



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**INVENTÁRIO DE RADIONUCLÍDEOS ARTIFICIAIS EM  
ÁGUA DO MAR E SEDIMENTOS DA COSTA  
SUL DO BRASIL**

**RUBENS CESAR LOPES FIGUEIRA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:  
Dra. Ieda Irma Lamas Cunha**

**São Paulo  
2000**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INVENTÁRIO DE RADIONUCLÍDEOS ARTIFICIAIS EM ÁGUA DO MAR E  
SEDIMENTOS DA COSTA SUL DO BRASIL**

*Rubens Cesar Lopes Figueira*

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Doutor em  
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear –  
Aplicações

**Orientadora:** Dra. Ieda Irma Lamas Cunha



São Paulo

2000

*à Cristina,*

*aos meus pais e à Ieda*

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Ieda Irma Lamas Cunha, que mais uma vez acreditou na minha pessoa e incentivou, em muito, a realização deste trabalho.

Ao Dr. Rolf Roland Weber, por sua colaboração e incentivo ao dispor o Instituto Oceanográfico, dentro do possível, para coleta das amostras marinhas.

Ao Dr. Valdernir V. Furtado, um dos grandes responsáveis pela realização deste trabalho, assim como o Dr. Moysés G. Tessler e Dra. Elisabeth S. Braga e a tantos outros do Instituto Oceanográfico que, direta ou indiretamente, participaram na coleta das amostras de sedimento marinho e água do mar na costa sul brasileira.

À Cristina Gonçalves, grande companheira e amiga, a quem agradeço pela sua paciência, carinho e compreensão que sempre estiveram presentes e foram necessários e indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e à Divisão de Radioquímica, que possibilitaram as análises e o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado.

A Roberto T. Saito, companheiro de sala e pesquisa, pela amizade e pelas inúmeras discussões, nem sempre científicas, mas importantes para a quebra da rotina deste trabalho.

As amigas que se formaram ao longo desses anos: Vera, Rose, Tata, Amilton, Marília, Sheila, Daniela, Carla, Cláudia, Lena, Sandra, Regina, Mônica, Edmilson,

Américo, Marcelo, Edson, Ricardo, Fábio, Cláudio, Clóvis, Renato e a tantos outros que estiveram presentes na minha vida e que indiretamente me incentivaram neste trabalho.

A Luiz Roberto Nogueira, pela amizade e auxílio no desenvolvimento da metodologia de determinação de Cs-137 em amostras marinhas, que foi essencial para a realização deste trabalho.

À Samara Cazzolli y Goya pelas análises granulométricas e de teor de carbonato nas amostras de sedimento marinho.

A Orlando Rodrigues Júnior, pelo incentivo e ajuda para uma melhor interpretação dos resultados obtidos.

E, finalmente, agradeço, mais uma vez, a Deus por tudo.

*Fabrico um elefante  
de meus poucos recursos.  
Um tanto de madeira  
tirado a velhos móveis  
talvez me dê apoio.  
E o encho de algodão,  
de paina, de doçura..  
A cola vai fixar  
suas orelhas pensas.  
A tromba se enovela,  
é a parte mais feliz  
de sua arquitetura.  
Mas há também as presas,  
dessa matéria pura  
que não sei figurar.  
Tão alva essa riqueza  
a espojar-se nos circos  
sem perda ou corrupção.  
E há por fim os olhos,  
onde se deposita  
a parte do elefante  
mais fluida e permanente,  
alheia a toda fraude.*

*Eis meu elefante  
pronto para sair  
à procura de amigós  
num mundo enfastiado  
que já não crê nos bichos  
e duvida das coisas.  
Ei-lo massa imponente  
e frágil, que se abana  
e move lentamente  
a pele costurada  
onde há flores de pano  
e nuvens, alusões  
a um mundo mais poético*

*onde o amor reagrupa  
as formas naturais.*

*Vai o meu elefante  
pela rua povoada,  
mas não o querem ver  
nem mesmo para rir  
da cauda que ameaça  
deixá-lo ir sozinho.  
É todo graça, embora  
as pernas não ajudem  
e seu ventre balofo  
se arrisque a desabar  
ao mais leve empurrão.  
Mostra com elegância  
sua mínima vida,  
e não há na cidade  
alma que se disponha  
a recolher em si  
desse corpo sensível  
a fugitiva imagem,  
o passo desastrado  
mas faminto e tocante.*

