



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**CALIBRAÇÃO DE UMA LINHA DE EMANAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE  
 $^{222}\text{Rn}$  EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR**

**LUCIANA APARECIDA FARIAS**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia  
Nuclear – aplicações.**

**Orientadora: Barbara Paci Mazzilli**

**SÃO PAULO**

**2002**

*Dedico este trabalho ao meu filho. A este peço desculpas pelos momentos ausentes, que apesar de justificados, não podem ser devolvidos.*

## *Agradecimentos*

*À Dra. Barbara Paci Mazzilli, minha orientadora, Chefe do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, que nestes dois últimos anos muito contribuiu para o meu crescimento profissional e pessoal, dando-me a segurança necessária para superar os obstáculos que todo trabalho de pesquisa apresenta.*

*À Dra. Joselene de Oliveira que me co-orientou na parte experimental do meu trabalho.*

*À Dra Elisabete de Santis Braga e João Maluf do Instituto de Pesquisas Oceanográficas da USP, pela realização das medidas dos teores de nutrientes nas amostras de água do mar e medida dos parâmetros físicos nos perfis pesquisados. A contribuição e convivência com ambos durante a coleta foram importantes para o progresso do meu trabalho.*

*A todos os amigos do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, em particular à Márcia, Marcelo Maduar e Marcelo Bessa, por todo apoio técnico, companheirismo e paciência e aos amigos Marcos, Sandra Regina, Donilda, Hélio, Paulo René, Cecília, e Ana Maria, pela convivência alegre, amizade e apoio nos momentos difíceis.*

*Ao amigo Paulo Sérgio que sempre me apoiou e foi meu companheiro constante durante todo mestrado. Obrigada por não me deixar abater pelo desânimo nos momentos difíceis.*

*Às amigas Andreza e Elena, pois no caminho que cada um deve percorrer são somente os grandes amigos que suavizam e nos ajudam a superar as crises. Obrigada Andreza, pela paciência e desculpe pelos momentos de divergência.*

*Ao professor e amigo Marco Aurélio Perez, que acreditou no meu potencial. Obrigada pela sua ajuda, pois ela me incentivou a seguir em frente.*

*A todos os meus amigos da Radioquímica, especialmente ao Dr. Rubens pela gentileza em me prestar ajuda sempre que o solicitei e aos amigos Marcelo, Regina, Suzana e Ricardo.*

*Aos meus familiares, especialmente à minha avó, à minha sogra e à minha mãe.*

*E ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de uma bolsa de mestrado, sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível.*

# CALIBRAÇÃO DE UMA LINHA DE EMANAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE $^{222}\text{Rn}$ EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR

Luciana Aparecida Farias

## RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a calibração de quatro sistemas de uma linha de emanação de radônio a qual é utilizada para determinar a atividade dos isótopos de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{226}\text{Ra}$  em amostras de água do mar. Esta metodologia, mais conhecida como método de Lucas, consiste na determinação do radônio através da transferência dos gases (originariamente dissolvidos na água) para uma câmara de cintilação do tipo "Lucas", através da desgaseificação da amostra de água pelo borbulhamento de um gás de arraste (hélio ou argônio). O gás é purificado para eliminação da umidade e do  $\text{CO}_2$  e o  $^{222}\text{Rn}$  fica retido em uma armadilha de metal resfriada com nitrogênio líquido. A eficiência total de extração dos quatro sistemas foi determinada pela medida de soluções padrão de  $^{226}\text{Ra}$  através da desgaseificação destas soluções. As eficiências dos quatro sistemas variou de 21 a 62 %. São apresentados, como uma aplicação da metodologia, resultados das medidas das concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{226}\text{Ra}$  em amostras de água do mar. As amostras foram coletadas no litoral norte do estado de São Paulo, Ubatuba, em quatro perfis verticais (concentração de radônio em função da profundidade) nas enseadas do Flamengo, Mar Virado, Ubatuba e Fortaleza e um perfil radial na enseada do Flamengo. A concentração de radônio em excesso variou nestes perfis de 0,011 à 0,317 Bq/L para a enseada do Flamengo, 0,009 à 0,130 Bq/L para a enseada da Fortaleza, 0,018 à 0,050 Bq/L para a enseada do Mar Virado e 0,004 à 0,142 Bq/L para a enseada de Ubatuba. O resultado obtido para a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso no perfil radial variou de 0,002 à 0,044 Bq/L. As maiores concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso foram encontradas nas enseadas do Flamengo, Fortaleza e Ubatuba. Observou-se que a concentração do  $^{222}\text{Rn}$  aumenta com a profundidade conforme o esperado.

**CALIBRATION OF A DEGASSING-EMANATION LINE FOR  $^{222}\text{Rn}$  DETERMINATION IN  
SEAWATER SAMPLES**

**Luciana Aparecida Farias**

***ABSTRACT***

The purpose of this study is to calibrate a degassing-emanation line and to determine  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{226}\text{Ra}$  activity concentrations in seawater samples. This methodology, also called Lucas method, consists in the extraction of radon (originally dissolved in seawater), collection of the gas in a liquid nitrogen cold trap and transfer from the trap to an alpha scintillation cell. Total extraction efficiencies of the 4 degassing-emanation systems were determined by measuring  $^{226}\text{Ra}$  reference solutions. The efficiencies obtained for these 4 systems varied from 21% to 62%. This work also presents preliminary results of a study carried out in a series of small embayments of Ubatuba, São Paulo State-Brazil: Flamengo Bay, Fortaleza Bay, Mar Virado Bay and Ubatuba Bay. Concentration of Rn in excess varied from 0,011 to 0,317 Bq/L for Flamengo Bay, from 0,009 to 0,130 Bq/L for Fortaleza Bay, from 0,018 to 0,050 Bq/L for Mar Virado Bay and from 0,004 to 0,142 Bq/L for Ubatuba Bay. The results obtained for the concentration of  $^{222}\text{Rn}$  in excess in a transect at Flamengo Bay varied from 0,002 to 0,044 Bq/L. Higher concentrations of  $^{222}\text{Rn}$  in excess were obtained in Flamengo Bay, Fortaleza Bay and Ubatuba bay. It was also observed that the concentration of  $^{222}\text{Rn}$  in excess increases with depth, as expected.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>Capítulo 1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>09</b>
1.1 Considerações gerais.....	09
1.2 Disponibilidade de água .....	12
1.2.1 Água Subterrânea.....	14
1.2.2 Radioatividade das águas.....	17
1.3 Considerações gerais sobre o radônio.....	20
1.3.1 O elemento .....	20
1.3.2 Propriedades físicos-químicas.....	22
1.4 Justificativas e objetivos.....	23
<b>Capítulo 2. DESCRIÇÃO GERAL DOS PRINCIPAIS MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DO RADÔNIO .....</b>	<b>27</b>
2.1 Espectrometria gama.....	28
2.2 Emanometria .....	30
2.3 Cintilação líquida.....	30
<b>Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>33</b>
3.1 Metodologia analítica utilizada .....	33
3.2 Célula de Lucas e a medida da sua radiação de fundo.....	37
3.3 O monitor portátil para detecção de radônio - RDA-200 e a sua calibração.....	39
3.4 Montagem dos frascos utilizados para coleta e preparação dos padrões .....	41

	<b>Página</b>
3.5 Determinação da eficiência total de extração dos quatro sistemas da linha de emanação.....	43
3.6 Determinação do limite inferior de detecção (LID) .....	44
3.7 Coleta de amostras de água do mar em regiões costeiras do litoral norte do Estado de São Paulo .....	45
<b>Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>50</b>
4.1 Eficiência total de extração dos quatro sistemas da linha de emanação.....	50
4.2 Cálculo da precisão e exatidão da metodologia.....	50
4.3 Cálculo do limite inferior de detecção (LID).....	53
4.4 Determinação da concentração de $^{222}\text{Rn}$ em amostras de água do mar.....	54
4.5 Análise de correlação.....	54
<b>Capítulo 5. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS.....</b>	<b>76</b>
5.1 Da calibração do sistema.....	76
5.2 Da aplicação da metodologia.....	77
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>79</b>



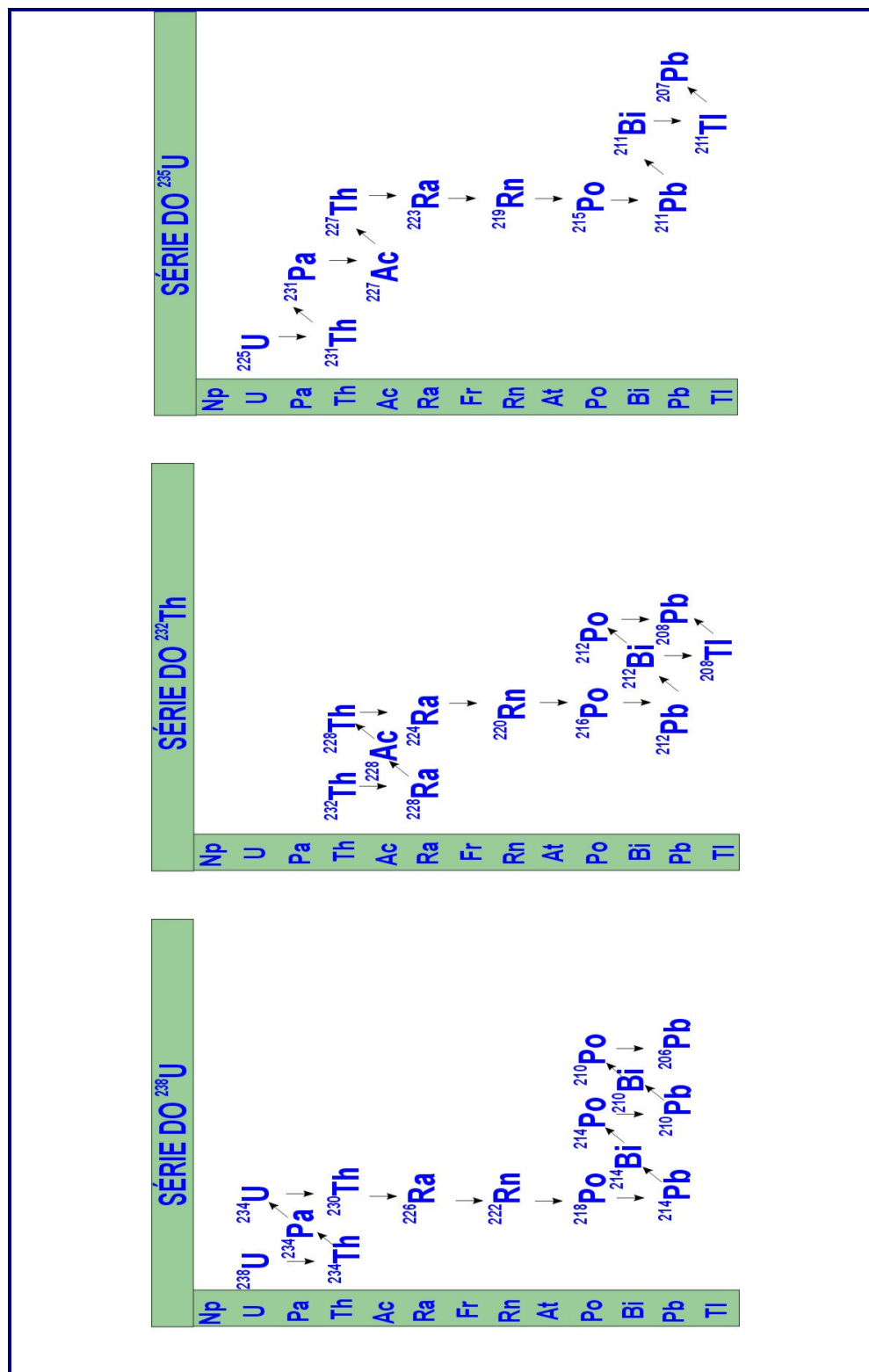
## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Considerações gerais

Vivemos em um mundo naturalmente radioativo: raios cósmicos e radionuclídeos presentes na biosfera são as duas maiores fontes de radiação natural (IAEA, 1984). Os elementos radioativos estão incorporados em materiais de construção e em alimentos. Há substâncias radioativas dentro do próprio ser humano e elas se encontram também no ar e meio ambiente de um modo geral. As fontes naturais fornecem a dose mais alta de radiação à qual a maioria das pessoas está normalmente exposta, provocando uma dose efetiva de 2,4 mSv/a (IAEA, 1994).

Os radionuclídeos naturais são divididos em primordiais (de meia-vida muito longa) e cosmogênicos - produzidos pela interação da radiação cósmica com átomos-alvo na atmosfera (UNSCEAR, 1993). Dos radionuclídeos naturais, os primordiais, presentes na crosta, compõem as séries ou famílias radioativas do  $^{232}\text{Th}$  (meia-vida de  $1,40 \times 10^{10}$  anos), do  $^{238}\text{U}$  (meia-vida de  $4,4 \times 10^9$  anos) e do  $^{235}\text{U}$  (meia-vida de  $7,04 \times 10^8$  anos). Todos os três radionuclídeos que iniciam estas séries radioativas decaem para outros radionuclídeos naturais e por fim para isótopos estáveis de chumbo, como é mostrado na Figura 1.1. O radionuclídeo que precede outro radionuclídeo na série é chamado de pai e aquele que o sucede é chamado de filho, como por exemplo, o caso do  $^{226}\text{Ra}$  (meia-vida de 1620 anos) e seu filho o  $^{222}\text{Rn}$  (meia-vida de 3,8 dias), objetos de estudo deste trabalho.



**Figura 1.1** – Séries radioativas naturais do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{235}\text{U}$  (NCRP-94, 1987).

Os principais radionuclídeos que contribuem para a radioatividade do meio ambiente são o  $^{40}\text{K}$ , o  $^{87}\text{Rb}$  e os que formam as séries do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ . Os da série do  $^{235}\text{U}$ , apesar de naturais, não possuem uma contribuição significativa devido à razão isotópica do  $^{235}\text{U}$  na natureza ser muito pequena: para cada 100 átomos de urânio, 0,7 são de  $^{235}\text{U}$  e 99,3 são de  $^{238}\text{U}$ .

Os radionuclídeos das séries do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{235}\text{U}$  são liberados para a atmosfera, solo e água através do intemperismo das rochas. A concentração dos elementos radioativos no solo dependerá do tipo de rocha e dos processos de sua formação.

Tório e urânio estão concentrados em rochas na crosta terrestre em uma razão média (Th/U) de aproximadamente 3,5. A constância deste valor entre muitos tipos diferentes de rochas ígneas indica a falta de fracionamento dos dois elementos durante processos magmáticos. Urânio e tório são preferencialmente incorporados no último magma a cristalizar, devido ao seu grande raio iônico que impede que eles cristalizem nos silicatos, como por exemplo, as olivinas e os piroxênios (Ivanovich, 1992).

Os radionuclídeos tório e urânio são transportados de diferentes modos. Os compostos de tório têm baixa solubilidade em água e não evaporam, o transporte depende do fenômeno de ressuspensão ou de mistura do sedimento na água e ocorre principalmente por sorção nas partículas. O transporte e mobilidade do urânio dependem principalmente de quatro fatores: potencial de oxi-redução, pH, agentes complexantes e materiais adsorventes presentes na água.

Em um sistema geológico fechado, nuclídeos filhos do tório e urânio estão presentes em concentrações determinadas pela concentração dos isótopos pais desde o momento que o sistema tornou-se fechado para migrações ou adições. Para um sistema fechado, a atividade de todos os filhos deve ser igual à atividade dos seus respectivos pais, este estado é conhecido como equilíbrio secular. Entretanto, a maior parte dos ambientes geológicos na superfície está sujeita à migração dos nuclídeos devido a processos físicos e químicos. Como por exemplo, o gás  $^{222}\text{Rn}$  é um produto

intermediário da série de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e pode difundir-se de um depósito se a estrutura for altamente porosa.

Uma vez que na crosta terrestre os radionuclídeos naturais encontram-se distribuídos em todos os compartimentos do ecossistema, tem havido e há atualmente, um grande interesse em estudar o comportamento destes isótopos no meio ambiente, bem como, em empregá-los como ferramenta de pesquisa e controle em estudos ambientais.

Uma aplicação ambiental muito difundida para os radionuclídeos é o seu uso como traçadores radioativos e inúmeros são os trabalhos nesta área, como por exemplo, em estudos que utilizam radionuclídeos naturais como traçadores na caracterização hidrogeológica de uma região, determinando-se o fluxo da descarga de água subterrânea em corpos superficiais de água e estudos de ambientes marinhos e costeiros. Dentro deste exemplo, alguns radionuclídeos naturais, tais como  $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^3\text{H}$  (Sheets e col., 1998),  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{226}\text{Ra}$  (Cewart e Osmond, 1977; Moore e col., 1995; Cable e col., 1996a; Cable e col., 1996b; Moore, 1996; Rama e Moore, 1996; Corbett e col., 1997; Freyer e col., 1997; Moore, 1997; Hussain e col., 1999; Ghose, 2000; Moise e col., 2000; Peeters e col., 2000; Scott e Moran, 2001), podem ser utilizados como traçadores.

## **1.2 Disponibilidade de Água**

A maior parte (aproximadamente 70%) da superfície do planeta está coberta por água, sendo a maioria coberta pela água dos oceanos (cerca de  $1.322 \times 10^8\text{kg}$ ). Vários estudos mostram que 95,1% da água do planeta é salgada, 4,7% está na forma de geleiras ou regiões subterrâneas de difícil acesso e os 0,147% restantes em lagos, nascentes e aquíferos (Macedo, 2000). O ciclo da água na natureza é indispensável à vida e sua maior ou menor abundância é determinante para a configuração dos ecossistemas.

As várias propriedades da água lhe conferem características especiais que lhe favorecem ser o líquido mais importante do nosso planeta e, dentre estas propriedades, a dissolução figura entre as principais. O seu poder de dissolução é alto. Em geral a água dissolve mais substâncias e em maiores quantidades que qualquer outro líquido. Pode-se dizer que provavelmente todos os elementos da tabela periódica estão presentes na água do mar em quantidades diferentes. Ela é um exemplo de solução que possui uma alta quantidade de solutos distribuídos em diferentes valores de concentração. Ao longo do seu percurso a água vai interagindo com o solo e formações geológicas, dissolvendo e incorporando substâncias. Por esta razão, a água subterrânea é mais mineralizada que a água de superfície.

Apesar do solo e da zona não saturada se apresentarem como excelentes mecanismos de filtração podendo reter inúmeras partículas e bactérias patogênicas, existem substâncias e gases dissolvidos que dificilmente deixarão a água subterrânea, podendo ser responsáveis pela sua poluição.

Dentro do contexto de gestão integrada dos recursos hídricos (Brasil, 1997), considerando como base o Ciclo Hidrológico, admite-se que a água subterrânea é indissociável das águas de superfície; portanto o estudo desta interação para fins de controle ambiental é muito importante.

Como a água é naturalmente radioativa e alguns radionuclídeos podem ser utilizados como ferramenta de pesquisa e controle, a utilização de um traçador natural pode ser atrativa no estudo da descarga de águas subterrâneas na região costeira, sendo este um dos objetivos futuros na continuidade deste trabalho.

