ . Alteraria, apenas, as concentrações de íons H^+ e $(OH)^-$ na solução e, ocasionalmente, as propriedades do sedimento como material adsorvedor. Dessa forma, qualquer alteração na capacidade de retenção do céσιο pelo sedimento do rio Pinheiros seria resultado de mudanças nas estruturas dos argilominerais ali presentes.

Para o céσιο os valores de K_a obtidos pelos três diferentes métodos ficaram muito próximos, entre 20 e 35 ml/g.

Essa mesma generalização não pode ser feita, sem restrições para os resultados expressos em função da fração de cézio presente na forma solúvel porque variaram um pouco, mesmo durante os experimentos feitos pelo método do batch estático. Como podemos observar nas Tabelas 3.5 e 3.6.

Analisando a Figura 3.2, pode-se observar que o K_d do cézio tende a decrescer do pH 4 até o pH 6, ficando depois constante, em torno de 25 ml/g para as razões de massa de sedimento/volume da solução de 50mg/100ml e crescente para as razões de 10mg/100ml. Este fato pode estar relacionado com a presença de illitas e cloritas no sedimento, já que em pH inferior a 6, a presença de íons H^+ , já começa a deslocar o K^+ das camadas unitárias da illita abrindo o espaçamento entre as camadas basais. Isso facilita a penetração de íons Cs^+ que se ligariam nos sítios ali existentes⁽⁶⁸⁾. Com a clorita, os íons H^+ reagiriam principalmente com a camada de brucita que fica intercalada às camadas de mica. Em pH 4, é possível a substituição de uma parte dos íons Mg^{2+} por íons Cs^+ e mesmo uma pequena reação entre os íons H^+ da solução e os íons $(OH)^-$ presentes nos argilominerais, provocando um pequeno colapsamento de suas estruturas^(27,38,62).

Por outro lado em pH entre 6 e 7 as estruturas dos argilominerais estão totalmente preservadas, o que dificulta a penetração de íons grandes como o cézio. Como se sabe, num sistema aquoso os argilominerais estão com as suas estruturas totalmente expandidas. Nesse caso, o espaçamento basal da

haloisita.2H₂O seria de 7 Å, considerado insuficiente para a penetração de ions césio^(18,68). Restaria, entretanto, alguma possibilidade do césio penetrar nas camadas interlamelares da illita (10 Å) e da clorita (14 Å)⁽¹⁵⁾. Do ponto de vista da capacidade de troca iônica, illita e clorita são semelhantes, entre 10 e 40 meq/100g, enquanto que a haloisita.2H₂O apresenta uma capacidade de troca iônica entre 3 e 5 meq/100g. Essa faixa de pH, ao redor de 6, é aquela natural do sistema sedimento/água do rio Pinheiros, pois esse sedimento apresenta argilas chamadas "ácidas", de pHs entre 5,5 e 6,5 e que possuem grande capacidade de tamponamento do sistema.

Assim pode ser explicado, a tendência do K_d do césio diminuir nessa faixa de pH, bem como os maiores resultados de fração de césio presente na forma solúvel. Em pH 6, esses resultados ficaram na média de (25,0±1,0) ml/g ou (98,4±0,6)% para razões de massa de 10mg/100ml e em (21,4±4,7) ml/g ou (97,6±1,5) % para razões de massa de 50mg/100ml. Em pH 7, já aumentaram para (29,2±3,7) ml/g ou (99,6±0,2)% e (29,0 ±6,5) ml/g ou (99,1±3,7)%. Nessa mesma faixa de pH pode-se notar, observando as Figuras 3.4 e 3.5 que o equilíbrio do césio só é atingido após os primeiros dias.

Em pH acima de 7, começa a perda das cargas H⁺ presentes nas superfícies das partículas dos argilominerais que passam a assumir um caráter essencialmente coloidal. Há um acúmulo de cargas negativas nessas superfícies, facilitado pela presença de moléculas de origem orgânica e que, dessa maneira,

possibilita a ligação dos cátions dissolvidos nos sítios mais superficiais. Isso contribuiria para uma maior retenção do céσιο aumentando seu K_d .