*Mas faminto de seres  
e situações patéticas  
de encontros ao luar  
no mais profundo oceano,  
sob a raiz das árvores  
ou no seio das conchas,  
de luzes que não cegam  
e brilham através dos  
troncos mais espessos,  
esse passo que vai  
sem esmagar as plantas  
no campo de batalha,  
à procura de sítios,*

*segredos, episódios  
não contados em livro,  
de que apenas o vento,  
as folhas, a formiga  
reconhecem o talhe,  
mas que os homens ignoram,  
pois só ousam mostrar-se  
sob a paz das cortinas  
a palpebra cerrada.*

*E já tarde da noite  
volta meu elefante,  
mas volta fatigado,  
as patas vacilantes  
se desmancham no pó.  
Ele não encontrou  
o de que carecia  
o de que carecemos,  
eu e meu elefante,  
em que amo disfarçar-me.  
Exausto de pesquisa,  
caiu-lhe o vasto engenho  
como simples papel.  
A cola se dissolve  
e todo o seu conteúdo  
de perdão, de carícia,  
de pluma, de algodão,  
jorra sobre o tapete,  
qual mito desmontado.  
Amanhã recomeço.*

*Carlos Drummond de Andrade  
("O Elefante")*

# INVENTÁRIO DE RADIONUCLÍDEOS ARTIFICIAIS EM ÁGUA DO MAR E SEDIMENTOS DA COSTA SUL DO BRASIL

*Rubens Cesar Lopes Figueira*

## RESUMO

Este trabalho apresenta os níveis e o inventário de Cs-137, Sr-90, Pu-238 e Pu-239+240 em amostras de sedimentos e água do mar da costa sul brasileira, compreendendo a região entre Cabo Frio, Rio de Janeiro, e Cabo de Santa Marta Grande, Santa Catarina. A área de estudo foi de aproximadamente 320.000 km<sup>2</sup>, onde se percorreu todo o litoral e deste até a plataforma continental externa.

Uma vez que estes radionuclídeos apresentam-se em baixas concentrações em amostras marinhas, metodologias analíticas foram desenvolvidas para quantificação de Cs-137 e Pu-239+240. A precisão e exatidão dos métodos foram verificadas recorrendo-se a diferentes materiais de referência.

Para análise de sedimentos marinhos, estes foram, primeiramente, submetidos à secagem e moagem, utilizando-se de 10 a 100 g de amostra. A análise de Cs-137 foi realizada por espectrometria gama, e a dos radionuclídeos Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 por espectrometria alfa e contagem beta, respectivamente, após submeter as amostras a um procedimento de separação radioquímica. Os níveis encontrados foram de 0,25 a 1,79 Bq.kg<sup>-1</sup> para Cs-137, de 15 a 150 mBq.kg<sup>-1</sup> para Pu-238, de 4 a 227 mBq.kg<sup>-1</sup> para Pu-239+240 e de 0,5 a 5,4 Bq.kg<sup>-1</sup> para o Sr-90.

A análise de água do mar envolveu separação radioquímica de 60 L de amostra, com a qual todos os radionuclídeos em estudo puderam ser quantificados. Os teores alcançados variaram de 1,4 a 4,7 Bq.m<sup>-3</sup> para Cs-137, de 1,3 a 13 mBq.m<sup>-3</sup> para Pu-239+240 e de 2,0 a 8,6 Bq.m<sup>-3</sup> para Sr-90. O valor obtido para Pu-238 foi de 1,9 mBq.m<sup>-3</sup>.

Foi estudada, ainda, a correlação entre os radionuclídeos investigados, granulometria e teor de carbonato nos sedimentos marinhos. Os radionuclídeos apresentaram uma tendência a associação à fração mais fina (silte + argila) para sedimentos com profundidade entre 10 a 60 m; em contrapartida, regiões com maior profundidade, observou-se uma influência acentuada do teor de carbonato sobre a acumulação dos radionuclídeos.

As razões Pu-239+240/Cs-137, Pu-239+240/Sr-90 e Cs-137/Sr-90 obtidas para os sedimentos marinhos encontraram-se dentro do intervalo esperado para o Hemisfério Sul, região contaminada pelo fallout atmosférico decorrente das explosões nucleares. Para a água do mar, somente a razão Cs-137/Sr-90 esteve dentro do valor esperado. A discrepância de resultados nas amostras de água envolvendo o plutônio atribuiu-se a fatores físico-químicos do meio e a seu complexo comportamento químico, os quais, em conjunto, influíram na sua distribuição em solução.

