

CALIBRAÇÃO DE UM SISTEMA DE EMANAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE ^{222}Rn EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR

Luciana Aparecida Farias*, Joselene de Oliveira*, Barbara Paci Mazzilli*,
Elisabete de Santis Braga** e Valdenir Veronese Furtado**

*Departamento de Radioproteção Ambiental
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CEP 05508-900, São Paulo, Brasil
e-mail: lufarias@usp.br

**Departamento de Oceanografia Física
Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
CEP 05508-900, São Paulo, Brasil

ABSTRACT

This paper reports the efficiency calibration data of a degassing-emanation system used to determine ^{222}Rn activity concentrations in seawater samples. The total extraction efficiencies of 4 degassing-emanation systems were determined by measuring twenty ^{226}Ra reference solutions. Arithmetic mean efficiencies estimated for these 4 systems varied from $21 \pm 3 \%$ to $62 \pm 6 \%$. The consistency of these measurements were evaluated through precision and accuracy data. Precision results ranged from 6 to 13 %, while accuracy varied from 5 to 14 %. To determine the lower limit of the detection, 4 blanks of purified water, free of ^{226}Ra , were measured in the same systems. The lower limit of detection was $7.8 \times 10^{-3} \text{ Bq.L}^{-1}$.

This work also presents preliminary results of a study carried out in a series of small embayments of Ubatuba, São Paulo State-Brazil, covering latitudes between $23^{\circ}26'S$ and $23^{\circ}46'S$ and longitudes between $45^{\circ}02'W$ and $45^{\circ}11'W$. The main aims of this research were to set up an analytical method to assess ^{222}Rn activities in seawater samples and to apply the excess ^{222}Rn inventories obtained to estimate the submarine groundwater discharge.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, têm sido demonstrado por vários autores que a descarga de água subterrânea é uma via importante de entrada de vários nutrientes e poluentes em ambientes marinhos costeiros e outros corpos de água superficial (Johannes 1980, Capone & Bautista 1985, Valiela *et al.* 1990; Simmons 1992). A partir da água subterrânea, várias substâncias dissolvidas, naturais ou provenientes de contaminação antrópica, 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. O impacto ecológico destas descargas em águas costeiras dependerá das concentrações dos poluentes originalmente dissolvidos e das vias de infiltração destas plumas de contaminação.

As metodologias atualmente disponíveis para se estimar a descarga de águas subterrâneas em ambientes marinhos costeiros são baseadas principalmente no balanço hidrológico e tem mostrado resultados muito discrepantes. Em escalas locais e regionais, as estimativas do fluxo de águas subterrâneas são escassas, pois essas medidas são muito difíceis e os sítios de descarga de água subterrânea geralmente não são evidentes (Cable *et al.* 1997).

Recentemente, entretanto, alguns trabalhos realizados nas áreas de oceanografia química e geoquímica ambiental, apresentaram a aplicação de alguns radionuclídeos naturais, por exemplo, ^4He , ^3He , ^3H , ^{222}Rn , ^{226}Ra e alguns compostos orgânicos como o

metano, CH₄ como traçadores da descarga de águas subterrâneas para o mar em regiões costeiras (Cable *et al.* 1996 a, 1996 b, Corbett *et al.* 1997, Moore 1996).

O presente trabalho tem por objetivos principais a calibração de um sistema de emanção de ²²²Rn utilizado para quantificar este radionuclídeo em amostras de água do mar. O ²²²Rn (meia-vida de 3,8 dias) é um radionuclídeo natural, emissor de partículas alfa, pertencente à série radioativa do ²³⁸U. As concentrações de ²²²Rn observadas normalmente na água subterrânea são de 2 a 4 ordens de grandeza superiores àquelas observadas nas águas superficiais; este radionuclídeo apresenta um comportamento ambiental conservativo, ou seja, as concentrações de ²²²Rn no meio aquático não variam em função de atividades químicas e/ou biológicas, além de possuir uma meia-vida física relativamente curta quando comparada ao seu tempo de residência no reservatório superficial. Como o termo-fonte é elevado para o ²²²Rn (as concentrações deste traçador natural são altas na água subterrânea em relação à água de superfície), as entradas e saídas de água no modelo hidrológico de um sistema compartimental genérico podem ser estimadas com relativa precisão conhecendo-se o decaimento radioativo e empregando-se um modelo de advecção-difusão uni-dimensional (Cable *et al.* 1996a, 1996 b, Corbett *et al.* 2000).