Entre os cátions quantificados no sedimento por análise por ativação neutrônica e aqueles adicionados durante os experimentos para o ajuste dos pHs das suspensões, se for considerada a ordem de suas capacidades de serem deslocados do sedimento : $Cs^+ < Pb^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cu^{2+} < Ru^+ < K^+ < NH_4^+ < Ag^+ < Na^+ < Li^+$ (24.73), adição de íons Na^+ só começaria a ter influência significativa, em pH maior que 8. Esse efeito provavelmente não ocorreu já que em pH 8, o K_d do céσιο se alterou muito pouco, ficando na média em $(25,8 \pm 2,3)$ ml/g ou $(98,9 \pm 0,5)\%$ para razões de massa/sedimento de 10mg/100ml e $(33,4 \pm 4,2)$ ml/g ou $(92,9 \pm 0,5)\%$ para razões de 50mg/100ml.

Para o cobalto não valem as mesmas considerações. O cobalto (II) é um íon pequeno⁽¹⁵⁾ que pode penetrar facilmente no interior de qualquer estrutura de argilomineral desde que esteja expandida. Porém sua retenção pelo sedimento é muito afetada pelo pH que além de alterar as estruturas dos argilominerais altera sua forma iônica. Em pH de 4 a 5 tem-se a predominância de formas iônicas simples. Acima deste valor começa a complexação do cobalto com outros íons presentes na solução. Na forma complexada o cobalto tende a se ligar apenas nos sítios superiores das estruturas dos argilominerais. Essa ligação exerce um bloqueio ao acesso de íons que ainda estariam dissolvidos na solução aos sítios mais internos das estruturas, reduzindo dessa

maneira a taxa de remoção do cobalto pelo sedimento.

Segundo CHESTER, citado por MADRUGÁ⁽⁴⁵⁾, o cobalto seria absorvido por intermédio do cátion monovalente Co(OH)^+ . Para SORATHESN⁽⁵²⁾, o fator preponderante para a absorção do cobalto seria sua afinidade pela matéria orgânica, além do que o íon não seria absorvido e sim "filtrado" através do sedimento. Considera ainda que esse comportamento confirma o caráter coloidal do cobalto em pH entre 6 e 9, onde o cobalto pode interagir com os ácidos fúlvicos e húmicos, podendo mesmo sofrer hidrólise ou ser precipitado^(52,53,55). Provavelmente, o segundo fenômeno predomina no rio Pinheiros, pois como pode ser visto nas Figuras 3.2 e 3.3, a afinidade do sedimento do rio Pinheiros pelo cobalto aumenta muito com o pH e não parece ser afetada pelas razões de massa de sedimento/volume das soluções estudadas⁽⁵³⁾.

Pelo método do batch estático os resultados de k_d obtidos para o cobalto em pH 4 foram na média de $(46,9 \pm 2,0)$ ml/g para as razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100 ml e de $(22,8 \pm 5,0)$ mg/ml para razões de 50 mg/100 ml. Em pH 5, esses valores subiram para $(55,2 \pm 5,1)$ ml/g e (46 ± 19) ml/g, respectivamente. Em pH 6, esses valores subiram novamente para (160 ± 8) ml/g e (230 ± 14) ml/g. Em pH 7 esses valores subiram ainda mais, ficando em (358 ± 44) ml/g e (595 ± 67) ml/g. Em pH 8, esses valores continuaram a subir, chegando a $(1,66 \pm 0,15) \times 10^3$ ml/g e $(2,26 \pm 0,26) \times 10^3$ ml/g.

Esse fenômeno também foi confirmado quando os resultados foram expressos em forma de fração de cobalto solúvel presente na solução. Em pH 4, esses resultados ficaram na média de $(99,3 \pm 1,5)\%$ e $(99,1 \pm 0,1)\%$ para razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100 ml e 50 mg/100 ml, respectivamente. Em pH 5, essas frações solúveis ficaram em $(99,4 \pm 2,0)\%$ e $(93,6 \pm 0,8)\%$. Em pH 6, essas frações solúveis caíram para $(89,5 \pm 0,2)\%$ e $(91,3 \pm 0,1)\%$, respectivamente. Em pH 7 ocorreu uma nova queda para $(86,4 \pm 0,7)\%$ e $(77,1 \pm 2,1)\%$, respectivamente. Em pH 8, confirmando essa tendência caíram novamente para $(54,9 \pm 0,9)\%$ e $(47,4 \pm 2,5)\%$.