Os resultados alcançados no presente trabalho para os teores de radionuclídeos foram menores que àqueles encontrados em outras regiões do mundo, tais como os mares europeus, os quais foram sujeitos à contaminação radioativa de diversas fontes, a saber, descargas de usinas nucleares e de reprocessamento, deposição de rejeitos radioativos no fundo do mar e do acidente nuclear de Chernobyl, o qual contribuiu significativamente para elevar os níveis de contaminação nos mares desta região.

Assim, com os resultados obtidos para sedimentos marinhos, pode-se determinar o inventário dos radionuclídeos artificiais como também o histórico da contaminação radioativa artificial da costa brasileira, no período de 1976 a 1997. Os valores encontrados no inventário estiveram abaixo aos de outras regiões do mundo diretamente afetadas por explosões nucleares ou liberações radioativas diversas. A partir do histórico da contaminação radioativa realizado, pôde-se observar, ao comparar dados de 1986 a 1997, uma tendência de diminuição dos níveis de radioatividade artificial na região investigada. Ainda foi feito um levantamento da atividade total presente na região para os sedimentos marinhos, obtendo-se os seguintes valores: (2,6 ± 1,3) TBq para Cs-137, (5,8 ± 4,5) TBq para Sr-90, (0,22 ± 0,16) TBq para Pu-239+240 e (0,19 ± 0,13) TBq para Pu-238. No caso da água do mar, estes valores foram de (0,29 ± 0,15) PBq para Cs-137, (0,34 ± 0,25) PBq para Sr-90, (0,45 ± 0,41) TBq para Pu-239+240 e (0,15 ± 0,06) TBq para Pu-238.

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou a capacitação dos nossos laboratórios para análise dos radionuclídeos artificiais estudados, importantes do ponto de vista de impacto ambiental. Os níveis obtidos atuam como valores de referência, formando um banco de dados, cuja eventual alteração poderá ser atribuída a uma causa específica. Os valores apresentados para a costa sul do Brasil são inéditos, assim como o inventário e o histórico da contaminação radioativa nesta região.

## INVENTORY OF ARTIFICIAL RADIONUCLIDES IN SEAWATER AND MARINE SEDIMENTS FROM SOUTHERN COAST OF BRAZIL

*Rubens Cesar Lopes Figueira*

### ABSTRACT

In this work the levels and the inventory of Cs-137, Sr-90, Pu-238 and Pu-239+240 in seawater and sediment samples from southern Brazilian coast, region between Cabo Frio, Rio de Janeiro and Santa Marta Grande, Santa Catarina are presented. The area was about 320.000 km<sup>2</sup>, involving the whole seaside, and from this one to the external continental shelf.

As these radionuclides are presented in marine samples in low concentrations, analytical methodologies were developed to quantify Cs-137 and Pu-239+240. Precision and accuracy of the methods were verified by means of analysis of different reference materials.

Marine sediment analysis was carried out after drying and grinding of 10 to 100 g of sample. Gamma spectrometry was used to determine Cs-137. Alpha spectrometry and beta counting were respectively employed to determine Pu-238, Pu-239+240 and Sr-90 after a radiochemical procedure. The levels ranged from 0.25 to 1.79 Bq.kg<sup>-1</sup> for Cs-137, from 15 to 150 mBq.kg<sup>-1</sup> for Pu-238, from 4 to 227 mBq.kg<sup>-1</sup> for Pu-239+240 and from 0.5 to 5.4 Bq.kg<sup>-1</sup> for Sr-90.

Seawater analysis was carried out by submitting 60 L of sample to a radiochemical procedure. Pu-238, Pu-239+240, Cs-137 and Sr-90 levels were simultaneously quantified. The obtained values varied from 1.4 to 4.7 Bq.m<sup>-3</sup> for Cs-137, from 1.3 to 13 mBq.m<sup>-3</sup> for Pu-239+240 and from 2.0 to 8.6 Bq.m<sup>-3</sup> for Sr-90. Pu-238 value reached 1.9 mBq.m<sup>-3</sup>.

It was also studied the correlation between the radionuclides, grain size and carbonate levels in the marine sediments. The radionuclides were mainly found in the muddy fraction (silt + clay) in the depth up to 60 m. Under this depth, carbonate levels were the responsible for radionuclide accumulation in the sediment.