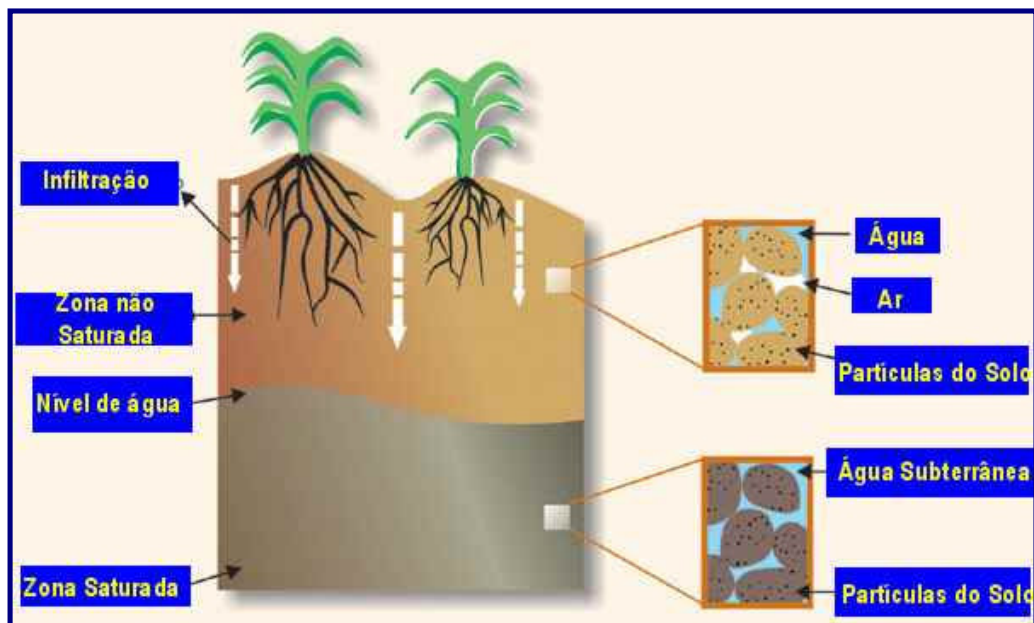
### 1.2.1 Água subterrânea

A utilização de águas subterrâneas remonta dos primórdios das civilizações, sendo que existem vestígios da sua utilização que datam do ano de 12.000 A. C. (PSTGRH, 1999):

- Um arquiteto da Roma antiga, de nome Vitruvius, foi um dos primeiros a citar a infiltração das águas de superfície, formando as águas de subterrâneas.
- No Egito, em 2.500 anos A C., foram perfurados 14 poços para abastecer os soldados em campanha.
- No Brasil: em 1531, na Capitania de São Vicente, foram escavados os primeiros poços e cacimbões para suprir vilas e fortificações.

No Brasil se estima 111 trilhões e 661 milhões de metros cúbicos de água subterrânea, que é considerada a maior reserva de água doce do planeta. Somente o Nordeste, possui cerca de 18 trilhões de metros cúbicos de água, o que corresponde a cerca de mil vezes o volume de água da Baía de Guanabara (Macedo, 2000). Somente na região metropolitana de São Paulo, três milhões de habitantes são abastecidos por águas de poços profundos. A cidade de Ribeirão Preto é totalmente abastecida por água subterrânea (Macedo, 2000).

A água subterrânea forma-se pela infiltração de água superficial no solo e nas rochas, sendo a chuva o principal agente de alimentação (recarga). A Figura 1.2 mostra que na zona saturada (aqüífero) os poros ou fraturas das formações rochosas estão completamente preenchidos por água (saturados). O topo da zona saturada corresponde ao nível freático.



**Figura 1.2** – Infiltração da água de superfície até a formação da zona saturada, (Instituto Geológico e Mineiro, 2001).

A zona saturada, onde se encontra a água subterrânea, é também chamada de aquífero, esta palavra vem do grego e significa suporte de água. Aquíferos ou rochas-reservatórios são rochas (ígneas, metamórficas e sedimentares) ou estruturas geológicas que permitem a circulação, armazenamento e extração de parte da água infiltrada.

Podemos dizer que existem essencialmente três tipos de aquíferos:

- porosos, onde a água circula através de poros. As formações geológicas são areias limpas, areias consolidadas por um cimento também chamadas arenitos, conglomerados, etc;
- fraturados e/ou fissurados, onde a água circula através de fraturas ou pequenas fissuras. As formações são granitos, gabros, filões de quartzo, etc;

- cárnicos, onde a água circula em condutos que resultaram do alargamento de diaclases por dissolução. As formações são os calcários e dolomitos.

Muitas vezes os aquíferos são simultaneamente de mais de um tipo. Por exemplo, um granito pode ter uma zona superior muito alterada onde a circulação é feita através dos poros e uma zona inferior de rocha sã onde a circulação é feita por fraturas.

Diz-se que uma formação é porosa quando é formada por um agregado de grãos entre os quais existem espaços vazios que podem ser ocupados pela água. Aos espaços vazios chamamos poros. Existem outras formações de material rochoso onde os espaços vazios correspondem a diaclases e fraturas e não propriamente a poros.

O nível da água nos aquíferos não é estático e varia devido a:

- precipitação ocorrida;
- extração de água subterrânea;
- efeitos de maré nos aquíferos costeiros;
- variação súbita da pressão atmosférica, principalmente no inverno;
- alterações do regime de escoamento de rios influentes (que recarregam os aquíferos);
- evapotranspiração, etc.

A água subterrânea pode ressurgir à superfície (nascentes) e alimentar as linhas de água ou ser descarregada diretamente no oceano. Muitos rios e ribeiras são alimentados por nascentes, o que faz com que esses rios apresentem caudal durante todo o ano, mesmo quando não ocorre precipitação. Os rios, por sua vez, podem em



determinada altura do seu percurso contribuir para recarregar os aquíferos (rios influentes). Assim a má qualidade que por vezes se verifica nas águas superficiais pode ser transmitida às águas subterrâneas e vice-versa.

A quantidade de água e a velocidade com que esta circula nas diferentes etapas do ciclo hidrológico vão ser influenciadas por diversos fatores como, por exemplo, a vegetação, altitude, topografia, temperatura, tipo de solo e geologia.

### **1.2.2 Radioatividade das águas**

A água pode ser considerada como o principal agente transportador dos elementos radioativos sob várias condições geoquímicas e geofísicas. Os radionuclídeos, quando introduzidos na água ou na atmosfera são diluídos, espacialmente distribuídos e finalmente acumulados em componentes específicos do meio ambiente. A radioatividade natural da água (com exceção do trítio) provém dos elementos radioativos dissolvidos (como por exemplo, o urânio), suspensos em formas de colóides (como por exemplo, o tório), suspensos (microcristais de elementos radioativos) e difundidos (como por exemplo, o radônio). Portanto a radioatividade natural da água deriva, principalmente, das rochas e minerais com que a água esteve em contato.

Entre os elementos responsáveis pela radioatividade das águas, o gás radônio é o mais abundante. Dentre os vários isótopos deste elemento o mais fácil de ser encontrado é o  $^{222}\text{Rn}$ , como consequência de sua meia-vida razoavelmente longa quando comparada com a de seus outros isótopos.

O  $^{222}\text{Rn}$  é um produto de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e mais diretamente do  $^{226}\text{Ra}$  (Figura 1.1), mas somente uma pequena fração dos átomos de radônio emitidos deste decaimento entra em contato com os espaços porosos do solo e define o seu “poder de emanacão”, o qual depende do teor de urânio e rádio na microestrutura desta rocha e da alteração superficial dos seus grãos (Seidel e col., 1991). O radônio liberado nas superfícies rochosas move-se para fluidos próximos (ar ou água) pelo mecanismo de difusão. A migração depende da sua solubilidade no fluido em questão e das características hidrodinâmicas do reservatório. O teor do gás radônio nas águas está relacionado há vários fatores, tais como (Sampa, 1978):

- Fatores geológicos: a litologia da região é que decide praticamente o teor de radônio e este é diretamente proporcional à quantidade dos elementos radioativos nas rochas.
- Estado geoquímico do meio: alteração por intemperismo ou por hidrotermalismo.
- Fator geométrico: a extensão da superfície de contato entre as águas e as rochas é diretamente proporcional ao teor de radônio.
- Fatores físicos: pressão e temperatura influem no teor de radônio.
- Tempo de trânsito da água desde o subsolo até o local de afluição: é um fator importante, pois fará com que a atividade do radônio diminua, simplesmente por decaimento radioativo.
- Fatores químicos: o pH e o potencial de óxido-redução têm maior influência nos elementos pais.

O rádio é uma fonte permanente de radônio e é achado em pequenas quantidades em todos os solos e rochas. As propriedades geofísicas destas rochas e solos vão desempenhar um papel importante na ocorrência e difusão deste gás. Devido à relação entre as propriedades geofísicas e a mobilidade do radônio, vários estudos foram realizados para verificar a taxa de emanacão e a percentagem de radônio que escapa de vários tipos de rochas e minerais constatando-se que o escape deste varia de 1 a 20%, dependendo da região (Lima, 1996). Embora a quantidade varie de região para região, sua ocorrência é predominante em áreas graníticas e conglomeradas, mas pode ocorrer em outros locais, como por exemplo, em rochas básicas e calcáreas, sendo estas duas emanacões mais fracas. Altas atividades de radônio são verificadas

em rochas graníticas, minerais de urânio, como uranita, carmonita e também em resíduos de fertilizantes fosfatados (Cothorn e Rebers, 1991).

Em decorrência da sua grande capacidade de emanção, as atividades do radônio nas águas superficiais são geralmente muito baixas. O radônio presente na água subterrânea é rapidamente liberado quando alcança a superfície devido à sua pressão parcial no ar ser muito pequena. Portanto, em água de rios, lagos e córregos o radônio pode ser encontrado em pequenas quantidades.

Em águas subterrâneas, a quantidade de radônio aumenta consideravelmente, de duas a quatro ordens de grandeza em relação às águas superficiais, possibilitando sua utilização como traçador da descarga, bem como, do fluxo deste compartimento (Cable e col. 1996a; Corbett e col. 1997; Hussain e col., 1999). Este acréscimo está relacionado à percolação das estruturas de rochas fraturadas pela água subterrânea removendo o radônio e aumentando sua concentração (Seidel e col, 1991; Hiodo e col., 2001). O fluxo de água nos poros é um fator determinante no controle da distribuição de  $^{222}\text{Rn}$  em águas subterrâneas.

Nos oceanos, de uma maneira geral, o rádio e o radônio são achados em quantidades próximas ao equilíbrio, porém, neste compartimento, podem ocorrer também situações de desequilíbrio. A mobilidade dos isótopos de radônio é reconhecida como umas das principais causas do desequilíbrio nas séries de decaimento do urânio e tório. Sua difusão ou dissolução em água é o principal modo de migração. Uma deficiência de  $^{222}\text{Rn}$  é achada próxima à superfície do oceano devido ao escape através da formação de bolhas e evaporação, enquanto um excesso de  $^{222}\text{Rn}$ , sobre seu pai  $^{226}\text{Ra}$ , existe próximo ao fundo do oceano onde o sedimento com maior ou menor teor de rádio contribui para este aumento (Wilkening, 1990; Ivanovich, 1992).

O atual interesse em problemas de contaminação de águas subterrâneas e estudos sobre o destino e transporte de contaminantes em corpos de águas, tem resultado na necessidade de novas técnicas para investigação de características

hidrogeológicas de regiões de interesse, onde o  $^{222}\text{Rn}$  desponta como uma ferramenta que permite determinar estas características.

### 1.3 Considerações gerais sobre o radônio

#### 1.3.1. O elemento

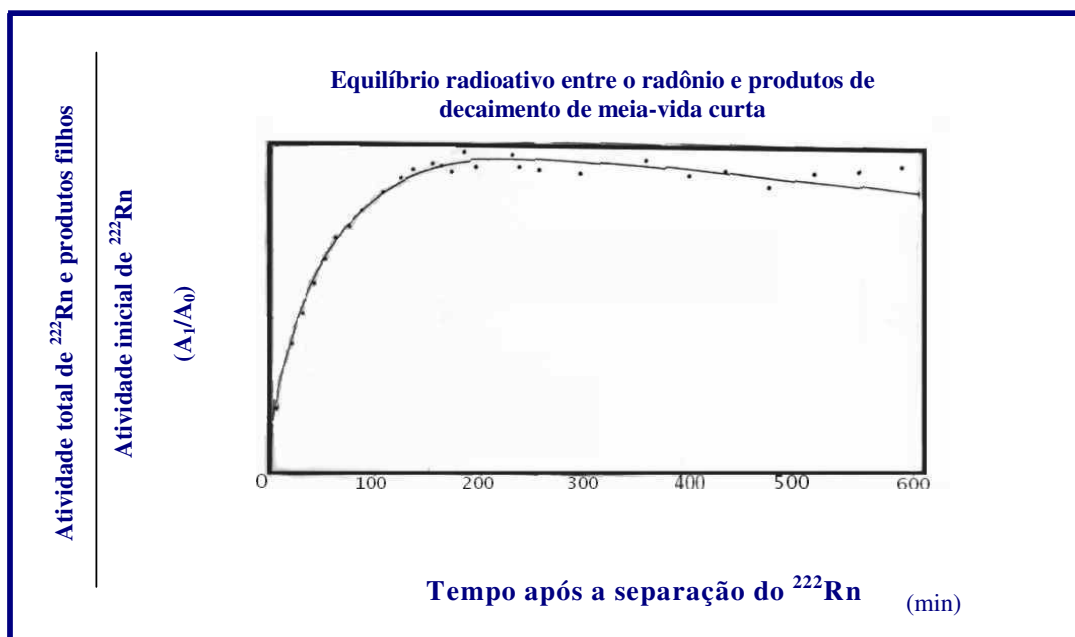
O radônio foi primeiramente identificado em 1900 e classificado como uma substância singular poucos anos depois da descoberta da radioatividade por Henri Becquerel em Paris no ano de 1896. A palavra “emanação”, até hoje utilizada, foi primeiramente sugerida por Rutherford para estes gases radioativos. O radônio é o elemento 86 na tabela periódica e sabe-se que existem vários isótopos deste elemento. Um total de 23 já foi identificado (Wilkening, 1990).

Dentre os vários isótopos deste elemento os mais importantes são o  $^{222}\text{Rn}$  (meia-vida de 3,8 dias) oriundo da série de decaimento do  $^{238}\text{U}$  (meia-vida de  $4,41 \times 10^9$  a), o  $^{220}\text{Rn}$  (meia-vida de 55,6 s) oriundo da série do  $^{232}\text{Th}$  (meia-vida de  $1,4 \times 10^{10}$  a) e o  $^{219}\text{Rn}$  (meia-vida de 4 s) oriundo da série do  $^{235}\text{U}$  (meia-vida de  $7,04 \times 10^8$  a). Todos são emissores de partículas alfa. Dentre estes vários isótopos, o  $^{222}\text{Rn}$  é o mais estudado como fonte de exposição em ambientes fechados. É conhecido o fato que o  $^{222}\text{Rn}$  produz (com diferenças regionais) aproximadamente 50% da exposição à radiação natural do público em geral (IAEA, 1994). Além disso, devido a sua meia vida maior e sua ampla distribuição na crosta e atmosfera, tornou-se um importante traçador para uma variedade processos de transporte e mistura que ocorrem no meio ambiente.

O  $^{222}\text{Rn}$  é proveniente do decaimento radioativo natural do  $^{226}\text{Ra}$  e o primeiro chega ao equilíbrio radioativo com seu antecessor em aproximadamente 25 dias. Neste período, se não houver quebra de equilíbrio, a amostra contendo  $^{226}\text{Ra}$  irá produzir uma

quantidade de  $^{222}\text{Rn}$  correspondente à atividade que seria produzida após um tempo suficientemente longo para a obtenção deste equilíbrio  $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ . Neste caso, o radônio é dito estar “suportado pelo rádio”.

Quando o radônio contido em uma amostra de água é removido, ele está livre dos seus produtos de decaimento. Se o gás é coletado em um recipiente fechado, a atividade total dentro do recipiente aumenta com o tempo, à medida que os produtos de decaimento de meia-vida curta vão se acumulando, alcançando um valor máximo por volta de três horas. A partir desse intervalo de tempo começam a decair com meia-vida do radônio (Figura 1.3).



**Figura 1.3** – Equilíbrio radioativo entre o Rn e seus produtos de decaimento (Sampa, 1978).

### 1.3.2 Propriedades físico-químicas

O átomo de radônio possui uma camada eletrônica fechada a qual lhe confere as propriedades químicas de um gás nobre, portanto, é basicamente inerte. O radônio é incolor e tem uma densidade de 973 g/L sob CNTP, o que o torna gás mais pesado de todos. Quando resfriado abaixo do seu ponto de congelamento, o radônio emite fosforescência a qual torna-se amarela em temperaturas mais baixas e laranja-avermelhada na temperatura do ar líquido (inferior a 200<sup>0</sup>C negativos).

A estrutura eletrônica do radônio proporciona uma atividade química muito limitada, entretanto, o seu relativamente baixo potencial de ionização primário de 10,7 eV sugere que algumas interações poderiam ser possíveis. Mostrou-se que o fluoreto reage com radônio para produzir fluoreto de radônio e que clatratos são formados onde átomos de radônio são achados dentro do retículo cristalino de certos compostos de hidrogênio. O radônio é algumas vezes chamado de “metalóide” (elemento que fica entre os metais verdadeiros e os não metais na tabela periódica), possuindo características de ambos os grupos (Wilkening, 1990).

A solubilidade relativamente alta do radônio em água (230 cm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> a 20<sup>0</sup>C) contribui para sua presença em quantidades substanciais em certos corpos de água, como por exemplo, aquíferos (Tabela 1.1).

**Tabela 1.1** – Propriedades físicas do  $^{222}\text{Rn}$  (NCRP Report nº 97 (1988)).

Densidade a 0°C e 1 atm	9,73 g L <sup>-1</sup>
Ponto de ebulição, normal (1 atm)	- 62 °C
Densidade líquida no ponto de ebulição normal	4,4 g cm <sup>-3</sup>
Coefficiente de difusão temperatura ambiente	0,1 cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup>
Viscosidade em 1 atm de pressão a 20°C	229,0 micropoise
Pressão crítica	62 atm
Temperatura crítica	105°C
<b>Solubilidade em água em atm pressão parcial a 20°C</b>	<b>230 cm<sup>3</sup> (STP) kg<sup>-1</sup> água</b>
<hr/>	
Solubilidade em vários líquidos em 1 atm de pressão a 18°C	
Glicerina	0,21 cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
Álcool etílico	7,4 cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
Petróleo (parafina líquida)	9,2 cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
Tolueno	13,2 cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
Dissulfeto de carbono	23,1 cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
Óleo de oliva	29,0 cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>

#### 1.4 Justificativas e objetivos

A água subterrânea constitui uma via importante de entrada de vários nutrientes e poluentes em ambientes marinhos costeiros e outros corpos de água superficiais (Johannes, 1980; Capone e Slater, 1990; Simmons, 1992; Moore, 1996; Shaw, Kloepfer e Scohaski, 1998; Scott e Moran, 2001). A partir desta, várias substâncias dissolvidas, naturais ou antrópicas, podem ser transportadas para águas superficiais. Deste modo, esgotos domésticos, efluentes industriais e outros rejeitos solúveis que percolam um dado aquífero podem, eventualmente, atingir e contaminar as águas costeiras (Figura 1.4). O impacto ecológico destas descargas em águas costeiras dependerá das concentrações dos poluentes originalmente dissolvidos e das vias de

infiltração destas plumas de contaminação. Portanto o estudo da quantificação desta descarga é de grande importância ambiental.