PARTE EXPERIMENTAL

Para o estabelecimento da técnica de medida das concentrações de ²²²Rn em amostras marinhas, 4 sistemas de desgaseificação-emanção foram calibrados, utilizando-se vinte soluções de referência de ²²⁶Ra (Amersham Standards), as quais foram preparadas pela pesagem e diluição, respectivamente, de quantidades exatamente conhecidas do padrão original. As alíquotas pesadas foram diluídas convenientemente com água deionizada, adicionando-se 20 mg de Ba²⁺ (carregador) e 1 mL de HNO₃ 65% para evitar perdas por adsorção. As soluções de referência de ²²⁶Ra foram acondicionadas em frascos sorológicos de vidro pyrex, com capacidade para 4 L, aos quais foi adaptada uma rolha de borracha contendo dois tubos de cobre de ¼ de polegada e uma pedra difusora de aquário, simulando-se um borbulhador. Os frascos foram convenientemente vedados, utilizando-se cola de silicone e pinças de Hoffman, e guardados por um tempo de crescimento adequado até o instante da análise. As atividades das soluções de ²²⁶Ra foram convenientemente corrigidas para a data de referência.

Uma linha de desgaseificação-emanção foi utilizada para retirar o gás radônio das amostras de água, borbulhando-se hélio gasoso 5.0 (grau analítico) através da mesma numa vazão de 0,4 L/min, por 60 minutos. Após deixar a amostra de água, a corrente de gás fluiu através de um tubo de secagem preenchido com drierite e ascarite para a remoção de vapor de água e gás carbônico, respectivamente, passando sequencialmente por uma armadilha congelada com nitrogênio líquido. Nessa armadilha, mantida à baixa temperatura durante todo o processo de desgaseificação, ocorreu a condensação do ²²²Rn, enquanto o hélio gasoso continuou o percurso e foi ventilado, tendo sido liberado do sistema para a atmosfera. A armadilha para congelamento é feita de um tubo de aço inoxidável de ¼ polegada, preenchido com limalhas de latão, proporcionando uma grande 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 ²²²Rn. 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 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 ²²²Rn RDA-200, da Marca Scintrex. A contagem destas células foi realizada após no mínimo cerca de 3 horas de crescimento, detectando-se

as partículas alfa provenientes do ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ dias; $E_{\alpha} = 5,48$ MeV) e seus dois filhos emissores-alfa de meias-vidas curtas, ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,05$ min ; $E_{\alpha} = 6,00$ MeV) e ^{214}Po ($T_{1/2} = 26,8$ min; $E_{\alpha} = 0,46$ MeV). A atividade total de ^{222}Rn presente na amostra de água foi determinada pela seguinte expressão:

$$A^{222}\text{Rn} = \frac{C - Bg}{3.E.V.60} \times \frac{1}{e^{-\lambda t_1}} \times \frac{\lambda t_2}{1 - e^{-\lambda t_2}} \quad (1)$$

Onde:

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

C = contagem da célula de cintilação alfa após o estabelecimento do equilíbrio radioativo, cerca de 3 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}Rn , considerando-se medida das 3 partículas alfa emitidas no equilíbrio pelo ^{222}Rn , ^{218}Po e ^{214}Po (%).

V = volume da amostra (L).

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

t_1 = tempo entre o início da desgaseificação e o início da contagem da amostra (min).

t_2 = tempo de contagem (min).

A Equação 1 fornece a atividade total de ^{222}Rn presente na amostra de água, no instante da análise. Para se determinar a quantidade de ^{222}Rn em excesso, isto é, a concentração de ^{222}Rn presente na amostra de água que não está sendo suportada pela presença de ^{226}Ra , deve-se realizar uma nova medida, após um intervalo de tempo de crescimento apropriado (no mínimo 4 dias), seguindo-se o procedimento experimental descrito anteriormente. Para se assegurar resultados consistentes, é aconselhável realizar análises consecutivas das concentrações de ^{226}Ra presentes nessas amostras. A expressão que fornece a atividade de ^{226}Ra presente na amostra de água é similar àquela utilizada para a determinação de ^{222}Rn . Além disso, a expressão inclui uma correção para o ^{222}Rn em crescimento no intervalo de tempo considerado, como apresentado na Equação 2:

$$A^{226}\text{Ra} = \frac{C - Bg}{3.E.V.60} \times \frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_1})(e^{-\lambda t_2})} \times \frac{\lambda t_3}{1 - e^{-\lambda t_3}} \quad (2)$$