The rates between Pu-239+240/Cs-137, Pu-239+240/Sr-90, Cs-137/Sr-90 in the marine sediment samples are expected values for the South Hemisphere, a region contaminated by atmospheric fallout due to nuclear explosions. In respect to seawater, only the rate Cs-137/Sr-90 was in agreement. For plutonium, the fluctuation in its concentration is related to physical-chemical factors and its complex chemical behaviour, which act directly on the distribution of this element in solution.

The results reached in the present work for the radionuclides levels were lower than those found in another regions of the world, as the european seas, subject to radioactive contamination from different sources, such as discharges from nuclear or reprocessing plants, dumping in the sea bottom and from Chernobyl nuclear accident, which increased significantly the contamination levels in the sea of this region.

Thus, with the results here obtained, the inventory of the studied artificial radionuclides in the sediment was performed as well as the assessment of the artificial radioactive contamination in the brazilian coast, since 1976 till 1997. Inventory values were lower than other regions of the world, directly affected by nuclear explosions or radioactive discharges. The results of the contamination assessment show a tendency to artificial radionuclide levels decreasing in this area, comparing data from 1986 to 1997. Furthermore, a survey on the total activity presented in the area was carried out and the following values for the marine sediments were found: (2.6 ± 1.3) TBq for Cs-137, (5.8 ± 4.5) TBq for Sr-90, (0.22 ± 0.16) TBq for Pu-239+240 and (0.19 ± 0.13) TBq for Pu-238. The seawater values were: (0.29 ± 0.15) PBq for Cs-137, (0.34 ± 0.25) PBq for Sr-90, (0.45 ± 0.41) TBq for Pu-239+240 and (0.15 ± 0.06) TBq for Pu-238.

Therefore, the development of this work enabled our laboratory to the analysis of artificial radionuclides, important from the environmental point of view. The levels obtained are reference values and created a data bank, whose eventual changes will be attributed to a specific cause. Radionuclide levels here presented for southern brazilian coast are unpublished data as well as the values of inventory and the assessment of radioactive contamination of this region.

# SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
I.1 – Fenômeno de fallout.....	6
I.2 – Explosões nucleares.....	10
I.3 – Acidentes nucleares em reatores.....	14
I.4 – Deposição de rejeitos e descarga de efluentes radioativos nos oceanos e mares.....	20
I.5 – Acidentes nucleares em geral.....	25
I.6 – Níveis de radioatividade artificial na costa brasileira.....	29
<b>II. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>32</b>
II.1 – Características químicas e nucleares dos radionuclídeos Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240.....	32
II.1.1 – Radionuclídeo Cs-137.....	32
II.1.1.1 – Características nucleares.....	32
II.1.1.2 – Decaimento gama e detecção da radiação gama.....	34
II.1.1.3 – Características químicas do Cs-137.....	38
II.1.2 – Radionuclídeo Sr-90.....	41
II.1.2.1 – Características nucleares do Sr-90.....	41
II.1.2.2 – Decaimento beta e detecção das partículas beta.....	43
II.1.2.3 – Características químicas do Sr-90.....	47
II.1.3 – Radionuclídeo Pu-239+240.....	49
II.1.3.1 – Características nucleares do Pu-239+240.....	49
II.1.3.2 – Desintegração alfa e detecção das partículas alfa.....	51
II.1.3.3 – Características químicas do plutônio.....	52
II.2 – Métodos de análise de Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240.....	59
II.2.1 – Análise de Cs-137.....	60

II.2.2 – Análise de Sr-90 .....	62
II.2.3 – Análise de Pu-239+240 .....	65
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>70</b>
III.1 – Reagentes .....	70
III.1.1 – Análise de Cs-137 .....	70
III.1.2 – Análise de Sr-90 .....	71
III.1.3 – Análise de Pu-238 e Pu-239+240 .....	72
III.2 – Soluções .....	73
III.3 – Traçadores radioativos .....	74
III.3.1 – Traçador radioativo de Cs-134 e Sr-85 .....	74
III.3.2 – Traçador radioativo de Pu-238 e Pu-242 .....	74
III.4 – Materiais de referência .....	75
III.5 – Equipamentos .....	76
III.6 – Metodologias de Cs-137 e Pu-239+240 em baixas concentrações .....	77
III.6.1 – Análise instrumental de baixos níveis de Cs-137 em sedimentos marinhos por espectrometria gama .....	77
III.6.2 – Análise de Pu-238 e Pu-239+240 em sedimentos marinhos .....	84
III.6.2.1 – Eletrodeposição do plutônio .....	84
III.6.2.2 – Comportamento do plutônio na resina AG-1X8 .....	86
III.6.2.3 – Determinação do Pu-239+240 em materiais de referência .....	87
III.6.2.4 – Estudo da interferência do traçador de Pu-238 na atividade do Pu-239+240 .....	91
III.7 – Determinação de Sr-90 em sedimento marinho .....	94
III.8 – Branco das análises de sedimento marinho .....	97