Há décadas, o papel da descarga de águas subterrâneas é discutido, mas até pouco tempo o seu papel no ecossistema costeiro era pouco estimado. As metodologias atualmente disponíveis para se estimar a descarga de águas subterrâneas em ambientes marinhos costeiros são baseadas no balanço hidrológico e têm mostrado resultados muito discrepantes. Trabalhos de cunho geral, nesta área, geralmente não consideram a contribuição da descarga de água subterrânea na zona costeira devido à dificuldade associada com a sua localização e medida. Essas medidas são muito difíceis e os locais de descarga submarina de água subterrânea geralmente não são evidentes. O uso de traçadores radiativos vem facilitar a determinação desta descarga e conseqüentemente a sua influência em corpos de águas superficiais.





**Figura 1.4** – Contaminação de um aquífero devido a diferentes atividades, (Instituto Geológico e Mineiro, 2001).

O presente trabalho teve por objetivo a calibração de quatro sistemas de uma linha de emanção para determinação das concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  em amostras de água do mar (Figura 1.5). Futuramente, este método será empregado para estimar a descarga de águas subterrâneas em regiões costeiras a partir de medidas das concentrações dos radionuclídeos naturais,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$ , em amostras de água do mar e de sedimentos coletados na região de interesse.

A implementação desta metodologia permitirá avaliar as vias de transferência de substâncias naturais ou antrópicas que podem ser transportadas para águas superficiais a partir da descarga de água subterrânea, contribuindo para estudos na área de oceanografia, do comportamento ambiental de radionuclídeos naturais das

séries do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$  e para modelos de avaliação de impacto ambiental em regiões costeiras e estuarinas.



**Figura 1.5.** Linha de emanção com quatro sistemas de extração de  $^{222}\text{Rn}$  em amostras de água do mar.

## CAPÍTULO 2

### **2. Descrição geral dos principais métodos analíticos para determinação do radônio**

É difícil obter uma boa representatividade da concentração de radônio em uma amostra de água, devido ao fato deste elemento ser um gás, podendo escapar facilmente durante a amostragem e transporte. O radônio pode ser identificado pela medida de sua atividade ou por espectrometria de seus produtos de decaimento. A detecção simplifica-se por ser o radônio o único gás entre os elementos radioativos que ocorre naturalmente e o único gás radioativo emissor de partículas. Atualmente diferentes métodos analíticos são conhecidos para determinar a concentração de atividade do  $^{222}\text{Rn}$  na água. As medidas de radônio são baseadas na detecção de sua radiação alfa, ou pela radiação beta e gama de seus filhos através de vários tipos de detectores de radiação ionizante.

A maioria dos métodos para a determinação do teor de radônio em águas consiste na remoção do gás dissolvido, seja por aquecimento da solução, por agitação da solução dentro de um recipiente ou por borbulhamento de um gás através da solução.

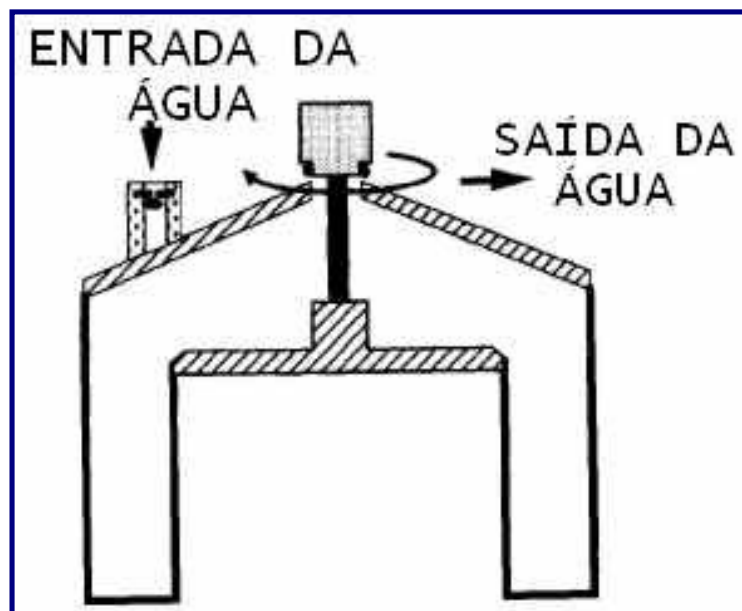
## 2.1. Espectrometria gama

A espectrometria gama identifica e quantifica radionuclídeos específicos através da medida da radiação gama emitida, podendo, portanto, ser utilizada para quantificar o radônio, embora não seja a metodologia mais utilizada.

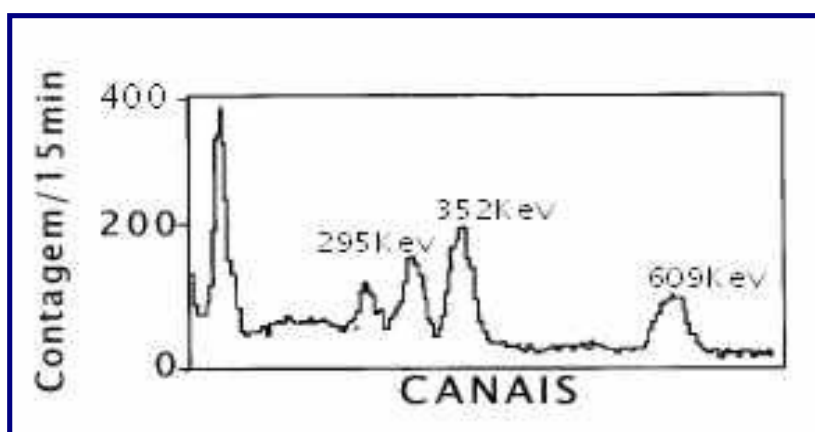
A instrumentação empregada consiste basicamente de um detector de NaI ou HPGe, pré-amplificador de pulsos, amplificador e um analisador multicanal que separa as energias em canais específicos. No trabalho publicado por Belloni e col., em 1995, o detector escolhido foi o de NaI por possuir alta eficiência, portanto maior sensibilidade.

O detector de HPGe possui ótima resolução comparado ao detector de NaI, mas baixa eficiência. No caso do radônio os valores podem ser confundidos com os valores da radiação de fundo (BG). O frasco Marinelli, que vai conter a amostra líquida, foi adaptado neste caso como mostra a Figura 2.1 para permitir o bombeamento da água para o interior do frasco Marinelli (Belloni e col., 1995). Após a entrada da água, um parafuso no topo do Marinelli adaptado é rosqueado, produzindo uma pequena pressão para evitar o desenvolvimento de bolhas de ar dentro deste.

Após aproximadamente 4 horas é atingido o equilíbrio e a contagem pode ser iniciada. O radônio pode ser determinado a partir da radiação gama dos seus filhos Pb-214 (295 e 352 keV) e Bi-214 (609 keV). Um espectro típico de uma contagem gama com 80Bq/L é mostrado na Figura 2.2.



**Figura 2.1.** Marinelli adaptado para amostragem/contagem de amostra líquida (Belloni e col., 1995).



**Figura 2.2.** Exemplo de um espectro gama de uma amostra de água com 80 Bq/L de radônio (Belloni e col., 1995).

## 2.2. Emanometria

A técnica de emanção de radônio, mais conhecida como método de Lucas, consiste na determinação do radônio através da transferência dos gases (originariamente dissolvidos na água) para uma câmara de cintilação do tipo “Lucas”, através da desgaseificação da amostra de água pelo borbulhamento de um gás de arraste (hélio ou argônio). O gás é purificado para eliminação da umidade e do CO<sub>2</sub> e o <sup>222</sup>Rn fica retido em uma armadilha de metal resfriada com nitrogênio líquido.

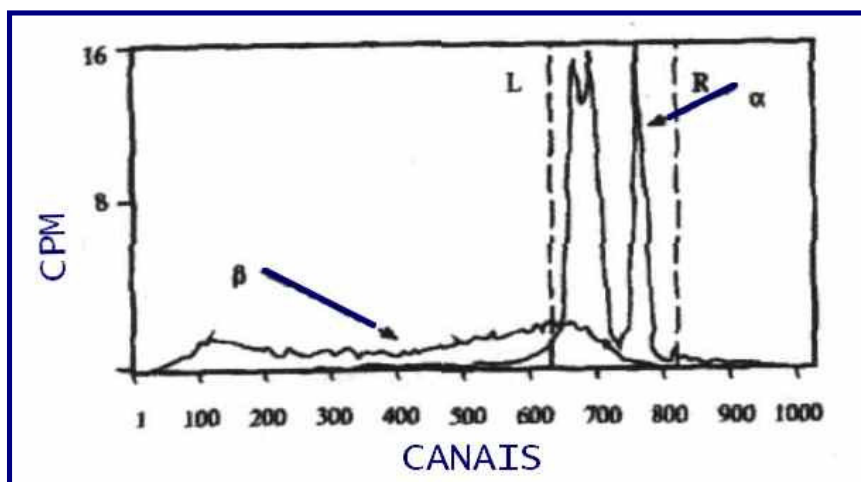
Após a desgaseificação, uma célula de Lucas é conectada ao sistema e é evacuada com o auxílio de uma bomba de vácuo. O nitrogênio líquido é então, retirado da armadilha e esta é aquecida por 5 minutos. As válvulas são abertas e o radônio aprisionado e agora novamente na fase gasosa é transferido para a célula de Lucas que está sob vácuo.

Depois de um tempo de espera de 3 horas, necessário para se obter o equilíbrio entre o radônio e seus filhos, <sup>218</sup>Po e <sup>214</sup>Po, a célula de Lucas é colocada no fotomultiplicador para contagem das partículas alfa do <sup>222</sup>Rn, <sup>218</sup>Po e <sup>214</sup>Po.

## 2.3 Cintilação líquida

O <sup>222</sup>Rn é extraído da água para uma solução de cintilação e é contado diretamente em um contador de cintilação líquida. O <sup>226</sup>Ra não é extraído. O procedimento é realizado conforme descrito por Prichard e Gesell, 1983, onde 10 mL de água são pipetados para um frasco de cintilação contendo 10 mL de um coquetel (material utilizado no método de cintilação para leitura). Depois de fechado, o frasco é agitado vigorosamente para extrair o radônio para fase orgânica. O frasco é levado para resfriamento e depois contado. Após 3 horas o radônio está em equilíbrio com seus filhos de meia-vida curta e a medida pode ser realizada. A Figura 2.3 mostra um

espectro típico obtido através desta metodologia. Emissores alfas são contados com aproximadamente 100% de eficiência e no espectro podem ser reconhecidos parcialmente os picos originados do  $^{222}\text{Rn}$  e do  $^{218}\text{Po}$  e  $^{214}\text{Po}$ , há uma contribuição implícita de emissores beta da série de decaimento. A avaliação é feita com o software comercial fornecido com o contador (Prichard e Gesell, 1983; Schönhofer, 1992; Belloni e col., 1995).



**Figura 2.3.** Exemplo de um espectro de cintilação líquida de  $^{222}\text{Rn}$  extraído para um coquetel (Belloni e col., 1995).

Todos os três métodos dão bons resultados para a medida do  $^{222}\text{Rn}$  em água.

A cintilação líquida parece ser a mais atrativa quando um número grande de medidas é necessário, como por exemplo, em observações em grande escala a amostragem é muito fácil e mais de cento e cinquenta amostras podem ser medidas automaticamente.

A vantagem da contagem gama está na facilidade da instrumentação, qualquer laboratório de medida de radiação tem um detector de NaI ou Ge. Boas medidas podem ser obtidas simplesmente adotando um frasco Marinelli modificado e ajustado.

O método da célula de Lucas, ou emanometria, é o mais atrativo no caso de medidas em campo, devido à facilidade do transporte da instrumentação. O baixo valor do LID (Limite Inferior de Detecção) torna esta técnica muito boa no caso de águas com teor muito baixo de  $^{222}\text{Rn}$ .

Como a aplicação futura deste trabalho implica em medidas em campo, o método de determinação de radônio por emanometria foi o escolhido para as medidas de radônio em água.



## CAPÍTULO 3

### 3. Parte experimental

#### 3.1. Metodologia analítica utilizada

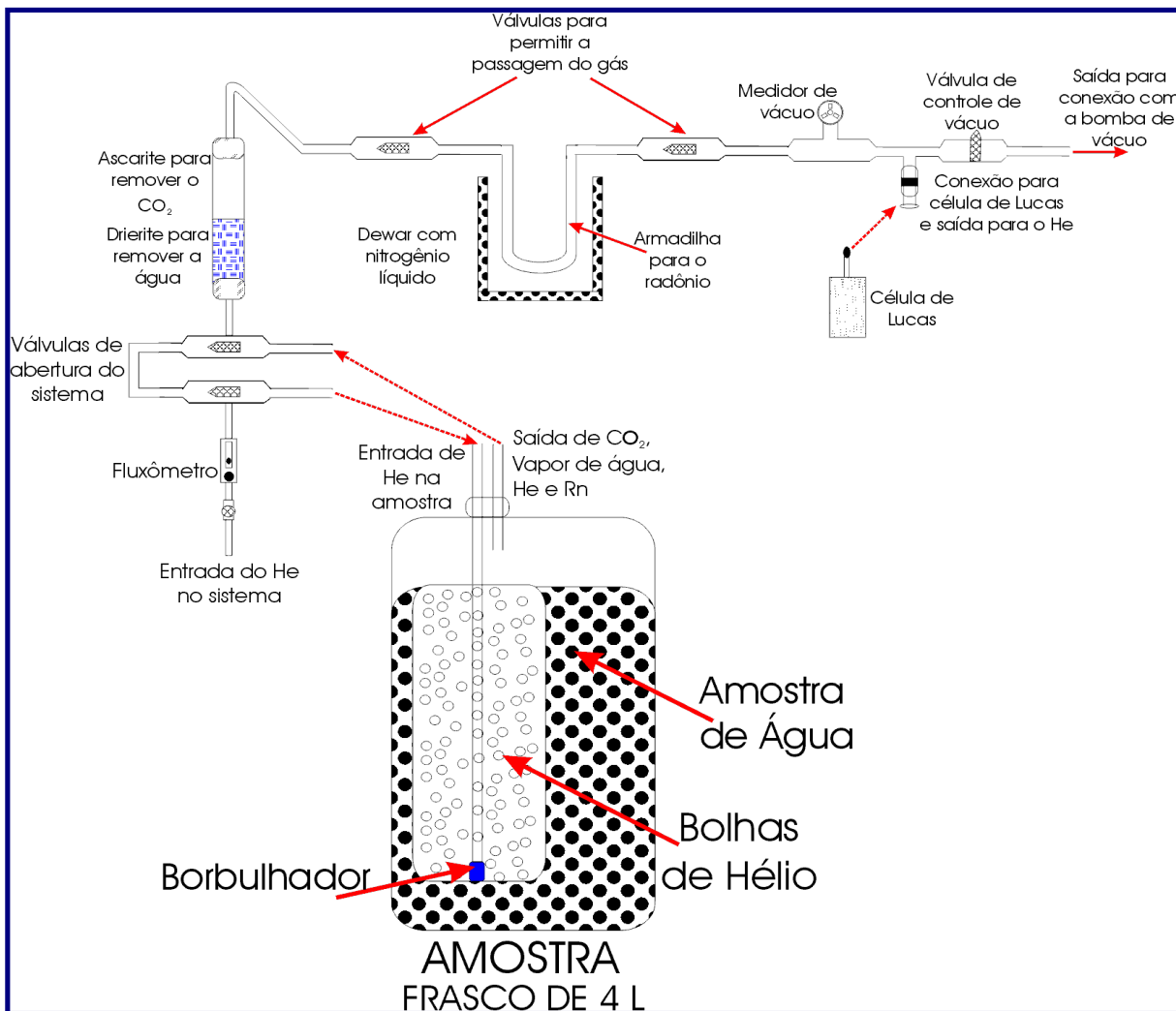
A técnica para medida de  $^{222}\text{Rn}$  em água do mar foi desenvolvida com a finalidade de estudar trocas físicas e químicas na interface sedimento-água, sendo posteriormente aperfeiçoada por Mathieu e col. (1988).

Originalmente, a metodologia foi estabelecida para volumes acima de 20 L, mas, com o avanço dos equipamentos e, conseqüentemente, a obtenção de limites inferiores de detecção cada vez mais baixos, tornou-se possível trabalhar com amostras de água em frascos sorológicos de vidro, variando de 3 a 4 L.

Uma linha de emanção, com quatro sistemas de extração foi utilizada para retirar o gás radônio das amostras de água, borbulhando-se hélio gasoso através da mesma numa vazão de 400 mL/minuto, por aproximadamente 60 minutos. Testes realizados mostraram que mais de 90% do radônio é removido em 10 minutos (Key e col., 1979). Após deixar a amostra de água, a corrente de gás flui através de um tubo de secagem preenchido com diedrite e ascarite para a remoção de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , respectivamente (a umidade e o  $\text{CO}_2$  são retirados, pois podem causar danos; a umidade no interior da célula de Lucas e o  $\text{CO}_2$  pode provocar um rápido e violento borbulhamento quando a célula de Lucas recebe o radônio após a desgaseificação), passando seqüencialmente por uma armadilha resfriada com nitrogênio líquido. Nesta

armadilha, o radônio se condensa, enquanto o hélio gasoso continua o percurso e é ventilado, sendo liberado do sistema para a atmosfera. A armadilha para o resfriamento é feita de um tubo de aço inoxidável de  $\frac{1}{4}$  polegada, preenchida com limalhas de latão, aumentando a eficiência de aprisionamento pelo aumento da área superficial na qual o radônio pode se condensar, enquanto o hélio escapa através de uma conexão tipo "Swagelock". Após o término do processo de desgaseificação da amostra, duas válvulas, localizadas na entrada e na saída da armadilha, foram fechadas e esta foi aquecida por 5 minutos com uma máquina de calor, para vaporizar o  $^{222}\text{Rn}$ . A seguir, as válvulas da armadilha foram abertas e o radônio foi liberado para uma célula de cintilação alfa condicionada à pressão de - 30 psi, com o auxílio de uma bomba de vácuo. A Figura 3.1 esquematiza resumidamente o sistema de desgaseificação-emanção de radônio utilizado neste trabalho.

Após a emanção, a célula de cintilação alfa foi conectada a um tubo fotomultiplicador de um monitor portátil de  $^{222}\text{Rn}$  RDA-200, da marca Scintrex. A contagem destas células foi realizada após no mínimo cerca de 3 horas de crescimento, durante 10 minutos para desgaseificações de padrões e 60 min para desgaseificações de amostras, detectando-se as partículas alfa provenientes do  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,8$  dias;  $E_{\alpha} = 5,48$  MeV) e seus dois filhos emissores-alfa de meias-vidas curtas,  $^{218}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 3,05$  min ;  $E_{\alpha} = 6,00$  MeV) e  $^{214}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 26,8$  min;  $E_{\alpha} = 0,46$  MeV).



**Figura 3.1.** Esquema de uma linha de emanção de  $^{222}\text{Rn}$  (representação esquemática de apenas um dos quatro sistemas da linha).

Para medir a eficiência de extração do sistema, as análises das quantidades de radônio foram feitas pelas desgaseificações de padrões de  $^{226}\text{Ra}$ .