Onde:

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

t_1 = tempo de crescimento do ^{222}Rn (intervalo de tempo entre o final da última desgaseificação da amostra e o final da emanção, em minutos).

t_2 = tempo entre o final 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}Ra são as mesmas já discutidas no cálculo da atividade de ^{222}Rn . Após a determinação das atividades de ^{222}Rn e de ^{226}Ra , qualquer excesso de ^{222}Rn presente na amostra de água pode ser corrigido em relação ao instante de coleta, utilizando-se a equação fundamental de decaimento radioativo, $A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$, 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.

Como já foi mencionado anteriormente, a eficiência de extração dos sistemas de desgaseificação-emanção foi determinada a partir de várias medidas de soluções de referência de ^{226}Ra , seguindo-se o procedimento experimental descrito acima. Estes

resultados são apresentados na Tabela 1. As eficiências de extração de ^{222}Rn em amostras de água do mar, determinadas em 4 sistemas de desgaseificação-emanção, variaram de $21 \pm 3 \%$ a $62 \pm 6 \%$. Dos quatro sistemas estudados, apenas um (sistema 3) apresentou eficiências de extração consideradas insatisfatórias. As prováveis causas desta diminuição na eficiência de extração são a ocorrência de pequenos vazamentos na tubulação de aço-inoxidável a partir da qual este sistema foi montado. Testes nesta tubulação, empregando-se a determinação de He por espectrometria de massa, serão realizados para identificar os principais sítios de vazamento. Além disso, os resultados das medidas das soluções de referência de ^{226}Ra foram utilizados para se avaliar a precisão (reprodutibilidade) e a exatidão do método. Neste trabalho, a precisão foi estimada pelo cálculo do coeficiente de variação relativo, enquanto a exatidão foi estimada pelo cálculo do erro relativo. A precisão destas medidas variou de 6 a 13 %, enquanto a exatidão variou de 5 a 14 %, respectivamente. Quatro amostras em branco foram preparadas, empregando-se água deionizada isenta de rádio, com a finalidade de se estimar o limite inferior de detecção do método (Curie1968). O limite inferior de detecção médio dos 4 sistemas foi de $7.8 \times 10^{-3} \text{ Bq.L}^{-1}$. Estes resultados são apresentados na Tabela 2.

Para aplicação deste método, foram determinadas as concentrações de ^{222}Rn em excesso em amostras de água do mar coletadas nas Enseadas do Flamengo e da Fortaleza, em Ubatuba, litoral Norte do Estado de São Paulo. As concentrações de ^{222}Rn em excesso determinadas nestes perfis verticais em função da profundidade variaram de $1,1 \times 10^{-2}$ a $3,2 \times 10^{-1} \text{ Bq.L}^{-1}$. Estes resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4. Em todos os perfis estabelecidos, conhecendo-se as concentrações de ^{222}Rn em excesso (subtraindo-se as atividades de ^{222}Rn suportado pelo ^{226}Ra , da concentração de ^{222}Rn total) e após a realização de experimentos de equilíbrio água do mar-sedimento, serão estabelecidos os inventários de ^{222}Rn em excesso na coluna d'água (concentração de ^{222}Rn (Bq.m^{-3}) em função da profundidade (m).