Os valores de k_a obtidos pelo método do batch agitado foram menores quando se fez o borbulhamento com ar, na média de (424 ± 26) ml/g contra (666 ± 32) ml/g, quando se fez o borbulhamento com N_2 . Já os valores de fração de cobalto presente na forma solúvel foram de $(66,9 \pm 7,6)\%$, quando se fez o borbulhamento com ar e de $(75,4 \pm 1,9)\%$, quando se fez o borbulhamento com N_2 .

Os experimentos de laboratório indicam que a sorção do cobalto pelo sedimento dentro da dinâmica ambiental deve ser temporária^(62,63), pois em 15 dias de experimento realizado pelo método dinâmico não pode ser observada a condição de equilíbrio, como mostra a Tabela 3.15 e as Figuras 3.4 e 3.5. SERNE⁽⁶⁵⁾ acredita que isso pode ser consequência da condição do hipolimnio, onde as características do sedimento favorecem a diminuição do pH, possibilitando remobilização de vários metais de transição.

como o cobalto .

Assim, esse processo de filtração, que parece ser significativo para partículas cujos diâmetros sejam de até 10% do diâmetro dos poros da camada do sedimento⁽⁵⁶⁾, seria responsável pela imobilização eficaz do cobalto pelo sedimento. Os três diferentes mecanismos que ocorrem durante o processo de fixação que devem ser considerados são:

- 1.As partículas coloidais são aceleradas para dentro dos poros devido a repulsão entre suas cargas e as cargas das paredes dos poros que têm o mesmo sinal.
- 2.As partículas são fixadas pelas paredes dos poros em posições onde predominam cargas de sinal contrário ao seu.
- 3.As partículas, primeiramente fixadas, vão penetrando cada vez mais no sedimento por mecanismos de troca iônica.

Esses três mecanismos devem ocorrer no processo de fixação do cobalto, já que essa fixação é bastante instável.

Devido à grande razão carga/raio iônico do Th^{4+} , ele pode ser facilmente hidrolisado em $\text{pH} > 3$ ⁽²⁾. Na sua forma solúvel, $\text{Th}(\text{OH})_4^{+14}$, forma complexos com os ácidos fúlvicos e húmicos tão fortes quanto aqueles que forma com hidróxidos e carbonatos, havendo sempre uma relação entre a concentração de

carbono orgânico dissolvido na água e a presença de tório⁽⁶⁵⁾. Nesse processo, o pH atua na hidrólise do tório e na dissociação desses ácidos presentes nas macromoléculas orgânicas. Aumentando o pH, aumenta a probabilidade de ligação do tório com o sedimento, como pode ser observado nas Tabelas 3.9 e 3.10 e nas Figuras 3.2 e 3.3.

O tório absorvido por partículas coloidais sofre o mesmo processo de filtração que ocorre com o cobalto. Porém, dos três mecanismos citados anteriormente, o segundo deve predominar de forma quase absoluta, já que o tório, como cátion, é considerado imóvel, por ser encontrado apenas nas camadas mais superficiais dos sedimentos dos corpos d'água⁽⁶⁶⁾.

Esse processo pode ser confirmado pela análise dos resultados de K_d obtidos para o tório. Pelo método do batch estático, em pH 4, foram na média de $(1,47 \pm 0,09) \times 10^6$ ml/g e de $(1,31 \pm 0,06) \times 10^6$ ml/g para razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100ml e 50 mg/100 ml. Em pH 5, esses valores sobem para $(3,44 \pm 0,27) \times 10^6$ ml/g e $(1,46 \pm 0,08) \times 10^6$ ml/g, respectivamente. Em pH 6, esses valores sobem sensivelmente para $(2,46 \pm 0,11) \times 10^6$ ml/g e $(8,76 \pm 0,68) \times 10^6$ ml/g. Em pH 7, esses valores atingem $(2,90 \pm 0,29) \times 10^6$ ml/g e $(2,18 \pm 0,19) \times 10^6$ ml/g. Em pH 8, o k_d já não aumenta praticamente, ficando em $(2,33 \pm 0,01) \times 10^6$ ml/g e $(2,32 \pm 0,16) \times 10^6$ ml/g.