Para aplicação deste método, foram determinadas as concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  total,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso em amostras de água do mar coletadas nas Enseadas do Flamengo, da Fortaleza, de Ubatuba e do Mar Virado em Ubatuba, litoral Norte do Estado de São Paulo.

A atividade total de  $^{222}\text{Rn}$  presente nas amostras (nos padrões e na água do mar) foi determinada pela seguinte expressão:

$$A^{222}\text{Rn} = \frac{C - Bg}{E.V.60} * \frac{1}{e^{-\lambda t_1}} * \frac{\lambda t_2}{(1 - e^{-\lambda t_2})} \quad (1)$$

Onde:

$A^{222}\text{Rn}$  = atividade de  $^{222}\text{Rn}$  ( $\text{Bq.L}^{-1}$ ).

C = contagem da célula de cintilação alfa após o estabelecimento do equilíbrio radioativo, cerca de três horas depois do término da emanção (cpm).

Bg = contagem da célula de cintilação alfa no sistema RDA-200, antes da emanção (cpm).

E = eficiência da extração do  $^{222}\text{Rn}$ , considerando-se a medida das três partículas alfa emitidas no equilíbrio pelo  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  e  $^{214}\text{Po}$  (cpm/dpm).

V = volume da amostra (L).

$\lambda$  = constante de desintegração radioativa do  $^{222}\text{Rn}$  ( $1,235 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ).

t1 = tempo entre o início da degaseificação e o início da contagem da amostra (min).

t2 = tempo de contagem (min).

A Equação 1 fornece a atividade total de  $^{222}\text{Rn}$  presente na amostra de água, no instante da análise. Para se determinar a quantidade de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso no caso de amostras de água do mar, isto é, a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  presente na amostra de água que não está sendo suportada pela presença de  $^{226}\text{Ra}$ , deve-se realizar uma nova medida, após um intervalo de tempo de crescimento apropriado (no mínimo quatro dias), seguindo-se o procedimento experimental descrito anteriormente. Para se assegurar resultados consistentes, é aconselhável realizar análises consecutivas das concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  presentes nessas amostras. A expressão que fornece a atividade de  $^{226}\text{Ra}$  presente na amostra de água é similar àquela utilizada para a

determinação de  $^{222}\text{Rn}$ . Além disso, a expressão inclui uma correção para o  $^{222}\text{Rn}$  em crescimento no intervalo de tempo considerado, como apresentado na expressão 2:

$$A^{226}\text{Ra} = \frac{C - Bg}{E.V. .60} * \frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_1})(e^{-\lambda t_2})} * \frac{\lambda t_3}{(1 - e^{-\lambda t_3})} \quad (2)$$

Onde:

$A^{226}\text{Ra}$  = atividade de  $^{226}\text{Ra}$  ( $\text{Bq.L}^{-1}$ ).

$t_1$  = tempo de crescimento do  $^{222}\text{Rn}$  (intervalo de tempo entre o final da primeira desgaseificação da amostra e o início da segunda desgaseificação, em minutos).

$t_2$  = tempo entre o início da desgaseificação da amostra e o início da contagem (min).

$t_3$  = tempo de contagem (min).

As demais variáveis envolvidas no cálculo da atividade de  $^{226}\text{Ra}$  são as mesmas já discutidas no cálculo da atividade de  $^{222}\text{Rn}$ . Após a determinação das atividades de  $^{222}\text{Rn}$  e de  $^{226}\text{Ra}$ , qualquer excesso de  $^{222}\text{Rn}$  presente na amostra de água pode ser corrigido em relação ao instante de coleta, utilizando-se a equação fundamental de decaimento radioativo,  $A = A_0.e^{-\lambda t}$ , onde  $t$  neste caso, representa o intervalo de tempo entre a coleta da amostra e o instante da análise. Antes de cada determinação, as contagens de radiação de fundo de cada célula de cintilação alfa foram medidas.

### 3.2. A célula de Lucas e a medida da sua radiação de fundo

A célula de Lucas é uma câmara de cintilação para a detecção da radiação alfa emitida durante o decaimento radioativo do radônio e seus filhos (Figura 3.2). A

superfície externa da célula é revestida de alumínio cromado com espessura de 1mm. A base da célula é selada com uma janela de quartzo transparente. As dimensões da câmara são compatíveis com o alcance máximo das partículas no ar. A superfície interna da célula é revestida com sulfeto de zinco ativado com prata (ZnS(Ag)). Quando as partículas alfa atingem a substância cintiladora, ocasionam a emissão de fótons na faixa do ultravioleta que, após atravessarem a janela de quartzo, são convertidos em um pulso elétrico por uma válvula fotomultiplicadora. Um circuito contador controlado por um temporizador ajustável, permite determinar o número de pulsos ocorridos em um intervalo pré-determinado (Lenzen e Neugebauer, 1996; Hiodo e col., 2001).

A medida de 11 células de Lucas diferentes apresentou uma taxa de radiação de fundo de 0,02 a 0,30 cpm. As medidas iniciais tiveram como objetivo conhecer a radiação de fundo das células de Lucas antes de serem utilizadas para a contagem das amostras e padrões. A medida da radiação de fundo das células de Lucas consiste na contagem da célula limpa (antes da emanção) no monitor portátil RDA-200, durante 60 minutos. Os valores obtidos, na forma de contagens totais, são divididos por 60, obtendo-se uma taxa de contagem em cpm (contagens por minuto). Este procedimento é repetido antes de cada desgaseificação sendo o valor obtido subtraído do resultado da taxa de contagem das amostras (cpm).



**Figura 3.2.** Célula de Lucas utilizada no processo de extração.

### 3.3. O monitor portátil para detecção de radônio - RDA-200 e a sua calibração

O RDA-200 é usado para medir níveis ambientais da concentração de radônio e seus filhos em diferentes tipos de locais. O instrumento opera com resposta linear sobre um grande intervalo de concentrações e com alta sensibilidade. Portanto, pode ser usado para medir níveis de radônio, tanto em áreas residenciais sem anomalias radioativas, bem como, em locais com altos níveis de radiação associados com mineração de urânio e operações de moagem. Algumas aplicações típicas incluem:

- ◆ amostragem simultânea da concentração de radônio e seus filhos em ambientes residenciais e industriais;
- ◆ identificação de fontes de gás radônio;
- ◆ determinação de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em de águas públicas de abastecimento, cursos de águas e efluentes industriais;
- ◆ determinação da contaminação por gás torônio.

O RDA-200 mede a atividade das partículas alfas originadas do radônio e seus filhos. A partícula alfa é registrada na camada do ZnS (Ag) da célula cintiladora ou bandeja na forma de “pulsos luminosos” de luz. Estes “pulsos”, ao serem detectados pelo tubo fotomultiplicador, são transformados em pulsos elétricos, os quais são acumulados, contados e então digitalmente mostrados (Figura 3.3). Este sistema consiste basicamente das seguintes partes: tubo fotomultiplicador, analisador monocanal, contador de pulsos, controlador de tempo e fonte de alta tensão.

O  $^{222}\text{Rn}$  é o único elemento gasoso da série do  $^{238}\text{U}$ . Como o método da emanção envolve somente a remoção dos gases, não há possibilidade de interferências de outros elementos radioativos desta série. Uma eventual interferência de outros isótopos de radônio fica eliminada por serem as suas meias-vidas muito

curtas, comparadas com o intervalo de tempo entre a separação dos gases da amostra de água e o início da contagem.

Visando garantir as melhores condições de operação do tubo fotomultiplicador e assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos, é necessário a calibração do monitor RDA-200. Esta calibração é realizada devido a pequenas alterações na sensibilidade do tubo fotomultiplicador, sendo preciso verificar periodicamente a sensibilidade do equipamento com uma célula de referência e quando necessário, reajustá-lo.

Para efetuar este reajuste, foi determinada a tensão de operação dos quatro detectores RDA-200 do laboratório pelo seguinte procedimento:

- contou-se 10 vezes a atividade de uma célula de Lucas de referência pelo tempo de um minuto, seqüencialmente, e observou-se se as leituras estavam estáveis (reprodutibilidade). Também é aconselhável verificar se há entrada de luz no tubo fotomultiplicador. Após esta seqüência de medidas, definiu-se a voltagem de operação que resultou na taxa de contagem da célula de referência, certificada em cada equipamento. Ajustou-se o potenciômetro neste valor de voltagem definido e iniciou-se a segunda série de medidas;
- as células de Lucas foram contadas novamente, em uma nova série de 10 medidas (10 minutos de duração cada uma). Finalizadas as contagens, dividiu-se o total de registros por 10, obtendo-se uma taxa média de contagem em cpm. Este valor obtido foi então, comparado à taxa média de contagem descrita na célula de teste;
- quando ocorria uma diferença maior do que 5%, a voltagem do potenciômetro para o rádio dentro do equipamento era reajustada.





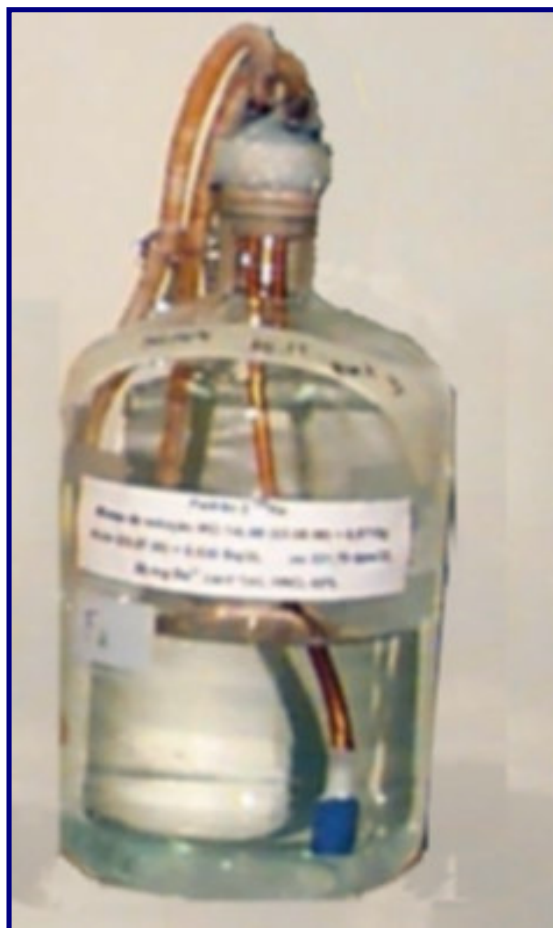
**Figura 3.3.** Monitor RDA-200.

#### **3.4. Montagem dos frascos utilizados para coleta e preparação dos padrões**

Para montar os frascos de vidro pyrex utilizados para coleta e preparação dos padrões, realizou-se o seguinte procedimento:

- Nos frascos sorológicos de vidro pyrex, com capacidade para 4 L, foi adaptada uma rolha de borracha contendo dois tubos de cobre de  $\frac{1}{4}$  de polegada, um de aproximadamente 30 cm e outro de 7 cm. Na extremidade externa dos dois tubos de cobre, foram fixadas duas mangueiras de silicone com  $\frac{1}{4}$  de polegada de diâmetro e nestas, conectores plásticos (sistema macho e fêmea). No tubo de

cobre mais longo foi fixada uma pedra difusora de aquário, simulando-se um borbulhador. Os frascos foram convenientemente vedados, utilizando-se cola de silicone e pinças de Hoffman (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Frascos de padrão utilizado para o processo de degaseificação.

### 3.5. Determinação da eficiência total de extração dos quatro sistemas da linha de emanção

Para a determinação da eficiência total de extração dos quatro sistemas da linha de emanção de  $^{222}\text{Rn}$ , foram preparadas 20 soluções de referência de  $^{226}\text{Ra}$ . Estas soluções foram obtidas pela pesagem e diluição de uma quantidade com valor de referência conhecido dos padrões líquidos IRD 14L98 Ra, meio HCl 0,1 mol/L, atividade de 77,404 Bq/g, valor de incerteza de 3,68%, com data de referência 03/08/98 e IRD 39L92  $^{226}\text{Ra}$ , meio HCl 0,1 mol/L, atividade de 752,506 Bq/g, valor de incerteza de 3,81%, com data de referência 17/01/92. O material pesado foi diluído convenientemente em água deionizada, adicionando-se 20 mg  $\text{Ba}^{2+}$  (carregador) e 1mL  $\text{HNO}_3$  65% para evitar perdas por adsorção. A seguir, os frascos foram vedados utilizando-se cola de silicone e pinças de Hoffman. As atividades de  $^{226}\text{Ra}$  foram corrigidas para as datas de referência.

Para a determinação da eficiência, as soluções de referência foram desgaseificadas de acordo com o procedimento descrito no capítulo três, item 3.1. Estas desgaseificações mediram a eficiência total de extração dos quatro sistemas da linha de emanção (incluindo a desgaseificação, aprisionamento e eficiência de contagem das células de Lucas).

A eficiência total para cada sistema é dada pela seguinte expressão:

$$E (cpm / dpm ) = \frac{C}{A} * \frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_1})(e^{-\lambda t_2})} * \frac{\lambda t_3}{(1 - e^{-\lambda t_3})} \quad (3)$$

onde:

C = taxa de contagem líquida obtida com a célula de Lucas (cpm);

A = atividade do padrão de  $^{226}\text{Ra}$  (dpm);

$t_1$  = tempo de crescimento do radônio (min);

$t_2$  = tempo entre o início da desgaseificação da amostra e o início da contagem (min);

$t_3$  = tempo de contagem (min);

$\lambda$  = constante de decaimento do radônio ( $\text{min}^{-1}$ ).

A contagem alfa total na célula será igual a três vezes a atividade do  $^{222}\text{Rn}$  isoladamente. Isso ocorre porque após ter sido atingido o equilíbrio entre o  $^{222}\text{Rn}$  e seus descendentes de meia-vida curta, a célula conterá igual atividade dos emissores alfa do  $^{222}\text{Rn}$ , do  $^{214}\text{Po}$  e do  $^{218}\text{Po}$ . Portanto, para a detecção do  $^{222}\text{Rn}$  em valores percentuais a eficiência é dada pela seguinte expressão:

$$E(\%) = \frac{E}{3} * 100 \quad (4)$$

A eficiência total da linha para os quatro sistemas deve ser testada antes do início de uma bateria de análises a fim de se verificar a ocorrência de vazamentos.

### 3.6. Determinação do limite inferior de detecção (LID)

O limite inferior de detecção determinado pelo método de Currie para este trabalho foi realizado para o sistema de medida (RDA-200 e célula de Lucas), medindo-se a radiação de fundo de 11 células de Lucas limpas durante 60 min em quatro monitores portáteis RDA-200, considerando-se um nível de confiança de 95%; (Currie, 1968):

$$LID = \frac{2,71 + 4,66 \sqrt{C}}{T} \quad (5)$$

Onde:

LID = limite inferior de detecção (cpm)

C = contagem da célula de Lucas limpa

T = tempo de contagem (min)

### **3.7. Coleta de amostras de água do mar em regiões costeiras do Litoral Norte do Estado de São Paulo**

Como uma aplicação da metodologia, foi realizada uma coleta de amostras de água do mar no litoral norte do estado de São Paulo, Ubatuba, para se analisar as concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{226}\text{Ra}$  em 4 perfis verticais (concentração de radônio em função da profundidade) e um perfil radial.

Esta primeira coleta de amostras de água do mar foi realizada no período de 10 a 17 de fevereiro de 2001. Ela foi estabelecida no final do verão, pois o aumento da pluviosidade nesta estação ocasiona a recarga dos aquíferos e conseqüentemente, aumenta a descarga de águas subterrâneas na região costeira. Este foi principalmente um trabalho de reconhecimento da região de interesse e de implementação da metodologia analítica proposta, uma vez que não existem trabalhos disponíveis na literatura que descrevam com detalhes a hidrogeologia do local (como por exemplo, os níveis piezométricos da água subterrânea), ou medidas radiométricas preliminares das concentrações dos radionuclídeos naturais estudados nesta região.

A área de estudo descrita neste trabalho localiza-se em Ubatuba, na região norte do Estado de São Paulo, entre as latitudes de 23<sup>o</sup>26'S e 23<sup>o</sup>46'S e as longitudes de 45<sup>o</sup>02'W e 45<sup>o</sup>11'W (Figura 3.5).

Na região de Ubatuba, a região costeira é constituída, fundamentalmente, pela subzona da Serra do Mar (que domina a paisagem local) e pela zona de baixadas litorâneas. A zona de baixadas litorâneas é representada pelas pequenas planícies costeiras, formadas por terrenos planos e com baixa densidade de drenagem.

Dentre as quatro enseadas estudadas, a enseada de Ubatuba na sua porção interna possui profundidades de até 10 metros e na porção externa é caracterizada por profundidades de até 16 metros. A sua estrutura oceanográfica, representada através de perfis de temperatura e salinidade, apresenta uma área de águas mais frias e menos salinas a norte, próxima à Ponta do Respingador. A enseada do Flamengo possui profundidades variando entre 10 e 14 metros e, com exceção do Rio Perequê-Mirim não recebe águas continentais de qualquer outra fonte fluvial mais expressiva, observando-se apenas drenagens que têm sua capacidade fortemente dependente do regime pluvial. A enseada da Fortaleza constitui uma reentrância da costa, de formato triangular. Suas profundidades máximas encontram-se na desembocadura e são da ordem de 11 metros. A enseada da Fortaleza recebe a descarga das águas da bacia do Rio Escuro, que é uma das mais volumosas ao longo do ano. A enseada do Mar Virado apresenta-se como um embaiamento de formato retangular. As maiores profundidades desta enseada encontram-se em sua desembocadura, com valores próximos a 10 metros. A porção mais interna da enseada do Mar Virado recebe a descarga de duas bacias de drenagens: do rio Maranduba, a oeste, e do rio Lagoinha, a nordeste (Mahiques, 1992).

Inicialmente, foram estabelecidos quatro perfis verticais das concentrações de <sup>222</sup>Rn total e de <sup>226</sup>Ra em função da profundidade na região de interesse: um no centro da Enseada do Flamengo, um na Enseada da Fortaleza, um na Enseada do Mar Virado e um na Enseada de Ubatuba.

Para as determinações de  $^{222}\text{Rn}$  e de  $^{226}\text{Ra}$ , as amostras de água foram coletadas em frascos de vidro pyrex com quatro litros de capacidade, previamente vedados com silicone. A coleta foi realizada com o auxílio de uma bomba peristáltica (fluxo de 750 mL/min). Em cada local, para a determinação de  $^{222}\text{Rn}$  e de  $^{226}\text{Ra}$  foram coletadas oito amostras de água do mar (em duplicatas), em profundidades variando de 1 a 9 m (uma amostra a cada 1 metro de profundidade) variando de um a dois metros. Um medidor CTD (medidor de condutividade, temperatura e profundidade, Model 108 MkIII da Valeport) foi imprescindível em todas as coletas, para o estabelecimento preliminar dos perfis verticais da água e da salinidade em função da profundidade, para que se pudesse determinar a profundidade da termoclina durante a amostragem (pequena faixa de profundidade onde ocorre uma mudança acentuada de temperatura). A termoclina representa uma barreira física (térmica) entre a água superficial e interna. É a profundidade em que o gradiente de temperatura é máximo. No outono desmancha-se a termoclina e no inverno a coluna de água torna-se homogênea (fenômeno sazonal) favorecendo a mistura das águas mais superficiais com as mais profundas. No verão, com o aquecimento das águas superficiais ocorre novamente a formação da termoclina. A termoclina permanente ocorre em águas de grande profundidade).