CONCLUSÕES

As eficiências de extração de ^{222}Rn em amostras de água do mar, determinadas em 4 sistemas de desgaseificação-emanção, variaram de $21 \pm 3 \%$ a $62 \pm 6 \%$. A precisão destas medidas variou de 6 a 13 %, enquanto a exatidão variou de 5 a 14 %, respectivamente. O limite inferior de detecção foi de $7.8 \times 10^{-3} \text{ Bq.L}^{-1}$. Estes resultados demonstraram que, embora a metodologia proposta seja muito sensível, permitindo a quantificação de concentrações-traço de ^{222}Rn em volumes consideravelmente pequenos de amostras de água do mar, existem possibilidades de perdas deste radionuclídeo gasoso durante as etapas de coleta e desgaseificação. Ações preventivas de eventuais distorções na determinação quantitativa deste radionuclídeo incluem a verificação rotineira das eficiências de extração dos sistemas e dos frascos utilizados nas análises.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo – FAPESP, pela concessão de um Auxílio à Pesquisa no País, Processo nº 1999/08361-3. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão das bolsas Processo nº 130987/2000-0 e Processo nº 300835/95-7. Ao aluno de iniciação científica do Instituto Oceanográfico, João Maluf, que auxiliou nos trabalhos de amostragem em Ubatuba.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CABLE, J. E.; BUGNA, G.C.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P. 1996a . Application of ^{222}Rn and CH_4 for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnol. Oceanogr.*, **41(6)**: 1347-1353.
- CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P.; WEATHERLY, G.L. 1996b. Estimating groundwater discharge into a northeastern Gulf of Mexico using radon-222. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**:591-604.
- CABLE, J.E.; BURNETT, W.C.; CHANTON, J.P. 1997. Magnitude and variations of groundwater seepage along a Florida marine shoreline. *Biogeochemistry*, **38**: 189-205.
- CAPONE, D. & BAUTISTA, M. 1985. A groundwater source of nitrate in nearshore marine sediments. *Nature* **313**: pp. 214-216.
- CORBETT, D.R.; BURNETT, W.C.; CABLE, P.H.; CLARK, S.B. 1997. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site. *Journal of Hydrology*, **203**: 209-227.
- CORBETT, D.R., DILLON K.; BURNETT, W.C and CHANTON, J. 2000. Estimating the groundwater contribution into Florida bay via natural tracers ^{222}Rn and CH_4 . *Limnology e Oceanography*, **45**: 1546-1557.
- CURRIE, L.A. 1968. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination, *Analytical Chemistry*, **40(3)**: 586-593.
- JOHANNES, R. 1980. The ecological significance of the submarine discharge of groundwater. *Mar.Ecol.Prog.Series* **Vol.3**: pp.365-373.
- MOORE, W.S. 1996. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature*, **380**:612-614.
- SIMMONS, G. M., 1992. Importance of submarine groundwater discharge (SGWD) and seawater cycling to material flux across sediment/water interfaces in marine environments. *Mar.Ecol.Prog.Series* **84**: pp. 173-184.
- VALIELA, I.; COSTA, J.; FOREMAN, K.; TEAL, J.M.; HOWES, B.; AUBREY, D. 1990. Transport of groundwater-borne nutrients from watersheds and their effects on coastal waters. *Biogeochemistry* **Vol.10**: pp. 177-197.