Esse fenômeno fica bem menos evidente quando os resultados são expressos em função da fração de tório presente na

forma solúvel, por se transformarem em valores muito pequenos. em pH 5, para as razões de massa de sedimento/volume da solução de 10 mg/100 ml e 50 mg/100ml, esses resultados coincidiram em cerca de 0,75% . Em pH 6 e 7, caíram para cerca de 0,06%, valor mantido em pH 8.

Pelo método do batch agitado, os resultados de k_a para o tório ficaram em $(2,61 \pm 0,11) \times 10^6$ ml/g, quando a agitação foi feita com ar e $(2,78 \pm 0,25) \times 10^6$ ml/g, quando a agitação foi feita com N_2 , valores que coincidem com aqueles obtidos pelo método dinâmico, onde o equilíbrio entre as concentrações de tório presentes nas fases sólida e líquida é atingido a partir das primeiras horas. Já os resultados expressos em função da fração de tório presente na forma solúvel, foram próximos daqueles obtidos pelo método estático na mesma faixa de pH, cerca de 0,05% e 0,75%, respectivamente.

O mesmo não se observou nos resultados de fração de tório presente na forma solúvel obtidos pelo método dinâmico: foram muito maiores e pouco reprodutíveis porque a atividade gama do ^{234}Th presente nas alíquotas de 1 ml, que era o volume total contado da fase líquida, era praticamente da mesma ordem de grandeza do background do detector de HpGe utilizada para a sua medida. Isso mostra que o método dinâmico não é o mais adequado para a medida de k_a para o tório, bem como para outros elementos que tenham K_a elevados, concordando com DUURSMA e BOSCH⁽²²⁾ .

5-CONCLUSÕES

Os resultados de K_d obtidos em laboratório podem ser extrapolados apenas para prever a interação dos radionuclídeos com o sedimento do Pinheiros, se as variáveis que influenciam essa extrapolação forem identificadas no momento de sua realização, como se procurou fazer no presente trabalho.

Considerando esse fato pode-se concluir que:

1. Na faixa de pH comumente encontrada nas águas do Pinheiros, o céσιο praticamente não é retido pelo sedimento, permanecendo em solução.
2. Apesar do sedimento do Pinheiros poder ser considerado um depósito aceitável para o cobalto, sua remoção pelas dragas, bem como as constantes variações do pH e da composição química da sua água, podem facilmente recolocar o cobalto em disponibilidade
3. A grande afinidade do sedimento pelo tório garante sua remoção das águas do Pinheiros de forma eficiente. Nesta faixa de pH, essa remoção garante uma pronta imobilização do tório no sedimento próximo ao ponto de descarga E1 (Figura 1.2), ficando desta forma o restante do sistema Tietê-Pinheiros-Billings preservado de um acúmulo desse elemento ao longo do seu curso.

Tendo em vista esses resultados , torna-se importante

reavaliar as vias críticas dos radionuclídeos liberados pelas instalações do IPEN e, conseqüentemente, o grupo de risco da população a eles exposta.

Esta reavaliação radiossanitária do sistema aquático sob influência do IPEN, utilizando os resultados de Ka obtidos no presente trabalho, permitirá uma estimativa mais realista da dose na população exposta aos efluentes liberados pelo IPEN.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1-ABRAO, A. Chromatographic Separation and Concentration of Thorium and Rare Earths from Uranium Using Alumina-Hydrofluoric Acid. Preparation of Carrier-Free Radiothorium and Contribution to the Fission Rare Earths. São Paulo , Instituto de Energia Atômica, junho, 1970. (IEA-PUB-217)
 - 2-ABRAO, A. (Comunicação Pessoal)
 - 3-AGUDO, E. G. et alii. Estudo do Tempo de Trânsito das Águas dos Rios Tietê e Pinheiros. São Paulo , Instituto de Energia Atômica , 1976. (IEA-PUB-404)
 - 4-AHRLAND, S. Solution Chemistry . In: The Chemistry of the Actinides . Pergamon , Oxford , 1975 .
 - 5-ALBERTS, J. J. et alii. Th in Lakes: The Effects of Seasonal Anoxia. J. Environ. Radioact. , 4 (3):167-176,1986.
 - 6-ASTON, S. R. & DUURSMA, E. K. Concentration Effects on ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{60}Co and ^{106}Ru Sorption by Marine Sediments with Geochemical Implications. Neth. J. of Sea Res. , 6, (1-2): 225-240, 1974.
 - 7-AZEVEDO NETO, J. M. Saneamento Ambiental na América Latina. Engenharia, 478 : 44-46, maio-junho, 1990.
-

8-BENES, P. et alii. Factors Affecting Interaction of Radio - cobalt with River Sediments . I. pH and Composition of Water and Contact Time . J. Radio. Nucl. Chem. : Articles , 132 (2): 209-223 , 1989.