Além disso, foi realizada a amostragem radial na Enseada do Flamengo (de 16 a 36 km da costa), em 11 estações, coletando-se amostras para a determinação das concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  e de  $^{226}\text{Ra}$  à 5 m de profundidade. Estas amostras foram coletadas a cada dois quilômetros. Esta amostragem teve como objetivo principal uma caracterização inicial do  $^{222}\text{Rn}$  à medida que se afasta do continente, tornando-se futuramente um referencial ao largo para os perfis verticais amostrados próximos à costa.

Posteriormente, as amostras foram levadas para o laboratório para se determinar o teor de  $^{222}\text{Rn}$ , conforme o procedimento descrito no capítulo 3, item 3.1. Devido a meia-vida física relativamente curta do  $^{222}\text{Rn}$  (3,8 dias), as amostras devem ser desgaseificadas num prazo de dois a três dias após a coleta com a finalidade de medir o teor de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso.

Os resultados em cpm são facilmente relacionados com a concentração de radônio em cada amostra de água pelo cálculo da atividade dada pela expressão 1.

Finalmente, representando-se em um gráfico a concentração de radônio (em dpm/L ou Bq/L) em função da profundidade (m), obtém-se uma curva da distribuição do teor do  $^{222}\text{Rn}$  ao longo da coluna de água.

As amostras de água do mar para determinação das concentrações dos nutrientes dissolvidos principais (nitrito, nitrato, fosfato e silicato) foram coletadas a partir de uma garrafa amostradora tipo go-flo, em frascos de polietileno, sendo congelados e mantidos a uma temperatura inferior a  $-20^{\circ}\text{C}$  até o instante da análise. Estas amostras foram analisadas no Laboratório de nutrientes, micronutrientes e traços no mar – LABNUT (IOUSP/SP), utilizando-se o equipamento automático Auto-Analyser II, marca Technicon, seguindo as metodologias descritas por Tréguer e Le Corre (1975), Grasshoff e col. (1983), Braga (1995) e Braga e Muller (1998). As medidas de salinidade foram realizadas com o auxílio de um salinômetro indutivo-Beckman também analisadas no Laboratório de nutrientes, micronutrientes e traços no mar – LABNUT (IOUSP/SP).



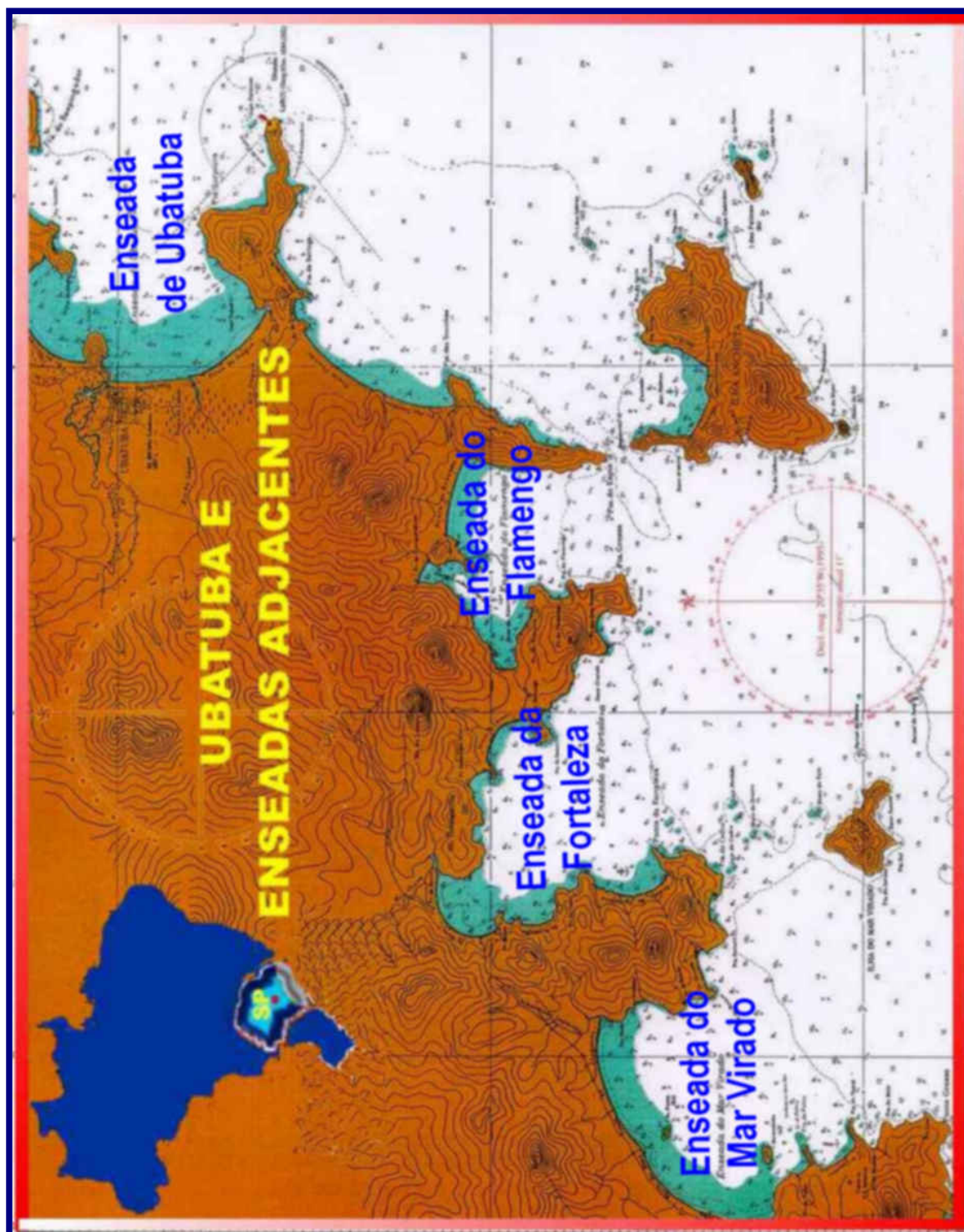


Figura 3.5. Mapa da região de Ubatuba e enseadas adjacentes.

## **CAPÍTULO 4**

### **4. Resultados e discussões**

#### **4.1 Calibração do sistema de contagem**

Os monitores RDA-200 foram calibrados conforme procedimento descrito no capítulo 3, item 3.3, de forma a se obter as melhores condições de operação do tubo fotomultiplicador e assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos.

Após as medidas, o coeficiente de variação para a tensão de operação foi fixado em 1,3 % para o detector Det 1; 1,0 % para o detector Det 2; 1,1 % para o detector Det 3 e 0,84% para o detector Det 4. O valor máximo permitido para o coeficiente de variação é de 5%, portanto, os quatro monitores RDA-200 foram considerados aptos ao uso.

#### **4.2 Eficiência total de extração dos quatro sistemas da linha de emanção**

A eficiência total de extração dos quatro sistemas da linha de emanção foi determinada por meio de soluções padrão de  $^{226}\text{Ra}$  em equilíbrio com o  $^{222}\text{Rn}$ , preparadas conforme descrito no capítulo 3, item 3.4 deste trabalho. Obteve-se a

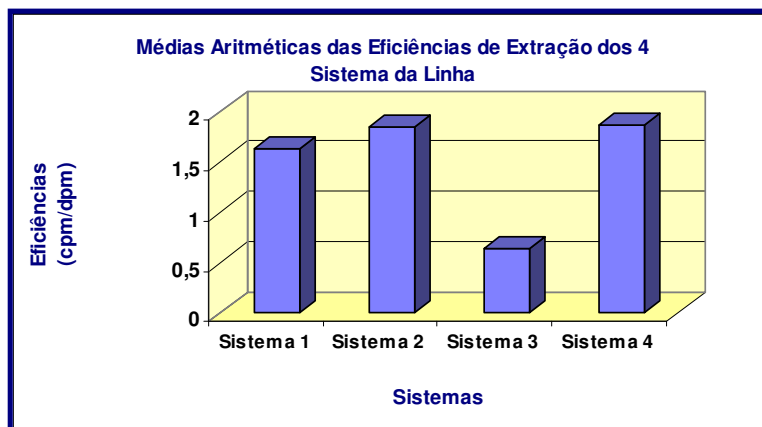
emanação do radônio conforme descrito no capítulo 3, item 3.1. O gás foi coletado em células de Lucas e após 3 horas, quando o radônio já estava em equilíbrio com seus produtos de decaimento de meia-vida curta, efetuou-se a contagem por 10 minutos nos detectores RDA-200. As eficiências obtidas são mostradas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** . Médias aritméticas da eficiência total de extração dos quatro sistemas de emanação de radônio (incluindo a desgaseificação, aprisionamento e eficiência de contagem das células de Lucas).

Sistema de Emanação (n)	Eficiência Total de Extração (cpm/dpm)	Eficiência de Extração do $^{222}\text{Rn}$ (%)
Sistema 1 (12)	$1,62 \pm 0,03$	$54 \pm 3$
Sistema 2 (13)	$1,84 \pm 0,03$	$62 \pm 4$
Sistema 3 (12)	$0,64 \pm 0,02$	$21 \pm 3$
Sistema 4 (10)	$1,86 \pm 0,04$	$62 \pm 3$

(n) – número de medidas

A Figura 4.1 mostra graficamente os resultados obtidos das eficiências de extração dos quatro sistemas da linha de emanação. As melhores extrações foram observadas nos sistemas 1, 2 e 4.



**Figura 4.1.** Representação gráfica das eficiências de extração da linha de emanação.

Foram realizados vários testes para se verificar a ocorrência de vazamentos nos quatro sistemas da linha, a vedação de silicone dos frascos foi refeita e testes de vácuo também foram realizados para se assegurar que não estavam ocorrendo perdas de radônio através dos frascos pirex. O sistema três após refluxo de uma amostra durante um processo de desgaseificação ficou danificado e mesmo após serem trocadas todas as conexões de cobre, não foi possível obter uma eficiência maior do que 21%. Como este sistema não apresentou eficiência de extração satisfatória, não foi, portanto, utilizado para os experimentos subseqüentes.

Um maior tempo de desgaseificação (2 horas) foi utilizado para se testar se haveria maior rendimento na extração nos demais sistemas, não se verificou alteração nos resultados.

Mesmo após a obtenção dessas eficiências médias, a linha de extração deve ser periodicamente testada, com padrões de  $^{226}\text{Ra}$ , antes de uma nova batelada de medidas com a finalidade de se determinar novamente a eficiência de extração do processo e identificar possíveis perdas do radônio durante a análise. Este procedimento é necessário, pois o equipamento é desmontado e transportado toda vez que se inicia um trabalho de campo, podendo ocorrer alterações na eficiência de extração. O resultado obtido nesse teste deve ser da mesma ordem de grandeza da eficiência obtida na calibração dos quatro sistemas da linha de emanção. Caso isto não ocorra, o sistema em questão deve ser reavaliado novamente, antes do início do novo experimento.

Também é necessária a verificação periódica da vedação dos frascos, pois após algumas coletas o silicone pode ser danificado, sendo, portanto, necessário refazer a vedação para se assegurar que não haja perdas do gás.

### 4.3 Cálculo da precisão e exatidão da metodologia

Para o estudo da reprodutibilidade foram determinadas a precisão e a exatidão da metodologia. Para tanto, foi utilizada uma solução padrão de  $^{226}\text{Ra}$  em água fornecida pelo IRD (Instituto de Radioproteção e Dosemetria). Conforme recomendação para diluição, a solução após a diluição de 250mL em 2 L apresentaria uma atividade de  $0,760 \pm 0,114$  Bq/L (data de referência de 11/06/01 - IRD 1921-SL17/0801). Neste trabalho fez-se uma diluição de 1:16, ou seja, pegou-se 125m L da solução e dilui-se para 2L, apresentando uma atividade final de 0,380 Bq/L, valor este utilizado como referência.

A esta solução foi aplicado o procedimento descrito no capítulo 3, item 3.1. O cálculo da atividade foi efetuado pela expressão 2, utilizando-se o valor médio de eficiência de extração do sistema em questão (tabela 4.1).

Os resultados obtidos para a precisão e exatidão são apresentados na tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Atividades obtidas a partir da medida da solução padrão de  $^{226}\text{Ra}$  do IRD e cálculo da precisão e exatidão para os 3 sistemas da linha de emissão.

Sistema de Emissão (n)	Atividade (Bq/L)	Desvio Padrão Relativo	Erro Relativo
Sistema 1 (3)	$0,39 \pm 0,05$	13%	3%
Sistema 2 (3)	$0,42 \pm 0,01$	2%	10%
Sistema 4 (3)	$0,40 \pm 0,03$	8%	5%

(n) – número de medidas

valor de referência = 0,38 Bq/L

Os sistemas estudados apresentaram uma exatidão de 3 a 10% e uma precisão de 2 a 13%.

#### 4.4 Cálculo do limite inferior de detecção (LID)

O limite inferior de detecção determinado pelo método de Currie foi realizado para o sistema de medida (RDA-200 e célula de Lucas), medindo-se a radiação de fundo de 11 células de Lucas limpas durante 60 min em quatro monitores portáteis RDA-200, conforme descrito no capítulo 3, item 3.6. O valor encontrado para o LID variou de 0,12 a 0,29 cpm.

#### 4.5 Determinação da concentração de $^{222}\text{Rn}$ em amostras de água do mar

No meio ambiente, o radônio está associado mais diretamente com o rádio, que é o seu pai direto e, portanto, este elemento na coluna de água poderá ser originado do rádio no sedimento, do rádio na água ou de uma fonte externa. A perfilagem da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  ao longo da coluna de água pode ser utilizada na identificação de fontes externas de radônio que não suportadas pelo rádio, como por exemplo, descargas de águas subterrâneas.

As amostras de água estudadas nesta primeira fase foram coletadas no final do verão. A formação e a degradação da termoclina afetam consideravelmente a distribuição do  $^{222}\text{Rn}$  na coluna de água. Durante o verão, as águas se tornam nitidamente estratificadas e as atividades de  $^{222}\text{Rn}$  em águas mais profundas atingem o nível máximo. Assim, durante a estratificação do verão, as águas profundas tornam-se excelentes coletores de  $^{222}\text{Rn}$ . Sem a estratificação, as águas poderiam perder o  $^{222}\text{Rn}$  gasoso, devido à evasão para a atmosfera. Deste modo, existe uma vantagem em se utilizar inventários de  $^{222}\text{Rn}$  na sub-termoclina de verão para se quantificar a descarga de água subterrânea, uma vez que as perdas por evasão atmosférica podem ser desprezadas.

A distribuição de  $^{222}\text{Rn}$  em uma coluna d'água representa um balanço entre:

- trocas bentônicas por difusão-advecção;
- produção e decaimento do  $^{222}\text{Rn}$  na coluna d'água;
- movimento de advecção horizontal na coluna d'água;
- difusão ao longo e através da pycnoclina ou termoclina;
- trocas gasosas oceano-atmosfera.

Como uma massa d'água se move horizontalmente de um limite inicial até um ponto de referência através da Plataforma Continental, três destes processos poderão afetar as atividades de  $^{222}\text{Rn}$  na coluna d'água:

- o decaimento das concentrações iniciais de  $^{222}\text{Rn}$  na coluna d'água;
- o acréscimo nas atividades de  $^{222}\text{Rn}$  e conseqüente decaimento radioativo, devido aos processos bentônicos de advecção e difusão;
- as trocas de  $^{222}\text{Rn}$  através da pycnoclina ou termoclina.

Os resultados das concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  total,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso, determinadas nos quatro perfis verticais e no perfil radial são apresentadas nas tabelas 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7. Para o cálculo da concentração do  $^{222}\text{Rn}$  total,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso, as incertezas referem-se à propagação de erro.

**Tabela 4.3.** Concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  total,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso observadas no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Flamengo, estação latitude  $23^{\circ}30'.541''\text{S}$  e longitude  $045^{\circ}06'.104''\text{W}$  (profundidade máxima aproximada 9 m) em 12-fev-2001.

Amostras (n)	Prof. (m)	$^{222}\text{Rn}$ total (Bq.L <sup>-1</sup> )	$^{226}\text{Ra}$ (Bq.L <sup>-1</sup> )	$^{222}\text{Rn}$ em excesso (Bq.L <sup>-1</sup> )
FL-1, 2 (2)	8	0,314 ± 0,007	0,009 ± 0,001	0,317 ± 0,008
FL-3, 4 (2)	7	0,221 ± 0,008	0,009 ± 0,001	0,219 ± 0,008
FL-5, 6 (2)	6	0,028 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,025 ± 0,003
FL-7, 8 (2)	5	0,015 ± 0,001	0,004 ± 0,001	0,011 ± 0,002
FL-9, 10 (2)	4	0,017 ± 0,003	0,004 ± 0,001	0,014 ± 0,003
FL-11 (1)	3	0,001 ± 0,001	0,004 ± 0,001	-
FL-12, 13 (2)	3	0,034 ± 0,003	0,004 ± 0,001	0,035 ± 0,003
FL-14, 15 (2)	1	0,033 ± 0,002	0,004 ± 0,001	0,033 ± 0,002

(n) = número de determinações

$^{222}\text{Rn}$  em excesso =  $(^{222}\text{Rn}$  total -  $^{226}\text{Ra})/e^{-0,0001254.t}$ , onde t é o tempo desde o instante da coleta em minutos.

**Tabela 4.4.** Concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  total,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso observadas no perfil vertical determinado no centro da Enseada de Fortaleza, estação latitude  $23^{\circ}30'.941''\text{S}$  e longitude  $045^{\circ}09'.156''\text{W}$  (profundidade máxima aproximada 10 m) em 13-fev-2001.

Amostras (n)	Prof. (m)	$^{222}\text{Rn}$ total (Bq.L <sup>-1</sup> )	$^{226}\text{Ra}$ (Bq.L <sup>-1</sup> )	$^{222}\text{Rn}$ em excesso (Bq.L <sup>-1</sup> )
FR-1, 2 (2)	9	0,134 ± 0,004	0,008 ± 0,001	0,130 ± 0,004
FR-9, 10 (2)	8	0,021 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,014 ± 0,002
FR-3 (1)	7	0,096 ± 0,003	0,009 ± 0,002	0,090 ± 0,003
FR-4 (1)	6	0,033 ± 0,002	0,008 ± 0,001	0,026 ± 0,002
FR-5 (1)	5	0,003 ± 0,001	0,008 ± 0,001	-
FR-11 (1)	4	0,029 ± 0,002	0,014 ± 0,002	0,017 ± 0,003
FR-6, 8 (2)	3	0,001 ± 0,001	0,008 ± 0,001	-
FR-12, 13 (2)	2	0,022 ± 0,002	0,014 ± 0,002	0,009 ± 0,003
FR-7 (1)	1	0,021 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,013 ± 0,002

(n) = número de determinações

$^{222}\text{Rn}$  em excesso =  $(^{222}\text{Rn}$  total -  $^{226}\text{Ra})/e^{-0,0001254.t}$ , onde t é o tempo desde o instante da coleta em minutos.



**Tabela 4.5.** Concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  total,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso observadas no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Mar Virado, estação latitude  $23^{\circ}32'.928''\text{S}$  e longitude  $045^{\circ}11'.594''\text{W}$  (profundidade máxima aproximada 9 m) em 14-fev-2001.