III.9 – Determinação simultânea de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de água do mar.....	97
III.9.1 – Branco das análises de água do mar.....	99
<b>IV. DETERMINAÇÃO E RESULTADOS DOS NÍVEIS DE Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 EM AMOSTRAS MARINHAS BRASILEIRAS.....</b>	<b>100</b>
IV.1 – Área de estudo.....	100
IV.2 – Coleta das amostras .....	102
IV.3 – Caracterização granulométrica e teor de carbonato nas amostras de sedimento marinho .....	102
IV.3.1 – Caracterização granulométrica.....	102
IV.3.2 – Teor de carbonato .....	103
IV.3.3 – Determinação de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de sedimento marinho .....	103
IV.3.4 – Análise dos resultados para o sedimento marinho.....	107
IV.3.5 – Análise da razão entre os radionuclídeos .....	116
IV.4 – Determinação de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de água do mar.....	124
IV.5 – Inventário e histórico da contaminação radioativa no litoral sul brasileiro .....	128
IV.6 – Determinação do limite inferior de detecção (LID) e da concentração mínima detectável (CMD).....	130
<b>V. CONCLUSÃO.....</b>	<b>133</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>137</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>153</b>
Unidades de medidas.....	153

# SUMÁRIO DE TABELAS

## CAPÍTULO I

<b><u>Tabela I.1:</u></b> Estimativa do total de energia liberada em testes nucleares realizado pelas grandes potências (NORRIS & ARKIN, 1996).....	12
<b><u>Tabela I.2:</u></b> Quantidade de material radioativo liberado e depositado pelo acidente de Chernobyl (AARKROG, 1995).....	18
<b><u>Tabela I.3:</u></b> Estimativa da liberação anual máxima realizada por instalações nucleares (PNUMA, 1980).....	25

## CAPÍTULO II

<b><u>Tabela II.1:</u></b> Concentração dos elementos transurânicos, em mol.kg <sup>-1</sup> , no Hemisfério Norte (CHOPPIN e col., 1997).....	55
--	----

## CAPÍTULO III

<b><u>Tabela III.1:</u></b> Níveis de Cs-137, Pu-239+240 e Sr-90 nos materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).....	75
<b><u>Tabela III.2:</u></b> Eficiência do detetor, para o fotopico 661 KeV do Cs-137, em função da altura da amostra.....	78
<b><u>Tabela III.3:</u></b> Resultados obtidos dos níveis de Cs-137, em Bq.kg <sup>-1</sup> , nos materiais de referência.....	81
<b><u>Tabela III.4:</u></b> Resultados obtidos para os experimentos de eletrodeposição do Pu-238.....	85
<b><u>Tabela III.5:</u></b> Resultados obtidos dos níveis de Pu-239+240, em Bq.kg <sup>-1</sup> , nos materiais de referência.....	90
<b><u>Tabela III.6:</u></b> Resultados obtidos para o Pu-238 e Pu-239+240, em Bq.kg <sup>-1</sup> , nos materiais de intercomparação.....	91

## CAPÍTULO IV

<b><u>Tabela IV.1:</u></b> Níveis de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240, Sr-90, granulometria e carbonato nos sedimentos marinhos coletados no litoral sul brasileiro.....	106
<b><u>Tabela IV.2:</u></b> Níveis dos radionuclídeos nos sedimentos marinhos, em Bq.kg <sup>-1</sup> , em comparação com outras regiões do mundo.....	107
<b><u>Tabela IV.3:</u></b> Coeficientes de correlação ( <i>r</i> de Pearson) para os dados granulométricos e de carbonato entre as amostras de sedimento marinho.....	111
<b><u>Tabela IV.4:</u></b> Resultados da razão entre os radionuclídeos nas amostras de sedimento.....	117
<b><u>Tabela IV.5:</u></b> Níveis de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 em amostras de água do mar (ano da coleta: 1997).....	124
<b><u>Tabela IV.6:</u></b> Níveis dos radionuclídeos na água do mar, em Bq.m <sup>-3</sup> , em comparação com outras regiões do mundo.....	127
<b><u>Tabela IV.7:</u></b> Inventário de radionuclídeos artificiais no sedimento do litoral sul brasileiro.....	128