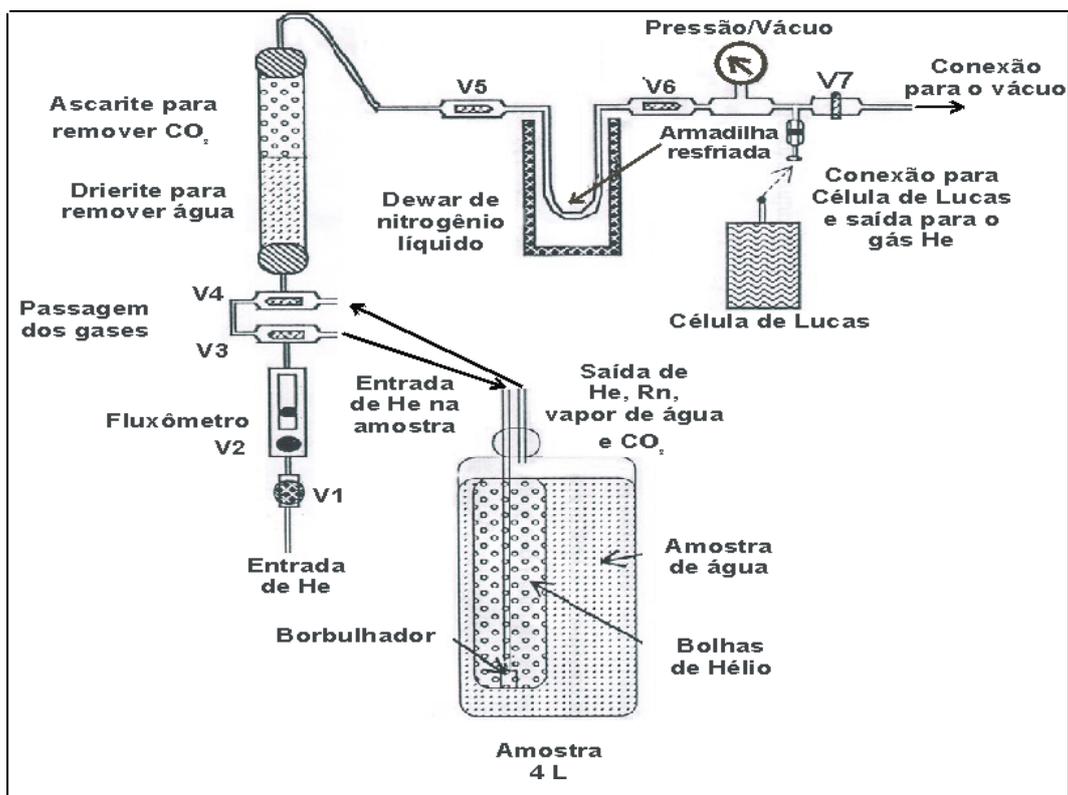


Figura 1. Esquema de um sistema de desgaseificação-emanção de ^{222}Rn .

Tabela 1. Médias aritméticas das eficiências de extração de ^{222}Rn (%) e respectivos desvios padrões (1σ).

Sistema de Emanação (n)	Eficiência de Extração (%)
Sistema 1 (7)	54 ± 4
Sistema 2 (5)	62 ± 6
Sistema 3 (6)	21 ± 3
Sistema 4 (3)	58 ± 9

(n) = número de medidas

Tabela 2. Limites inferiores de detecção do método (Bq.L^{-1}) e respectivos coeficientes de variação relativos (Curie 1968).

Sistema	Limite inferior de detecção (Bq.L^{-1})
Sistema 1 (3)	$7,8 \cdot 10^{-3}$
Sistema 2 (3)	$8,7 \cdot 10^{-3}$
Sistema 3 (3)	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Sistema 4 (3)	$6,6 \cdot 10^{-2}$

Tabela 3. Concentrações de ^{222}Rn total, ^{226}Ra e ^{222}Rn em excesso observadas no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Flamengo, estação latitude $23^{\circ}30.541'S$ e longitude $045^{\circ}06.104'W$ (profundidade máxima aproximada 9 m) em 12-fev-2001.

Amostras (n)	Prof. (m)	^{222}Rn total (Bq.L ⁻¹)	^{226}Ra (Bq.L ⁻¹)	^{222}Rn em excesso (Bq.L ⁻¹)
FL-1, 2 (2)	8	$3,1 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-1}$
FL-3, 4 (2)	7	$2,2 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$
FL-5, 6 (2)	6	$2,8 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-2}$
FL-7, 8 (2)	5	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$
FL-9, 10 (2)	4	$1,7 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$
FL-11 (1)	3	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	-
FL-12, 13 (2)	3	$3,4 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-2}$
FL-14, 15 (2)	1	$3,3 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-2}$

(n) = número de determinações

Obs: em todas as determinações, foi considerado que a incerteza das medidas (erro relativo) variou de 5 a 14%.

Tabela 4. Concentrações de ^{222}Rn total, ^{226}Ra e ^{222}Rn em excesso observadas no perfil vertical determinado no centro da Enseada do Fortaleza, estação latitude $23^{\circ}30.941'S$ e longitude $045^{\circ}09.156'W$ (profundidade máxima aproximada 10 m) em 13-fev-2001.

Amostras (n)	Prof. (m)	^{222}Rn total (Bq.L ⁻¹)	^{226}Ra (Bq.L ⁻¹)	^{222}Rn em excesso (Bq.L ⁻¹)
FR-1, 2 (2)	9	$1,3 \times 10^{-1}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-1}$
FR-3 (1)	7	$9,6 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$8,9 \times 10^{-2}$
FR-4 (1)	6	$3,3 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$
FR-5 (1)	5	$2,7 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	-
FR-6 (1)	3	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-3}$	-
FR-7 (1)	1	$2,1 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$
FR-8 (1)	3	$8,3 \times 10^{-4}$	$9,3 \times 10^{-3}$	-
FR-9, 10 (2)	8	$2,1 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$
FR-11 (1)	4	$2,9 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$
FR-12, 13 (2)	2	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-3}$

(n) = número de determinações