Amostras (n)	Prof. (m)	$^{222}\text{Rn}$ total ( $\text{Bq.L}^{-1}$ )	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq.L}^{-1}$ )	$^{222}\text{Rn}$ em excesso ( $\text{Bq.L}^{-1}$ )
MV-1, 2 (2)	8	$0,039 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$	$0,038 \pm 0,002$
MV-3, 4 (2)	7	$0,052 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$	$0,050 \pm 0,002$
MV-5, 6 (2)	6	$0,031 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$	$0,032 \pm 0,002$
MV-7, 8 (2)	5	$0,032 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,002$
MV-9, 10 (2)	4	$0,020 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,002$
MV-11, 12 (2)	3	$0,023 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,002$
MV-13, 14 (2)	2	$0,037 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$	$0,039 \pm 0,002$

(n) = número de determinações

$^{222}\text{Rn}$  em excesso =  $(^{222}\text{Rn}$  total -  $^{226}\text{Ra})/e^{-0,0001254.t}$ , onde t é o tempo desde o instante da coleta em minutos.

**Tabela 4.6.** Concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  total,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso observadas no perfil vertical determinado no centro da Enseada de Ubatuba, estação latitude  $23^{\circ}26'.469''\text{S}$  e longitude  $045^{\circ}02'.624''\text{W}$  (profundidade máxima aproximada 10 m) em 15-fev-2001.

Amostras (n)	Prof. (m)	$^{222}\text{Rn}$ total ( $\text{Bq.L}^{-1}$ )	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq.L}^{-1}$ )	$^{222}\text{Rn}$ em excesso ( $\text{Bq.L}^{-1}$ )
UBA-1, 2 (2)	9	$0,009 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$
UBA-3, 4 (2)	8	$0,121 \pm 0,004$	$0,001 \pm 0,001$	$0,142 \pm 0,004$
UBA-5, 6 (2)	7	$0,060 \pm 0,004$	$0,020 \pm 0,001$	$0,047 \pm 0,004$
UBA-7, 8 (2)	6	$0,018 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,002$	$0,009 \pm 0,002$
UBA-9 (1)	5	$0,033 \pm 0,002$	$0,012 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,002$
UBA-10 (1)	3	$0,018 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$
UBA-11 (1)	1	$0,001 \pm 0,000$	$0,001 \pm 0,001$	-

(n) = número de determinações

$^{222}\text{Rn}$  em excesso =  $(^{222}\text{Rn}$  total -  $^{226}\text{Ra})/e^{-0,0001254.t}$ , onde t é o tempo desde o instante da coleta em minutos.

A distância de 16 km foi estabelecida como ponto inicial do perfil radial, considerando-se a profundidade de 12 m. A determinação deste perfil teve como objetivo estabelecer a concentração de radônio até a distância de 36 Km do continente.

**Tabela 4.7.** Concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  total observadas no perfil radial determinado no centro da Enseada do Flamengo (todas as amostras foram coletadas aos 5 m de profundidade) em 16-fev-2001.

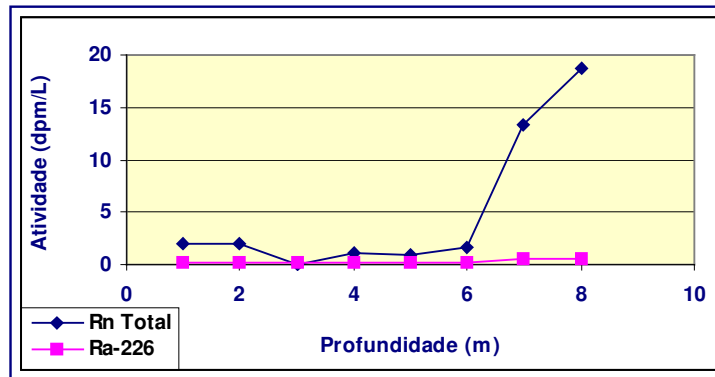
Amostras *	Latitude	Longitude	$^{222}\text{Rn}$ total (Bq/L)	$^{226}\text{Ra}$ (Bq/L)	$^{222}\text{Rn}$ excesso (Bq/L)
TFL-1 (36 km)	-	-	0,006 ± 0,001	0,033 ± 0,008	-
TFL-2 (36 km)	-	-	0,004 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001
TFL-3 (34 km)	23°41.027'S	045°03.322'W	0,010 ± 0,002	0,003 ± 0,001	0,007 ± 0,002
TFL-4 (32 km)	23°39.918'S	045°03.632'W	0,013 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,007 ± 0,001
TFL-5 (32 km)	23°39.918'S	045°04.632'W	0,007 ± 0,001	0,002 ± 0,001	0,005 ± 0,001
TFL-6 (30 km)	23°38.806'S	045°04.010'W	0,013 ± 0,002	0,048 ± 0,001	-
TFL-7 (28 km)	23°37.688'S	045°04.327'W	0,018 ± 0,002	0,008 ± 0,002	0,010 ± 0,003
TFL-8 (28 km)	23°37.688'S	045°04.327'W	-	-	-
TFL-9 (26 km)	23°36.500'S	045°04.788'W	-	-	-
TFL-10 (24 km)	23°35.364'S	045°05.103'W	0,024 ± 0,002	0,011 ± 0,001	0,014 ± 0,002
TFL-11 (24 km)	23°35.364'S	045°05.103'W	0,020 ± 0,001	0,007 ± 0,001	0,023 ± 0,001
TFL-12 (22 km)	23°34.253'S	045°05.231'W	-	-	-
TFL-13 (22 km)	23°34.253'S	045°05.231'W	0,038 ± 0,003	0,013 ± 0,001	0,044 ± 0,003
TFL-14 (20 km)	23°34.120'S	045°09.449'W	0,042 ± 0,002	0,007 ± 0,001	0,060 ± 0,002
TFL-15 (20 km)	23°34.120'S	045°09.449'W	0,002 ± 0,001	0,004 ± 0,001	-
TFL-16 (18 km)	23°32.019'S	045°09.612'W	0,002 ± 0,001	0,009 ± 0,001	-
TFL-17 (16 km)	23°31.166'S	045°09.752'W	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	-
TFL-18 (16 km)	23°31.166'S	045°09.752'W	-	-	-

$^{222}\text{Rn}$  em excesso =  $(^{222}\text{Rn total} - ^{226}\text{Ra})/e^{-0,0001254 \cdot t}$ , onde t é o tempo desde o instante da coleta em minutos.

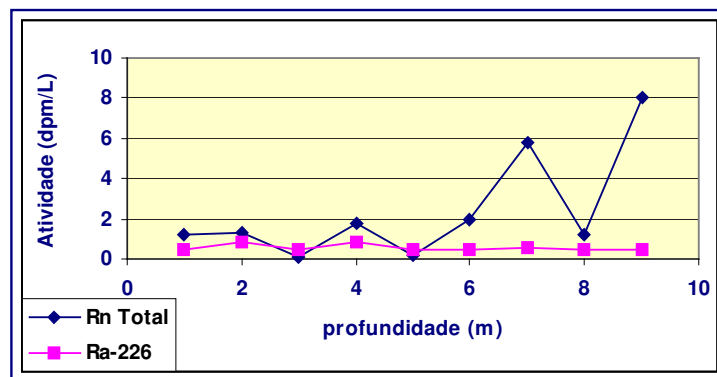
- as distâncias da costa (km) estão representadas entre parênteses.

As figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 mostram graficamente os resultados obtidos nas medidas da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  ao longo da coluna de água

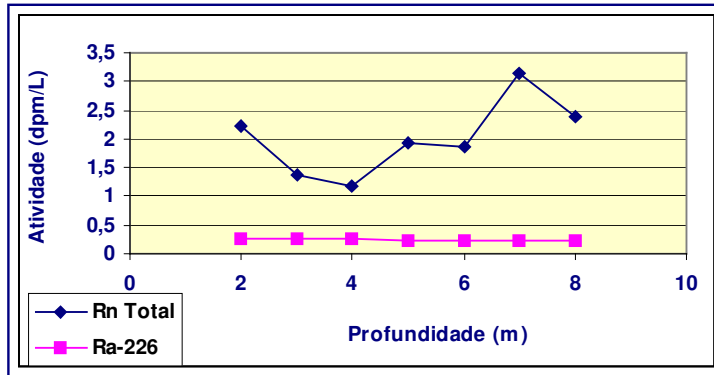
dos quatro perfis verticais e a figura 4.6 mostra a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  ao longo do perfil radial.



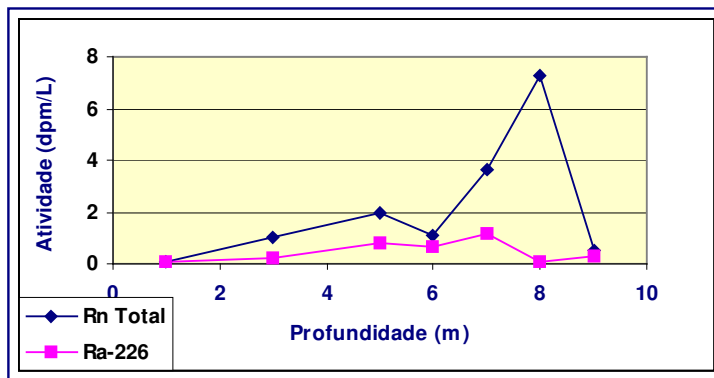
**Figura 4.2.** Representação gráfica da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  do perfil vertical da enseada do Flamengo.



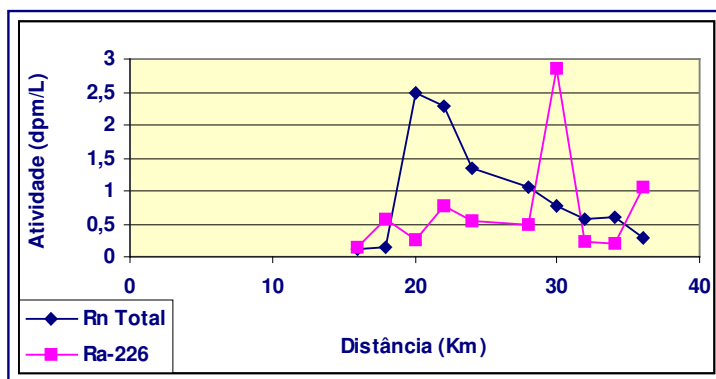
**Figura 4.3.** Representação gráfica da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  do perfil vertical da enseada da Fortaleza.



**Figura 4.4.** Representação gráfica da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  do perfil vertical da enseada do Mar Virado.



**Figura 4.5.** Representação gráfica da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  do perfil vertical da enseada de Ubatuba.



**Figura 4.6.** Representação gráfica da concentração de  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  do perfil radial da enseada do Flamengo.

Alguns pontos dos gráficos ficaram prejudicados devido a perdas de radônio durante o processo de coleta, degaseificação e vazamentos nos frascos. Isto fica visível em pontos onde ocorrem quedas bruscas na quantidade de  $^{222}\text{Rn}$ , pois estas deveriam ser graduais, principalmente, quando ocorrem em profundidades maiores onde se espera quantidades maiores do radionuclídeo.

Devido às concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{226}\text{Ra}$  encontradas para as quatro enseadas serem de ordens grandezas muito diferentes, os gráficos foram elaborados com uma escala proporcional a estas concentrações obtidas, para não prejudicar a visualização da quantidade dos radionuclídeos.

A amostragem radial na Enseada do Flamengo (capítulo 3, item 3,7) foi realizada com o objetivo principal de uma caracterização inicial do  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{226}\text{Ra}$  à medida que se afasta do continente, tornando-se futuramente um referencial ao largo para os perfis verticais amostrados próximos à costa. Esta amostragem é representada graficamente na Figura 4.6, onde se pode observar uma queda na concentração do  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{226}\text{Ra}$  à medida que a amostragem se afasta da costa, com um pico anormal para o  $^{226}\text{Ra}$  a 30 Km. Os parâmetros físicos (tabelas 4,8; 4,9; 4,10 e 4,11 e gráficos 4,7; 4,8; 4,9 e 4,10) determinaram a termoclina para este trabalho a 6 metros e o perfil radial foi coletado a 5 metros, prejudicando a utilização desta amostragem como um referencial ao largo para

estes parâmetros. Outro problema que prejudicou a utilização deste perfil radial como referencial ao largo foi a salinidade, pois sua estratificação iniciou-se também a partir dos 6 metros de profundidade. Isto ocorreu devido a esta amostragem ser a primeira realizada com a finalidade de se caracterizar uma parte da costa brasileira. Em trabalhos futuros as amostragem deverão ocorrer abaixo da termoclina.

Os resultados obtidos para a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso nos quatro perfis verticais estudados variou de 0,011 à 0,317 Bq/L para a enseada do Flamengo, 0,009 à 0,130 Bq/L para a enseada da Fortaleza, 0,018 à 0,050 Bq/L para a enseada do Mar Virado e 0,004 à 0,142 Bq/L para a enseada de Ubatuba. O resultado obtido para a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso no perfil radial variou de 0,002 à 0,044 Bq/L. As maiores concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  foram encontradas nas enseadas do Flamengo, Fortaleza e Ubatuba. Observou-se que a concentração do  $^{222}\text{Rn}$  aumenta com a profundidade conforme o esperado.

Os resultados dos parâmetros físicos observados nos quatro perfis verticais são apresentadas nas tabelas 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

**Tabela 4.8** . Parâmetros físicos observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Flamengo, estação latitude 23°30'.541"S e longitude 045°06'.104"W (profundidade máxima aproximada 9 m) 12 de fevereiro de 2001.

Amostra	Profundidade (m)	Salinidade <sup>(1)</sup>	T água (°C) <sup>(2)</sup>	T ar(°C) <sup>(2)</sup>
FL-1, 2 (2)	8	34,77	27,74	28,00
FL-3, 4 (2)	7	34,71	27,94	29,00
FL-5, 6 (2)	6	34,53	28,62	29,00
FL-7, 8 (2)	5	34,41	29,04	30,00
FL-9, 10 (2)	4	34,32	29,03	30,00
FL-11 (1)	3	34,28	29,12	30,50
FL-12, 13 (2)	2	34,27	29,16	31,00
FL-14, 15 (2)	1	34,27	29,24	34,00

<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de salinidade é 0,1%.

<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de temperatura é 0,07%.

**Tabela 4.9.** Parâmetros físicos observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada da Fortaleza, estação latitude 23°30'.921"S e longitude 045°09'.156"W (profundidade máxima aproximada 10 m) em 13 de fevereiro de 2001.

Amostra	Profundidade (m)	Salinidade <sup>(1)</sup>	T água (°C) <sup>(2)</sup>	T ar(°C) <sup>(2)</sup>
FR-1, 2 (2)	9	34,71	27,51	27,00
FR-9, 10 (2)	8	34,56	28,07	30,00
FR-3 (1)	7	34,43	28,51	28,00
FR-4 (1)	6	34,18	28,87	30,50
FR-5 (1)	5	34,07	28,83	29,00
FR-11 (1)	4	34,06	28,85	30,00
FR-6, 8 (2)	3	34,04	28,89	30,00
FR-12, 13 (2)	2	34,03	28,88	31,00
FR-7 (1)	1	34,03	28,89	29,50

<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de salinidade é 0,1%.

<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de temperatura é 0,07%.

**Tabela 4.10 .** Parâmetros físicos observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Mar Virado, estação latitude 23°32'.928"S e longitude 045°11'.594"W (profundidade máxima aproximada 9 m) em 14 de fevereiro de 2001.

Amostra	Profundidade (m)	Salinidade <sup>(1)</sup>	T água (°C) <sup>(2)</sup>	T ar(°C) <sup>(2)</sup>
MV-1, 2 (2)	8	35,00	25,00	27,5
MV-3, 4 (2)	7	34,97	25,02	30,5
MV-5, 6 (2)	6	34,71	26,29	31,0
MV-7, 8 (2)	5	34,53	27,26	32,0
MV-9, 10 (2)	4	34,22	28,13	33,0
MV-11, 12 (2)	3	34,07	28,57	32,5
MV-13, 14 (2)	2	33,94	28,98	33,0

<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de salinidade é 0,1%.

<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de temperatura é 0,07%.

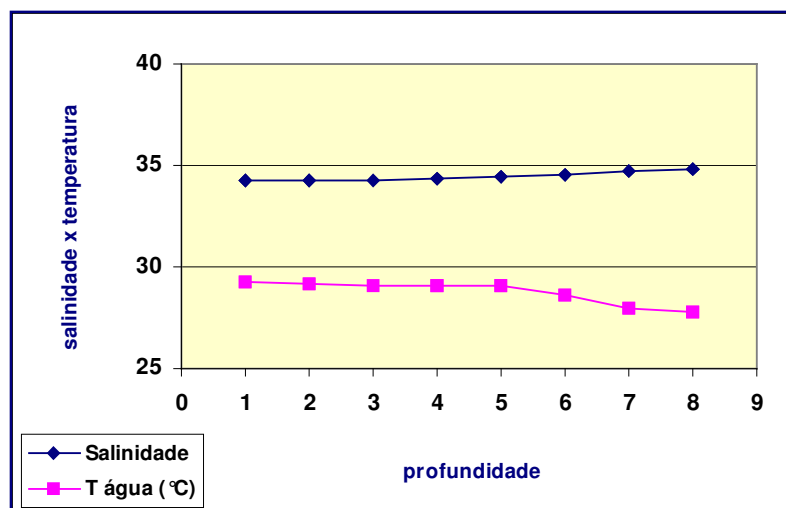
**Tabela 4.11** . Parâmetros físicos observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada de Ubatuba, estação latitude 23°26'.469"S e longitude 045°02'.624"W (profundidade máxima aproximada 10 m) em 15 de fevereiro de 2001.

Amostra	Profundidade (m)	Salinidade <sup>(1)</sup>	T água (°C) <sup>(2)</sup>	T ar(°C) <sup>(2)</sup>
UBA-1, 2 (2)	9	34,74	28,27	31,00
UBA-3, 4 (2)	8	34,71	28,43	32,50
UBA-5, 6 (2)	7	34,65	28,64	31,50
UBA-7, 8 (2)	6	34,55	28,89	32,50
UBA-9 (1)	5	34,54	28,90	33,50
UBA-10 (1)	3	34,35	29,08	32,00
UBA-11 (1)	1	34,23	29,57	34,00

<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de salinidade é 0,1%.

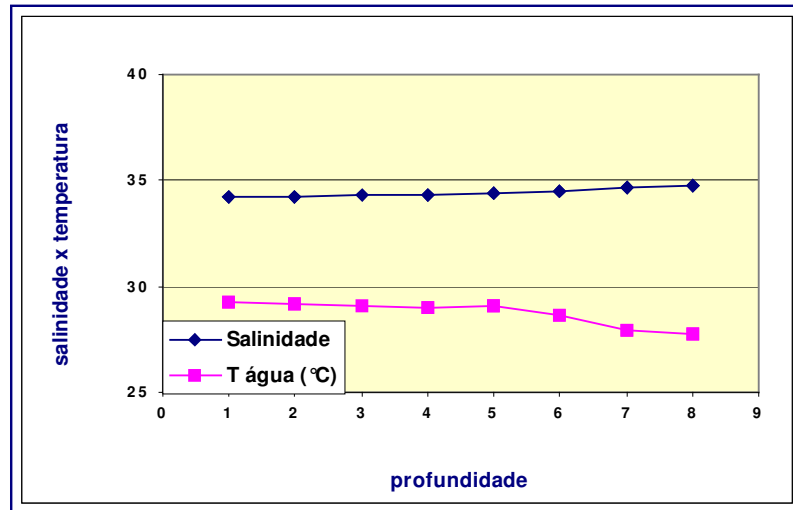
<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas de temperatura é 0,07%.

As figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 mostram graficamente os resultados observados para os parâmetros físicos ao longo da coluna de água dos quatro perfis verticais.

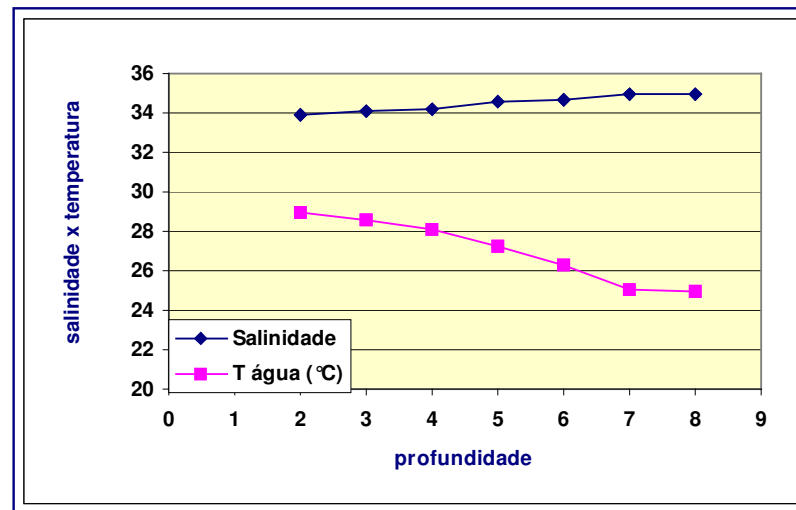


**Figura 4.7.** Representação gráfica dos parâmetros físicos da Enseada do Flamengo.

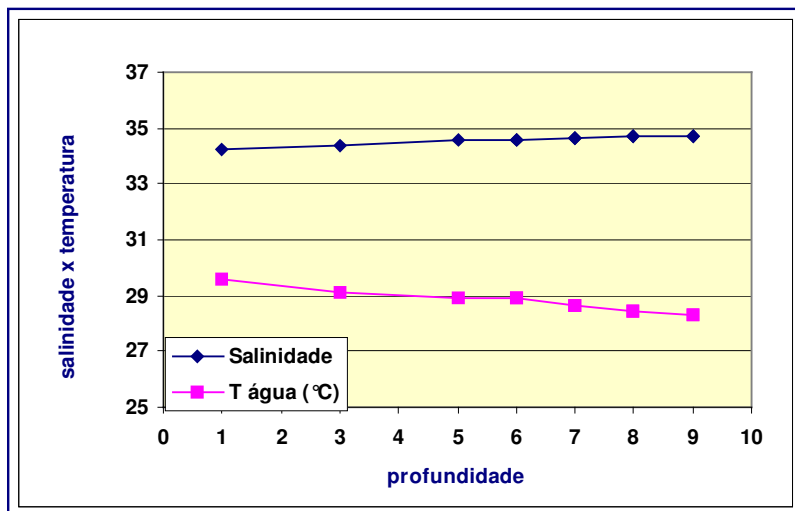




**Figura 4.8.** Representação gráfica dos parâmetros físicos da Enseada da Fortaleza.



**Figura 4.9.** Representação gráfica dos parâmetros físicos da Enseada do Mar Virado.



**Figura 4.10.** Representação gráfica dos parâmetros físicos da Enseada de Ubatuba.

Os parâmetros físicos são necessários para ajudar na determinação da termoclina e conseqüentemente a profundidade de maior concentração de radônio. O início da termoclina para este trabalho ficou estabelecido para a profundidade de 6 ou 7 m, conforme a enseada estudada.

Os gráficos apresentam uma termoclina suave pois estratificações mais delimitadas e permanentes são formadas somente a profundidades maiores, de mais ou menos 50 m.

Os resultados das concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados nos quatro perfis verticais são apresentadas nas tabelas 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15.

**Tabela 4.12** . Concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Flamengo, estação latitude 23°30'.541"S e longitude 045°06'.104"W (profundidade máxima aproximada 9 m) em 12 de fevereiro de 2001.

Amostra	Profundidade (m)	Fosfato <sup>(1)</sup> (μM)	Silicato <sup>(2)</sup> (μM)	Amônio <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrito <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrato <sup>(1)</sup> (μM)
FL-1	8	0,55	9,58	1,10	0,12	1,52
FL-3	7	0,25	4,34	0,67	0,06	0,87
FL-5	6	0,21	1,22	0,41	0,01	0,46
FL-7	5	0,23	0,68	0,24	0,01	0,76
FL-9	4	0,13	0,95	0,16	0,01	0,08
FL-11	3	0,20	1,14	0,22	0,08	0,57
FL-12	2	0,27	1,40	0,25	0,01	0,17
FL-14	1	0,53	2,72	0,33	0,01	0,23

<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de fosfato, amônio, nitrito e nitrato é de 2%.

<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de silicato é 10%.

**Tabela 4.13** . Concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada da Fortaleza, estação latitude 23°30'.921"S e longitude 045°09'.156"W (profundidade máxima aproximada 10 m) em 13 de fevereiro de 2001.

Amostra	Profundidade (m)	Fosfato <sup>(1)</sup> (μM)	Silicato <sup>(2)</sup> (μM)	Amônio <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrito <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrato <sup>(1)</sup> (μM)
FR-1	9	0,45	24,54	0,80	4,41	3,79
FR-3	7	0,15	5,72	0,27	0,07	0,34
FR-4	6	0,15	2,27	0,29	0,07	0,34
FR-5	5	0,13	0,89	0,25	0,07	0,14
FR-6	3	0,22	1,30	0,24	0,07	0,24
FR-7	1	0,27	2,60	0,39	0,04	0,14

<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de fosfato, amônio, nitrito e nitrato é de 2%.

<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de silicato é 10%.

**Tabela 4.14** . Concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Mar Virado, estação latitude 23°32'.928"S e longitude 045°11'.594"W (profundidade máxima aproximada 9 m) em 14 fevereiro de 2001.

Amostra	Profundidade (m)	Fosfato <sup>(1)</sup> (μM)	Silicato <sup>(2)</sup> (μM)	Amônio <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrito <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrato <sup>(1)</sup> (μM)
MV-1	8	0,70	0,14	0,42	0,25	1,90
MV-3	7	0,60	0,11	0,32	0,04	2,02
MV-5	6	0,38	0,09	0,25	0,05	0,65
MV-7	5	0,33	0,06	0,10	0,06	0,50
MV-9	4	0,23	0,06	0,14	0,04	0,28
MV-11	3	0,37	0,07	0,25	0,08	0,65
MV-13	2	0,38	0,05	0,22	0,06	0,26

<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de fosfato, amônio, nitrito e nitrato é de 2%.

<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de silicato é 10%.

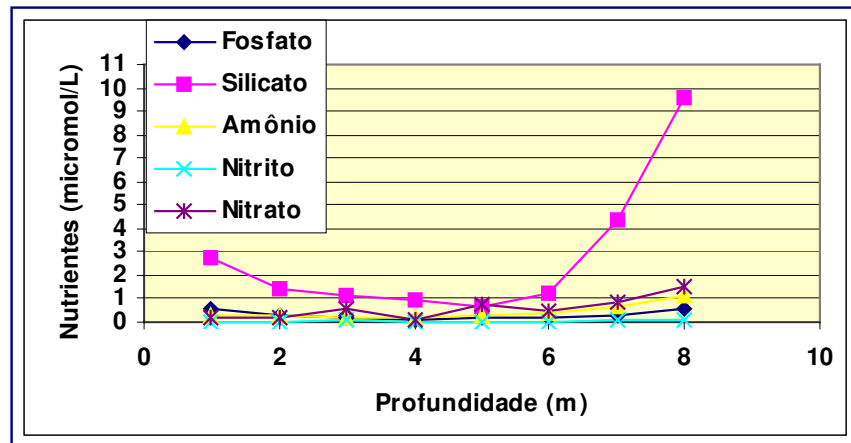
**Tabela 4.15** . Concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados no perfil vertical determinado no centro da Enseada de Ubatuba, estação latitude 23°26'.469"S e longitude 045°02'.624"W (profundidade máxima aproximada 10 m) em 15 fevereiro.

Amostra	Profundidade (m)	Fosfato <sup>(1)</sup> (μM)	Silicato <sup>(2)</sup> (μM)	Amônio <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrito <sup>(1)</sup> (μM)	Nitrato <sup>(1)</sup> (μM)
UBA-1	9	0,21	0,16	0,41	0,08	0,10
UBA-3	8	0,09	0,10	0,16	0,08	0,10
UBA-5	7	0,09	0,04	0,37	0,08	0,10
UBA-7	6	0,07	0,03	0,08	0,04	0,08
UBA-9	5	0,12	0,02	0,16	0,02	0,24
UBA-10	3	0,14	0,03	0,16	0,02	0,20
UBA-11	1	0,22	0,02	0,39	0,04	0,16

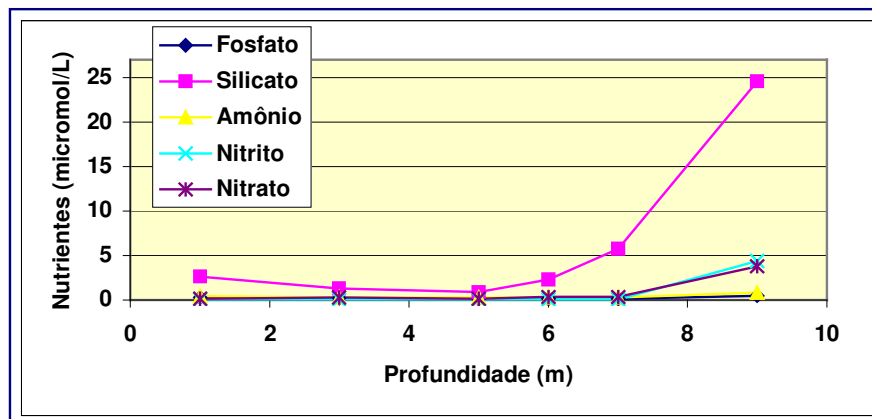
<sup>(1)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de fosfato, amônio, nitrito e nitrato é de 2%.

<sup>(2)</sup> - O valor da incerteza para as medidas da concentração de silicato é 10%.

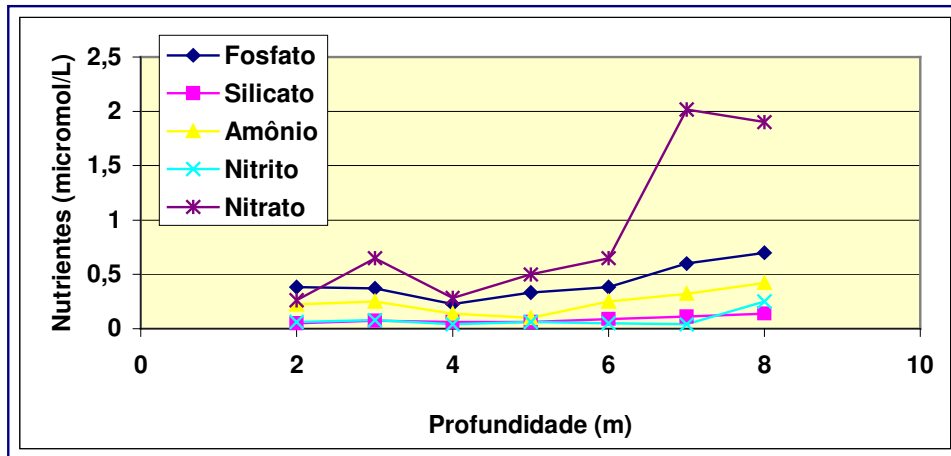
As figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 mostram graficamente os resultados observados para as concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato ao longo da coluna de água dos quatro perfis verticais.



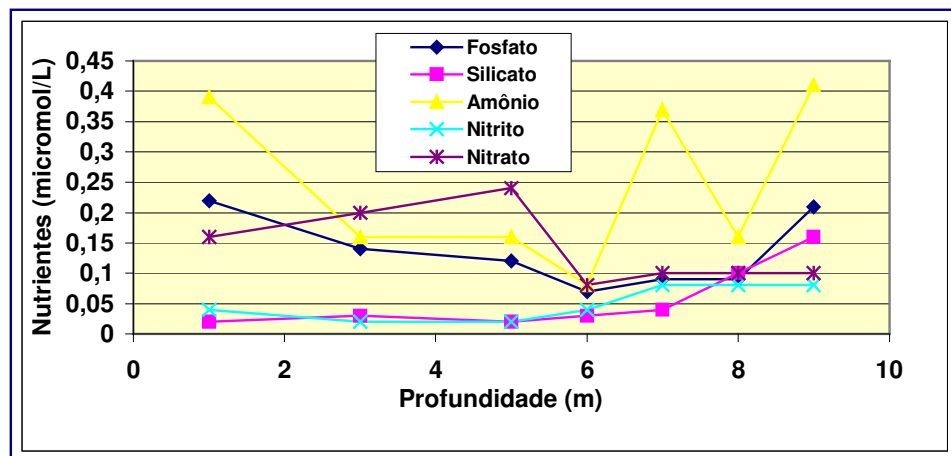
**Figura 4.11.** Resultados das concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados na Enseada do Flamengo.



**Figura 4.12.** Resultados das concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados na Enseada da Fortaleza.



**Figura 4.13.** Resultados das concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados na Enseada do Mar Virado.



**Figura 4.14.** Resultados das concentrações de fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato observados na Enseada de Ubatuba.

#### 4.6 Análise de correlação

A análise de correlação é utilizada para determinar se dois ou mais conjuntos de dados se movem juntos, isto é, se os maiores valores de um conjunto estão associados com os maiores valores do outro (correlação positiva), se os menores valores de um conjunto estão associados com os maiores valores do outro (correlação negativa), ou se os valores dos conjuntos não se relacionam (correlação próxima a zero). Este método é muito utilizado em casos onde se pode observar a ocorrência de várias causas possíveis que contribuem para um fenômeno, porém não se pode controlá-las.

Neste trabalho foram realizadas análises de correlação do  $^{222}\text{Rn}$  total e  $^{222}\text{Rn}$  em excesso,  $^{226}\text{Ra}$ , profundidade, salinidade, temperatura água, temperatura ar, fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato para os quatro perfis verticais, na enseada do Flamengo, enseada da Fortaleza, enseada do Mar Virado e enseada de Ubatuba. Os resultados são apresentados nas tabelas 4.16, 4.17, 4.18, 4.19. As células verdes apresentam valores em que ocorrem uma boa correlação e as células azuis mostram os valores onde ocorreram as correlações de maior importância.

**Tabela 4.16** . Análise de correlação para a enseada do Flamengo, analisando o  $^{222}\text{Rn}$  total e o  $^{222}\text{Rn}$  em excesso,  $^{226}\text{Ra}$ , profundidade, salinidade, temperatura água, temperatura ar, fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato.

	Profund.	Rn total	Rn exc.	$^{226}\text{Ra}$	Salinid.	T água	T ar	Fosfato	Silicato	Amônio	Nitrito	Nitrato
Profundidade	1,00											
Rn total	0,74	1,00										
Rn excesso	0,67	0,94	1,00									
$^{226}\text{Ra}$	0,76	0,97	0,84	1,00								
Salinidade	0,94	0,89	0,80	0,90	1,00							
T água	-0,90	-0,94	-0,84	-0,94	-0,98	1,00						
T ar	-0,52	-0,79	-0,82	-0,68	-0,72	0,74	1,00					
Fosfato	0,03	0,54	0,66	0,41	0,30	-0,32	-0,68	1,00				
Silicato	0,61	0,95	0,98	0,86	0,78	-0,83	-0,81	0,73	1,00			
Amônio	0,75	0,97	0,96	0,90	0,90	-0,93	-0,85	0,63	0,97	1,00		
Nitrito	0,55	0,75	0,78	0,74	0,61	-0,70	-0,38	0,40	0,79	0,76	1,00	
Nitrato	0,80	0,83	0,85	0,80	0,84	-0,83	-0,55	0,46	0,82	0,87	0,82	1,00

**Tabela 4.17** . Análise de correlação para a enseada da Fortaleza, analisando o  $^{222}\text{Rn}$  total e o  $^{222}\text{Rn}$  em excesso,  $^{226}\text{Ra}$ , profundidade, salinidade, temperatura água, temperatura ar, fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato.

	<i>Profund.</i>	<i>Rn total</i>	<i>Rn exc.</i>	$^{226}\text{Ra}$	<i>Salinid.</i>	<i>T água</i>	<i>T ar</i>	<i>Fosfato</i>	<i>Silicato</i>	<i>Amônio</i>	<i>Nitrito</i>	<i>Nitrato</i>
Profundidade	1,00											
Rn total	0,65	1,00										
Rn excesso	0,68	1,00	1,00									
$^{226}\text{Ra}$	-0,49	-0,31	-0,38	1,00								
Salinidade	0,90	0,77	0,79	-0,50	1,00							
T água	-0,81	-0,75	-0,76	0,45	-0,95	1,00						
T ar	-0,22	-0,02	-0,07	0,35	-0,05	0,09	1,00					
Fosfato	0,22	0,58	0,62	-0,68	0,37	-0,47	-0,22	1,00				
Silicato	0,57	0,87	0,88	-0,45	0,71	-0,81	-0,17	0,82	1,00			
Amônio	0,39	0,69	0,73	-0,67	0,49	-0,58	-0,30	0,97	0,90	1,00		
Nitrito	0,55	0,78	0,79	-0,36	0,68	-0,82	-0,17	0,76	0,98	0,84	1,00	
Nitrato	0,57	0,80	0,82	-0,41	0,68	-0,81	-0,17	0,80	0,99	0,88	1,00	1,00

**Tabela 4.18** . Análise de correlação para a enseada do Mar Virado, analisando o  $^{222}\text{Rn}$  total e o  $^{222}\text{Rn}$  em excesso,  $^{226}\text{Ra}$ , profundidade, salinidade, temperatura água, temperatura ar, fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato.

	<i>Profund.</i>	<i>Rn total</i>	<i>Rn Exc.</i>	$^{226}\text{Ra}$	<i>Salinid.</i>	<i>T água</i>	<i>T ar</i>	<i>Fosfato</i>	<i>Silicato</i>	<i>Amônio</i>	<i>Nitrito</i>	<i>Nitrato</i>
Profundidade	1,00											
Rn total	0,59	1,00										
Rn Excesso	0,56	1,00	1,00									
$^{226}\text{Ra}$	0,61	0,33	0,26	1,00								
Salinidade	0,99	0,66	0,64	0,53	1,00							
T água	-0,53	-0,77	-0,79	0,06	-0,61	1,00						
T ar	-0,91	-0,62	-0,57	-0,84	-0,87	0,36	1,00					
Fosfato	0,74	0,82	0,79	0,74	0,74	-0,55	-0,90	1,00				
Silicato	0,90	0,62	0,58	0,77	0,87	-0,48	-0,97	0,91	1,00			
Amônio	0,61	0,62	0,58	0,73	0,59	-0,40	-0,83	0,91	0,89	1,00		
Nitrito	0,51	0,26	0,19	0,98	0,43	0,15	-0,79	0,70	0,71	0,71	1,00	
Nitrato	0,83	0,80	0,77	0,60	0,84	-0,75	-0,85	0,94	0,92	0,83	0,53	1,00



**Tabela 4.19** . Análise de correlação para a enseada de Ubatuba, analisando o  $^{222}\text{Rn}$  total e o  $^{222}\text{Rn}$  em excesso,  $^{226}\text{Ra}$ , profundidade, salinidade, temperatura água, temperatura ar, fosfato, silicato, amônio, nitrito e nitrato.