9-BENES, P. et alii. Factors Affecting Interaction of Radio-cobalt with River Sediments . II. Composition and Concentration of Sediment, Temperature. J. Radio. Nucl. Chem. : Articles. 132 (2): 225-239, 1989.

10-BENES, P. et alii. Analysis of the Interaction of Radionuclides with Solid Phase in Surface Waters Using Laboratory Model Experiments : Methodological Problems. J. Anal. Nucl. Chem. : Articles, 125 (2) : 295-315 , 1988.

11-BEZERRIL JR., P. Recursos Hídricos no Estado de são Paulo. Engenharia, 478 : 14-29, maio-junho, 1990.

12-BRANCO, S. M. & ROCHA, A. A. Poluição, Proteção e Usos Múltiplos de Represas. CETESB - Edgar Blücher, São Paulo, 1977.

13-CARNEIRO, M. C. V. et alii. Experimental Study of ^{134}Cs Behaviour in Freshwater Sediments. Proceedings of the 4th. International Symposium on Radioecology, March 14-18 , 1988. Cadarache.

14-CHOPPIN, G. R. Chemistry of the Actnides in the Environment. Radioch. Acta , 43 : 82-83 , 1988.

- 15-CLANTON, U. S.; BRADLEY, W. F.; GLOYNA, E. F. Radiotransport in Water - Sorption and Release of Radionuclides by Sediments of the Guadalupe River. Washington , D. C., U. S. Atomic Energy Commission , 1964. (TID-22872)
- 16-CODDEL, R. B. & DUGUID, J. D. Transport of Radionuclides in Groudwaters . In : TILL, J. E. & MEYER, H. R. eds. Radiological Assessment . Washington , D.C., 1983 .
(NUREG/CR-3332)
- 17-COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR . Diretrizes Básicas de Radioproteção. julho , 1988 . (DNE-32 / CNEN-NE-3.01)
- 18-CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE . MINISTERIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E DO MEIO AMBIENTE . RESOLUCOES DO CONAMA 1984/86 , SEMA , Brasília , 1986.
- 19-CREMERS, A. & MAES, A. Radionuclide Partitioning in Environmental Systems : A Critical Analysis . In : SIBLEY, T. H. & MYTTENAERE , C. eds. Applications of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models. p. 4-24 , Elsevier , London , 1986.
- 20-DOSE, K. Bioquímica . E. P. U. , São Paulo , 1982.

- 21-DUURSMA, E. K. & HOEDE, C. Theoretical, Experimental and Field Studies Concerning Molecular Diffusion of Radioisotopes in Sediments and Suspended Solid Particles of the Sea. Part A: Theories and Mathematical Calculations. Neth. J. of Sea Res. 3. (3): 423-457, 1967.
- 22-DUURSMA, E. K. & BOSCH, C. J. Theoretical and Field Studies Concerning Molecular Diffusion of Radioisotopes in Sediments and Suspended Solid Particles of The Sea. Part B: Methods and Experiments. Neth. J. of Sea Res., 4. (4): 395-469, 1970.
- 23-DUURSMA, E. K. & EISMA, D. Theoretical, Experimental and Field Studies Concerning Reactions of Radioisotopes with Sediments and Suspended Particles of the Sea. Part C: Applications to Field Studies. Neth. J. of Sea Res., 6. (3): 265-324, 1973.
- 24-EISEMBUD, M. Environmental Radioactivity. 3 ed., Academic Press, Orlando, 1987.
- 25-ENDO, L. S. Avaliação de Parâmetros de Retenção dos Produtos de Fissão no Solo. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).
- 26-ERTEN, H. N. et alii. Sorption of Cesium and Strontium on Montmorillonite and Kaolinite. Radioch. Acta 44/45: 147-151, 1988.
-

27-GRIM, R. E. Propriedades das Argilas. (Separata da Revista "Cerâmica" nº 35 , vol. IX , 1963).