**Tabela IV.8:** Valores de LID e CMD obtidos para os radionuclídeos Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de sedimento marinho e água do mar .....132

# SUMÁRIO DE FIGURAS

## CAPÍTULO I

<b>Figura I.1:</b> Contribuição das usinas nucleares na geração de eletricidade, no período de 1980 a 1997 (WEDKIND, 1997).....	3
<b>Figura I.2:</b> Contribuição da energia nuclear para geração de eletricidade no ano de 1997 (WEDKIND, 1997).....	4
<b>Figura I.3:</b> Contribuição da energia nuclear e hidroelétrica na diminuição da liberação de CO <sub>2</sub> para atmosfera (WEDKIND, 1997).....	4
<b>Figura I.4:</b> Distribuição e circulação do fallout entre os hemisférios (KATHREN, 1984).....	9
<b>Figura I.5:</b> Principais regiões de deposição de rejeitos de baixa atividade (CALMET & SJOEBLOM, 1992).....	21
<b>Figura I.6:</b> Inventário do combustível nuclear em um reator PWR de 1000 MWe de potência (SALVADORES, 1995).....	23
<b>Figura I.7:</b> Localização dos acidentes no mar que envolveram materiais radioativos liberados por submarinos, naves espaciais, aviões ou foguetes e navios de carga (CALMET & SJOEBLOM, 1992).....	26

## CAPÍTULO II

<b>Figura II.1:</b> Curva de rendimento de fissão para o U-235.....	33
<b>Figura II.2:</b> Esquema de decaimento do Cs-137.....	34
<b>Figura II.3:</b> Processo básico de funcionamento de um detetor de cintilação (KRANE, 1988)....	36
<b>Figura II.4:</b> Diagrama esquemático da junção <i>p-n</i> de um detetor semiconductor (FRIEDLANDER e col., 1981).....	38
<b>Figura II.5:</b> Representação esquemática das reações de troca com as argilas montmorilonita e illita (EDGINTON & NELSON, 1984).....	41
<b>Figura II.6:</b> Esquema de decaimento do Sr-90.....	42
<b>Figura II.7:</b> Equilíbrio secular teórico para um par genético semelhante ao <sup>90</sup> Sr- <sup>90</sup> Y (KAPLAN, 1962).....	43
<b>Figura II.8:</b> Espectro contínuo para o decaimento beta (HARVEY, 1969).....	44
<b>Figura II.9:</b> A geometria de um contador proporcional cilíndrico. A radiação cria muitos pares de elétrons-íons, estes elétrons alcançam o fio (ânodo) e são rapidamente acelerados, criando ionizações secundárias (KRANE, 1988).....	45
<b>Figura II.10:</b> Variação da altura do pulso com a voltagem aplicada em um detetor (MAFRA, 1973; SKOOG e col., 1998).....	46
<b>Figura II.11:</b> Esquema simplificado do decaimento do Pu-239 (NITSCHKE e col., 1992).....	50
<b>Figura II.12:</b> Esquema simplificado do decaimento do Pu-240 (NITSCHKE e col., 1992).....	50
<b>Figura II.13:</b> Poço de potencial para partícula alfa (HARVEY, 1969).....	52
<b>Figura II.14:</b> Concentração do plutônio livre em função do pH (CHOPPIN e col., 1997).....	54

<b>Figura II.15:</b> Interações entre os complexos de plutônio e o meio marinho (DONALD & NELSON, 1984).....	58
--	----

### CAPÍTULO III

<b>Figura III.1:</b> Contagens de Cs-137 referentes à radiação de fundo (BG) em função do tempo .	80
<b>Figura III.2:</b> Contagens de Cs-137 no material de referência IAEA-307 em função do tempo..	81
<b>Figura III.3:</b> Contagens de Cs-137 no material de referência Soil-6 em função do tempo .....	82
<b>Figura III.4:</b> Contagens de Cs-137 no material de referência IAEA-352 em função do tempo..	82
<b>Figura III.5:</b> Contagens de Cs-137 no material de referência IAEA/SD-N-2 em função do tempo .....	83
<b>Figura III.6:</b> Gráfico de normalização do valor obtido pelo valor certificado .....	84
<b>Figura III.7:</b> Normalização do valor obtido para o Pu-239+240 nos materiais de referência.....	90
<b>Figura III.8:</b> Gráfico ajustado da interferência do Pu-238 na região do Pu-239+240 .....	93