	Profund.	Rn total	Rn exc.	$^{226}\text{Ra}$	Salinid.	T água	T ar	Fosfato	Silicato	Amônio	Nitrito	Nitrato
Profundidade	1,00											
Rn total	0,50	1,00										
Rn excesso	0,45	<b>0,99</b>	1,00									
Ra 226	0,31	0,04	-0,09	1,00								
Salinidade	<b>0,99</b>	0,55	0,49	0,31	1,00							
T água	<b>-0,98</b>	-0,51	-0,47	-0,23	<b>-0,97</b>	1,00						
T ar	-0,71	-0,11	-0,07	-0,52	-0,65	<b>0,76</b>	1,00					
Fosfato	-0,33	-0,59	-0,49	-0,46	-0,38	0,28	0,11	1,00				
Silicato	<b>0,76</b>	0,21	0,26	-0,12	0,70	<b>-0,80</b>	-0,64	0,29	1,00			
Amônio	0,03	-0,26	-0,26	0,19	0,01	-0,03	-0,23	0,70	0,36	1,00		
Nitrito	<b>0,75</b>	0,52	0,50	0,38	0,73	-0,72	-0,59	-0,03	0,72	0,50	1,00	
Nitrato	-0,60	-0,28	-0,27	-0,51	-0,54	0,50	0,52	0,23	-0,49	-0,18	-0,78	1,00

A água subterrânea constitui uma via importante de entrada de vários nutrientes e poluentes em ambientes marinhos costeiros e outros corpos de água superficiais e a partir desta, várias substâncias dissolvidas, naturais ou antrópicas, podem ser transportadas para águas superficiais, portanto, uma correlação positiva entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso e os nutrientes pode indicar uma contribuição subterrânea no aumento da concentração destes parâmetros na coluna de água.

As enseadas do Flamengo e da Fortaleza (tabelas 4.16 e 4.17) mostraram correlação positiva entre o  $^{222}\text{Rn}$  e os nutrientes, com níveis de significância que chegam a 98%, como por exemplo, na enseada do Flamengo. Estas enseadas apresentaram boa correlação entre a concentração de Rn em excesso e a concentração de silicato nos pontos abaixo da termoclina (figuras 4.2, 4.3, 4.11 e 4.12), sendo este último o nutriente de maior representatividade para indicar aporte terrestre. Ambas as enseadas apresentaram correlação positiva com alto nível de significância (entre 95 e 98%) também para a salinidade e a concentração de radônio, o que a princípio, está em contradição com o aporte de águas subterrâneas que deveria baixar os teores de salinidade da água.

A origem dos nutrientes pode ser do próprio mar, de aporte terrestre ou de regeneração bacteriana. Águas oceânicas mais profundas ricas em nutrientes podem adentrar sobre a plataforma, provenientes da região central do Atlântico Sul, sendo denominadas ACAS (Água Central do Atlântico Sul, de profundidades entre 300 e 400m). Sobre a plataforma a temperatura destas é aproximadamente de 14<sup>0</sup>C e apresentam salinidades relativamente altas, maiores que 35 (Braga e Muller, 1998), isto explicaria os valores obtidos para o teor de nutrientes e a correlação positiva com a salinidade, mas não explicaria a correlação positiva com o <sup>222</sup>Rn. Outro fator que poderia estar contribuindo para o aumento da concentração dos nutrientes ao longo da coluna de água seriam os processos de regeneração por ação bacteriana. Entretanto, as concentrações relativamente altas encontradas para os nutrientes nestas duas enseadas não podem ser explicadas somente pela ação bacteriana e também não explicariam a correlação positiva com o <sup>222</sup>Rn, portanto pode-se concluir que o aumento na concentração de radônio e dos nutrientes ao longo dos perfis estudados sugere aporte de água subterrânea.

A correlação positiva entre a concentração dos nutrientes, <sup>222</sup>Rn e salinidade na coluna de água pode ser explicada pelo movimento das massas de água em direção ao continente. Valores de salinidade abaixo de 35 já são indicativo da influência de água doce (tabelas 4.8 e 4.9), pois a medida que esta massa de água avança, pelo fundo, para o continente, ocorre um aumento gradual da temperatura e uma diminuição gradual da salinidade, ocasionando a formação de um gradiente. Sendo assim, realmente a salinidade das águas onde a concentração do radônio se mostrou mais acentuada é menor do que a salinidade das águas do mar adjacente. Quedas acentuadas nos valores de salinidade somente seriam verificadas se uma grande quantidade de água subterrânea descarregasse no ponto amostrado.

Nas enseadas do Mar Virado (tabela 4.18) e Ubatuba (tabela 4.19), não foram encontradas correlações positivas entre a concentração de <sup>222</sup>Rn e a concentração dos nutrientes. Esse fato pode ser explicado se analisarmos isoladamente a concentração dos nutrientes nestas enseadas. Estes valores são

muito baixos, indicando nenhuma ou pouca contribuição oriunda de aporte de água subterrânea. No caso da enseada do Mar Virado, a concentração de fosfato e nitrato encontrada pode indicar ação bacteriana local.

É interessante notar que em todos os perfis estudados foi encontrada uma correlação negativa entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e a temperatura da água. Temperaturas mais altas favorecem a difusão do  $^{222}\text{Rn}$ , ocasionando sua perda.

## CAPÍTULO 5

### 5. Conclusões e comentários

O presente trabalho objetivou a calibração de uma linha de emanção para a determinação de  $^{222}\text{Rn}$  em amostras de água do mar e a implementação desta metodologia para a determinação dos níveis deste radionuclídeo ao longo de colunas de água do mar em perfis verticais.

#### 5.1 Da calibração do sistema

Foi montada e calibrada uma linha de emanção, constituída de quatro sistemas de medida que transferem o gás radônio, originalmente dissolvido na água, para uma câmara de cintilação do tipo “Lucas”.

A metodologia proposta apresentou resultados satisfatórios para estudos de gradiente de concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em amostras de água do mar.

As células de Lucas apresentaram uma baixa radiação de fundo inicial, conforme o esperado. Verificou-se que são apropriadas para a detecção de radônio nos níveis de interesse em estudos da concentração deste elemento na água do mar.

O borbulhamento com gás hélio proporcionou um bom rendimento de extração. Padronizou-se o método de emanção da seguinte forma:

- Volume de amostra de água: 2, 3 ou 4 litros.
- Fluxo do gás de arraste: 400 mL/min.
- Tempo de borbulhamento do gás de arraste: 60 minutos.
- Tempo de aquecimento da armadilha para radônio: 5 minutos.
- Tempo de contagem da célula para medida da radiação de fundo: 60 minutos.
- Tempo de contagem da célula após emanção: 10 minutos para a desgaseificação de padrões e 60 min para a desgaseificação de amostras.

O estudo da reprodutibilidade da metodologia foi realizado por meio de uma solução padrão de  $^{226}\text{Ra}$  em água fornecida pelo IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria) com um valor de referência de  $3,8 \cdot 10^{-1}$  Bq/L, obtendo-se para os sistemas estudados uma exatidão de 3 a 10% e uma precisão de 2 a 13%.

A eficiência total de extração obtida para os quatro sistemas da linha de emanção de  $^{222}\text{Rn}$  variou de 21% a 62%.

## 5.2 Da aplicação da metodologia

Os resultados obtidos para a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso nos quatro perfis verticais estudados variou de 0,011 à 0,317 Bq/L para a enseada do Flamengo, 0,009 à 0,130 Bq/L para a enseada da Fortaleza, 0,018 à 0,050 Bq/L para a enseada do Mar Virado e 0,004 à 0,142 Bq/L para a enseada de Ubatuba. O resultado obtido para a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso no perfil radial variou de 0,002 à 0,044 Bq/L. As maiores concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  foram encontradas nas enseadas do Flamengo e Fortaleza. Observou-se que a concentração do  $^{222}\text{Rn}$  aumenta com a profundidade conforme o esperado.

Foi verificado que existe uma correlação positiva entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso e a profundidade, salinidade, a concentrações de fosfato, silicato, amônio,

nitrito e nitrato para os quatro perfis verticais, na enseada do Flamengo, enseada da Fortaleza, enseada do Mar Virado e enseada de Ubatuba.

A correlação positiva, com níveis de significância que chegam a 98%, entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e a concentração dos nutrientes pode indicar uma contribuição subterrânea no aumento da concentração deste radionuclídeo na coluna d'água para as enseadas do Flamengo e da Fortaleza.

Nas enseadas do Mar Virado e Ubatuba, não foram encontradas correlações positivas entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e a concentração dos nutrientes. Esse fato pode ser explicado se analisarmos isoladamente a concentração dos nutrientes nestas enseadas. Estes valores são muito baixos, indicando nenhuma ou pouca contribuição oriunda de aporte de água subterrânea. No caso da enseada do Mar Virado, a concentração de fosfato e nitrato encontrada pode indicar ação bacteriana local. Nova amostragem nestas enseadas deverá analisar se estes valores persistem.

É interessante notar que em todos os perfis estudados foi encontrada uma correlação negativa entre a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  em excesso e a temperatura da água. Temperaturas mais altas favorecem a difusão do  $^{222}\text{Rn}$ , ocasionando sua perda.

Como sugestão para trabalhos futuros verificou-se a importância da medida do teor de oxigênio dissolvido para quantificação do processo de regeneração bacteriana. Os valores obtidos nesta análise poderão auxiliar na avaliação da contribuição deste processo para os teores dos nutrientes, isto permitirá separar teores oriundos de aporte terrestre daqueles originados pela ação de bactérias. Outra análise importante é a realização de um perfil radial abaixo da termoclina como um referencial ao largo. O perfil radial realizado neste trabalho ficou prejudicado pois a coleta das amostras foi realizada a 5m, acima da termoclina.

## Bibliografia

1. BELLONI, P., CAVAIOLI, M., INGRAO, G., MANCINI, C., NOTARO, M., SANTARONI, P., TORRI, G., VASSELLI, R. Optimization and comparison of three different methods for the determination of Rn-222 in water. **The Science of the total Environmental**, v.173/174: p. 61-67, 1995.
2. BRAGA, E.S. Distribuição sazonal da uréia na região de Ubatuba 45°04'W e 23°32'S. **Publicação especial Instituto Oceanográfico**. São Paulo, v.11, p.91-98, 1995.
3. BRAGA, E.S.; MULLER, T.J. Observation of regeneration of nitrate, phosphate and silicate during upwelling off Ubatuba, Brazil, 23°S. **Continental Shelf Research**, v.18, p.915-922, 1998.
4. BRASIL, Leis, decretos, etc... Lei nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, 09 de jan. 1997, Seção 1.
5. CABLE, J.E.; BUGNA, G.C.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.. Application of <sup>222</sup>Rn and CH<sub>4</sub> for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean. **Limnol.Oceanogr.**, v.41(6): p.1347-1353, 1996a.
6. CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.; WEATHERLY, G.L. Estimating groundwater discharge into a northeastern Gulf of Mexico using radon-222. **Earth and Planetary Science Letters**, v.144: p.591-604, 1996b.
7. CAPONE, D.; SLATER, J.. Interannual patterns of water table height and groundwater derived nitrate in nearshore sediments. **Biogeochemistry**, v.10, p. 277-288, 1990.

8. CORBETT, D.R.; BURNETT, W.C.; CABLE, P.H.; CLARK, S.B.. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site. **Journal of Hydrology**, v.203, p. 209-227, 1997.
9. COTHERN, C. R., REBERS, P. **Radon, radium and uranium in drinking water**. 2<sup>o</sup> ed., Lewis Publishers, Michigan, 1991.
10. COWART, J.B.; OSMOND, J.K. Uranium isotopes in groundwater: their use in prospecting for sandstone-type uranium deposits. **Journal of Geochemical Exploration**, v.8: p.365-379, 1977.
11. CURRIE, L. A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. **Analytical Chemistry**, v.40, n.3, p.586-593, 1968.
12. FREYER, K., TREUTLER, H. C., DEHNERT, J., NESTLER, W. Sampling and measurement of radon-222 in water. **Journal Environmental Radioactivity**, v.37, p. 327-337, 1997.
13. GHOSE, S., ALAM, M. N., ISLAM, M. N.. Concentrations of  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in surface sea water of the Bay of Bengal. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.47, p. 291-300, 2000.
14. GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K.. Methods of Seawater Analysis. **Verlag Chemie**, 2nd ed., Weinheim, p. 419, 1983.
15. HODO, F. Y., PORSANI, V. R., ELIS, J. Técnicas nucleares usadas na localização de zonas de fraturas nos granitos de Itu-SP In: **Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica. Anais, 7<sup>o</sup> CISBGf/TS29**, 2001.
16. HUSSAIN, N., CHURCH, T. M., KIM, G. Use of  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{226}\text{Ra}$  to trace groundwater discharge into the Chesapeake Bay. **Marine Chemistry**, v.65, p. 127-134, 1999.



17. IAEA, Agência Internacional de Energia Nuclear. Nuclear power, the environment and man, Viena, 1984, p. 52. Edição Especial.
18. IAEA, Agência Internacional de Energia Nuclear. Guidelines for agricultural countermeasures following an accidental release of radionuclides. **TECHNICAL REPORTS SERIES**, p. 363, Viena, 1994.
19. INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO, 2001. **Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro**. Instituto Geológico e Mineiro. Versão Online no site do IGM ([http://www.igm.pt/edicoes\\_online/diversos/agua\\_subterranea/indice.htm](http://www.igm.pt/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/indice.htm)).
20. IVANOVICH, M., HARMON, R.S. **Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine and environmental sciences**. 2º ed., Clarendon Press, Oxford, 1992.
21. JOHANNES, R. The ecological significance of the submarine discharge of groundwater. **Mar.Ecol.Prog.Series**, v.3, p.365-373, 1980.
22. KEY, R.M., BREWER, R. L., STOCKWELL, J. H., GUINASSO, N. L., SHINK, D. R. Some improved techniques for measuring radon and radium in marine sediments and seawater. **Marine Chemistry**, v. 7, p.251-264, 1979.
23. LENZEN, M., NEUGEBAUER, H. J.. A theoretical investigation in the Lucas cell. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.368, p 479-483, 1996.
24. LIMA, R. A. **Avaliação da dose na população da região urano-fosfática do nordeste que utiliza os recursos hídricos da região**. 1996. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
25. MACÊDO, J. A. B. de. **Águas & águas**. Juiz de Fora, MG, Ortofarma, p. 24, 2000.

26. MAHIQUES, M. M. **Variações temporais na sedimentação quaternária dos embaiamentos da região de Ubatuba, Estado de São Paulo.** 1992. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade Estadual de São Paulo.
27. MATHIEU, G.G.; LUPTON, R.A.; HAMMOND, D.E.. System for measurement of  $^{222}\text{Rn}$  at low levels in natural waters. **Health Phys.**, v.55, n.6, p.989-992, 1988.
28. MOISE, T., STARINSKY, A, KATZ, A, KOLODNY, Y. Ra isotopes and Rn in brines and ground waters of the Jordan-Dead Sea Rift Valley enrichment, retardation and mixing. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.64, p. 2371-2388, 2000.
29. MOORE, W.S.; ASTWOOD, H.; LINDSTROM, C. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. **Geochim.Cosmochim.Acta**, v.59, p.4285-4298, 1995.
30. MOORE, W.S.. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by  $^{226}\text{Ra}$  enrichments. **Nature**, v.380, p.612-614,. 1996.
31. MOORE, W.S.; CHURCH, T.M.. Submarine groundwater discharge, reply to Younger. **Nature**, v.382, p.122, 1996.
32. MOORE, W.S. The effects of groundwater input at mouth of the Ganges-Brahmaputra Rivers on barium and radium fluxes to the Bay of Bengal. **Earth Planet.Sci.Lett.**, v.150, p.141-150, 1997.
33. NCRP-94, *National council on radiation protection and measurements.* Natural background radiation in the United States. Nov. 15, 1987 (**NCRP-94**).
34. NCRP-97, *Measurement of radon and radon daughters in air. National council on radiation protection and measurements Bethesda. MD, 1988, p.30 (NCRP-97).*
35. PEETERS, F., KIPFER, R., ACHERMANN D., HOFER, M., AESCHBACH-HERTIG, W., BEYERLE, U., IMBODEN, D.M., ROZANSKI, K., FRÖHLICH, K. Analysis of

- deep-water exchange in the Caspian sea based on environmental tracers. **Deep-Sea Research I**, v.47, p. 621-654, 2000.
36. PRICHARD, H. M., GESELL, T. F. Radon-222 in municipal water supplies in the Central United States. **Health Phys.** V.45, p.991-993, 1983.
37. PSTGRH. Água subterrânea: conceitos, reservas, usos e mitos. **Produto do III Programa de Suporte Técnico à Gestão de Recursos Hídricos, Secretaria de Recursos Hídricos – MMA, Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior – ABEAS.**, p.7-25, Brasília, 1999.
38. RAMA; MOORE, W. S. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. **In: Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p.4645-4652, 1996.
39. SAMPA, M. H. O. **Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para determinação da radioatividade natural em águas.** 1978. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
40. SCHÖNHOFER, F. Measurement of  $^{226}\text{Ra}$  in water and  $^{222}\text{Rn}$  in water and air by liquid scintillation counting. **Radiation Protection Dosimetry**, v.45, p 123-125, 1992.
41. SCOTT, M. K., MORAN, S. B. Ground water input to coastal salt ponds of southern Rhode Island estimated using  $^{226}\text{Ra}$  as a tracer. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.54, p 163-174, 2001.
42. SEIDEL, J. L., MONNIN, M., MORIN, J. Radon monitoring for the study of fractured aquifers. **In: FURLAN, G., TOMMASINO, L., Radon monitoring in radioprotection, environmental and Earth Sciences. World Scientific Publishing Co. Pte.**, EU, p. 454-471, 1991.

43. SHAW, T.J., MOORE W, KLOEPFER, J., SCOHASKI, M. A.. The flux of barium to the coastal waters of the Southern United States: the importance of submarine ground water discharge. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.62, p.3047-3052, 1998.
44. SHEETS, RODNEY A.; BAIR, E. SCOTT; ROWE, GARY L. Use of  $^3\text{H}/^3\text{He}$  ages to evaluate and improve groundwater flow models in a complex buried-valley aquifer. **Water resources research**; v.34:5, p.1077-89, May 1998. .
45. SIMMONS, G. M. Importance of submarine groundwater discharge (SGWD) and seawater cycling to material flux across sediment/water interfaces in marine environments. **Marine Exology Progress Serie**, v.84, p.173-184, 1992.
46. TRÉGUER, P. Le CORRE. **A manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer**. 2ème éd. Brest. Université de Bretagne Occidentale, p. 110, 1975.
47. UNSCEAR, **United Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources, effects and risks of ionizing radiation**. New York, U.N., p. 17-18, 1993.
48. WILKENING, M. **Radon in the environment**. Department of Physics, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, NM 87801, U.S.A., 1990.