28-GRUTTER, A.; VON GUTEN, H. R.; ROSSLER, E. Sorption , Desorption, and Isotope Exchange of Cesium (10^{-9} - 10^{-3} M) on Chlorite . Clays and Clay Minerals, 34 (6) : 677-680 , 1986.

29-HART, W. A.; BEUMEL Jr., O. F.; WHALEY, T. P. The Chemistry of Lithium , Sodium , Potassium , Rubidium , Cesium and Francium . Pergamon , Oxford , 1975.

30-INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION . Limits for Intakes of Radionuclides by Workers. Pergamon , Oxford, 1978. (ICRP-30)

31-INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION . Individual Monitoring for Intakes of Radionuclides by Workers . Pergamon , Oxford , 1990 .(ICRP-54)

32-INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION . Age-Dependent Doses to Member of the Public from Intake of Radionuclides : part 1 . Pergamon , Oxford , 1990 . (ICRP-56)

33-INTERNATIONAL system of units. Health Phys. ,56 (1): 5-7 , 1989.

- 34-JACOMINO, V. M. F.; GORDON, A. M. P. L.; VENTURINI, L.
Avaliação Radiossanitária do Sistema Aquático Sob Influência do IPEN-CNEN/SP. São Paulo, 1985. (Publicação IPEN 282)
- 35-JIRKA et alii. Transport of Radionuclides in Surface Waters.
In: TILL, J. E. & MEYER, H. R., eds. Radiological Assessment.
Washington, D.C., 1983. (NUREG/CR-3332)
- 36-JUNQUEIRA, C. B. Camadas Cruzadas de Areias, Gravas e Cascalhos Fluviais do vale do Pinheiros ("Campus" USP - São Paulo). Geomorfologia, 10 : 7-9, IGEOG-USP, São Paulo, 1969.
- 37-KATHREN, R. L. Radioactivity in the Environment. Sources, Distribution, and Surveillance. Hawood, London, 1984.
- 38-KIELLAND, J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. J. Am. Chem. Soc., 59:1675-1679, 1937.
- 39-LANGMUIR, D. & HERMAN, J. S. The Mobility of Thorium in Natural Waters at Low Temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta, 44 (11) : 1753-1766, November, 1980.
- 40-LEDERER, C. M. & SHIRLEY, V. S. Table of Isotopes. 17 ed., John Wiley, New York, 1978.
-

- 41-LIMA, F. W. Estudo da Coprecipitação do Sistema Bismuto-Sulfato de Chumbo com Auxílio dos Respetivos Isótopos., p. 4-5. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1955. (Tese de Doutorado)
- 42-LIMA, M. F. & MAZZILLI, B. Determinação do Coeficiente de Distribuição do Tório no Sedimento do Rio Pinheiros. Anais do II Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, julho, 1990.
- 43-LIMA, M. F. & MAZZILLI, B. Determinação dos Coeficientes de Distribuição para os Radionuclídeos : ^{234}Th , ^{137}Cs e ^{60}Co no Sedimento do Rio Pinheiros. Anais do I Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, Recife, maio, 1991.
- 44-MACKEY, H. A. Principles of Radiochemistry. Butherwork, London, 1971.
- 45-MADRUGA, M. J. B. Estudos sobre a difusão do ^{60}Co em sedimentos e partículas em suspensão na água do estuário do Tejo. Sacavém, Portugal, Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, 1981. (Relatório de Estágio de Licenciatura em Química)
- 46-MAHAN, B. H. Química. Edgar Blücher, São Paulo, 1970.
- 47-MAIHARA, V. A. (Relatório Interno)
- 48-MARTINEZ, L. G. (Relatório Interno)
-

49-MOSS, B. Ecology of the Fresh Waters. Blackwell, Oxford, 1980.

50- NEVES, L. M. (Comunicação Pessoal)

51-NICHOLS, D. The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel. Pergamon, Oxford, 1975.