### CAPÍTULO IV

<b>Figura IV.1:</b> Pontos de coleta das amostras de água do mar e sedimento marinho .....	104
<b>Figura IV.2:</b> Esquema de determinação de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em amostra de sedimento marinho .....	105
<b>Figura IV.3:</b> Distribuição de frequência da concentração dos radionuclídeos no sedimento marinho: (a) Cs-137, (b) Pu-238, (c) Pu-239+240 e (d) Sr-90 .....	109
<b>Figura IV.4:</b> Variação dos níveis de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em função da profundidade de coleta e dos teores de: areia (a), silte (b), argila (c) e carbonato (d) .....	110
<b>Figura IV.5:</b> Análise de agrupamento entre as características mineralógicas e químicas.....	112
<b>Figura IV.6:</b> Resultados da correlação entre os radionuclídeos e as amostras de sedimento (n = 12; profundidade: 10 a 60 m).....	113
<b>Figura IV.7:</b> Resultados da correlação entre os radionuclídeos e as amostras de sedimento (n = 13; profundidade: 60 a 150 m).....	114
<b>Figura IV.8:</b> Resultados da correlação entre os radionuclídeos e as amostras de sedimento (n = 15; profundidade: abaixo dos 150 m).....	116
<b>Figura IV.9:</b> <i>Box plot</i> dos resultados da razão entre os níveis de radionuclídeos nas amostras de sedimento marinho .....	118
<b>Figura IV.10:</b> Dendograma da razão entre Pu-238/Cs-137 .....	119
<b>Figura IV.11:</b> Dendograma da razão entre Pu-239+240/Cs-137 .....	120
<b>Figura IV.12:</b> Dendograma da razão entre Pu-239+240/Sr-90.....	120
<b>Figura IV.13:</b> Dendograma da razão entre Cs-137/Sr-90.....	121
<b>Figura IV.14:</b> Dendograma do teor de carbonato das amostras referentes ao Cs-137/Sr-90 .....	122
<b>Figura IV.15:</b> Gráfico ajustado da razão entre Pu-238/Pu-239+240.....	123
<b>Figura IV.16:</b> Dendograma da razão entre Pu-238/Pu-239+240 .....	124

**Figura IV.17:** Esquema de determinação simultânea de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em água do mar ..... 125

**Figura IV.18:** Histórico dos níveis de Cs-137, Pu-239+240 e Sr-90 nos sedimentos marinhos da costa sul brasileira ..... 130

*Dos céus descendo  
Meu Deus eu vejo  
De pára-quadras?  
Uma coisa branca  
Como uma fôrma  
De estatuária  
Talvez a fôrma  
Do homem primitivo  
A costela branca!  
Talvez um seio  
Despregado à lua  
Talvez o anjo  
Tutelar cadente  
Talvez a Vênus*

*Nua, de clâmide  
Talvez a inversa  
Branca pirâmide  
Do pensamento  
Talvez o troço  
De uma coluna  
Da eternidade  
Apaixonado  
Não sei se indago  
Dizem-me todos  
É A BOMBA ATÔMICA.*

*Vem-me uma angústia.*

...  
*Vinicius de Moraes  
("A Bomba Atômica")*

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Em 16 de julho de 1945, no Novo México, cientistas e militares assistiram ao que seria a maior invenção do homem voltada para a destruição, a primeira explosão atômica. O homem, conseguira, enfim, dominar o conhecimento das forças existentes no núcleo atômico, iniciando um período que culminaria na corrida armamentista, nos testes nucleares e na Guerra Fria, colocando a sobrevivência da nossa espécie e de todo o planeta na mão de duas superpotências, Estados Unidos e Rússia (ex-URSS).

Entretanto, a descoberta da fissão nuclear não acarretou somente tragédias para a humanidade. A pesquisa na área nuclear também resultou na construção de reatores nucleares que viriam a suprir a demanda energética mundial e trouxe inúmeros avanços na área da medicina, como a radioterapia e a aplicação de radioisótopos com inúmeras finalidades, surgindo assim um novo campo para aplicação pacífica da energia nuclear.