52-PICAT, P. et alii. Cinétique du Partage des Elements Radioactifs entre Phases Liquide et Solide dans les Cours d'Eau. In: Impact de la Physicochimie sur l'Etude, la Conception et l'Otimization du Milieu Natural. Nancy, 10-12 juin 1987. (CEA/IPSN-595)

53-PICAT, P. et alii. The Role of Sediments in Radionuclide Buildup and Transport in Waters and Estuaries. Rome Meeting, 2-6 décembre, 1985. (CEA/IPSN-541)

54-PICAT, P. et alii. Study of the Physicochemical Form of Cobalt in the Loire River. Speciation of Fission Products in the Environment. Oxford, 16-19 avril, 1985. (CEA/IPSN-522)

55-POLUIÇÃO: métodos de avaliação da qualidade das águas (cópia xerográfica fornecida pela Profa. M. A. J. de Carvalho no curso Ecologia das Águas Continentais, realizado no Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 1988.

- 56-RAMSAY, J. D. The Role of the Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Wastes. Radiochim. Acta, 44/45: 165-170, 1988.
- 57-RANCON, D. Influence of Concentration Distributions in Solid Medium on the Assessment of Radioelement Distribution Between the Liquid and Solid Phases. In: MYTTENAERE, C. & SIBLEY, eds. Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models. p. 64-82, Elsevier, London, 1986.
- 58-ROCHA, A. A. et alii. Produtos de Pesca e Contaminantes Químicos na Água da Represa Billings, São Paulo (Brasil). Rev. Saúde Publ., 19:401-410, 1985.
- 59-SÃO PAULO, ESTADO. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL Legislação Estadual de Controle Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, 1988.
- 60-SÃO PAULO, ESTADO. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de Resultados de Parâmetros e Indicadores de Qualidade das Águas. São Paulo, agosto, 1989.
- 61-SÃO PAULO, ESTADO. SECRETARIA DOS NEGÓCIOS METROPOLITANOS. EMPRESA METROPOLITANA DE PLANEJAMENTO DA GRANDE SÃO PAULO. Carta da Região Metropolitana da Grande São Paulo. Sistema Cartográfico Metropolitano, São Paulo, 1977.

- 62-SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas. v. 1 , Edgard Blücher ,
São Paulo, 1975
- 63-SANTSCHI, P. H. et alii. The Relative Mobility of Natural
(Th, Pb and Po) and Fallout (Pu, Am and Cs) Radionuclides in
the Coastal Marine Environment :Results from Model Ecosyst-
ems (MERL) and Narragansett Bay. Geochim. Cosmochim. Acta ,
47 ,(2) : 201-210 , 1983.
- 64-SETZER, J. Os Solos do Município de São Paulo (1ª parte) .
Boletim Paulista de Geografia , 20 : 3-30 , São Paulo ,
1975.
- 65-SERNE, R. J.; PETERSON, S.R.; GEE, G.W. Laboratory Measurements
of Contaminant Attenuation of Uranium Mill Tailings by
Sediments and clay Liners. Washington, D.C., U.S. Nuclear
Regulatory Commission, 1984. (NUREG/CR-3124)
- 66-SHANG-JYH, L.; SHI-GANG, W.; LI-WEI, H. Simulation of Radio-
nuclide Chemistry and Sorption Characteristics in the Geo-
sphere by Artificial Intelligence. Radioch. Acta , 44/45 :
421-426, 1988.
- 67-SIMPSON, H. J. et alii. Field Experiment Determinations
of Distribution Coefficients of Actinide Elements in Alkaline
Lake Environments. Washington , D. C. ; U. S. Nuclear
Regulatory Commission , 1984 . (NUREG/CR-3940)

68-SORATHESN, A. et alii. Mineral and Sediment Affinity for Radionuclides. Oak Ridge , Oak Ridge Laboratory , 1960 . (AEC Resp.60-6-93).

69-UNITED STATES PHARMACOPEIAL CONVENTION . Antibiotics : Units and References Standards. In : The United States Pharmacopeia. 19 ed. , p. 1161 , 1975.

70-VENTURINI, L. (Comunicação Pessoal)

71-VOGEL , A. I. Química Analítica Quantitativa . 5 ed. , Mestre Jou , São Paulo , 1981.

72-WEAST , R. C. Handbook of Chemistry and Physics. 50 ed. , p. F145 , CRC , Cranwood Parkway , 1970.

73-WHICKER , F. W. & SCHULTZ , V. Radioecology: Nuclear Energy and the Environment. V. 2 , Boca Raton , 1982.