O aumento da população mundial, o desejo universal para uma melhoria da qualidade de vida e a condição econômica conduzem a um aumento da demanda global por energia. Um dos maiores problemas é a necessidade de se estudar e reduzir as emissões de combustíveis fósseis e

isto, inevitavelmente, significa um aumento na produção de eletricidade por outras fontes energéticas. As diversas fontes de energia de um país dependem de muitos fatores, incluindo a capacidade, disponibilidade e custo do combustível, fundos e condições políticas (DAVIES & BOOTHROYD, 1995; WEDKIND, 1997).

A condição política é o principal fator limitante na opção da geração de energia por reatores nucleares. Desde o acidente de Chernobyl, ocorrido em abril de 1986, o maior da história em reatores nucleares, FLAVIN e LENSSEN (1996) fazem uma declaração intrigante e instigante no tocante a este tema em seu artigo:

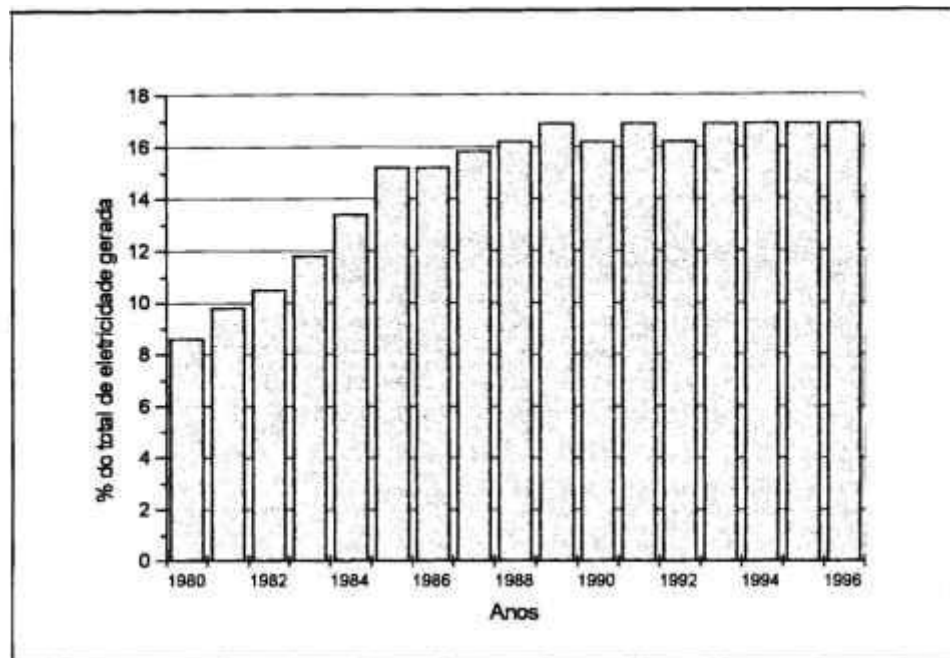
*“...este acidente foi uma terrível tragédia humana, proferindo um duro veredicto na esperança de que a energia nuclear viesse um dia a substituir os sistemas baseados na queima de combustíveis fósseis, mas uma década depois de Chernobyl está claro que a energia nuclear não está longe de ser uma opção viável para a produção de energia no século 21”.*

No ano do desastre de Chernobyl, 394 reatores, com uma capacidade de 264.000 MWe, estavam em operação ao redor do mundo. Outros 160 reatores, em construção, iriam adicionar mais 140.000 MWe de capacidade mas, hoje, há somente 434 reatores em operação, e apenas 34 deles em construção.

A energia nuclear hoje é responsável por 17% da eletricidade produzida em todo o mundo, com um total de 368.000 MWe. A Figura I.1 apresenta a contribuição das usinas nucleares no total de energia gerada no período de 1980 a 1996.

No topo dos países que utilizam esta forma de energia está os Estados Unidos, mas desde 1970, 120 de seus projetos de usinas nucleares foram cancelados. A construção de usinas nucleares na Europa também sofreu uma grande diminuição após o acidente de Chernobyl. No oeste europeu esta atividade foi encerrada com exceção da França, que possuía quatro reatores para entrar em operação em 1998. Na Ásia, países como a Coreia, Japão e China, diminuíram drasticamente o ritmo das construções. A Figura I.2 apresenta a contribuição da energia nuclear

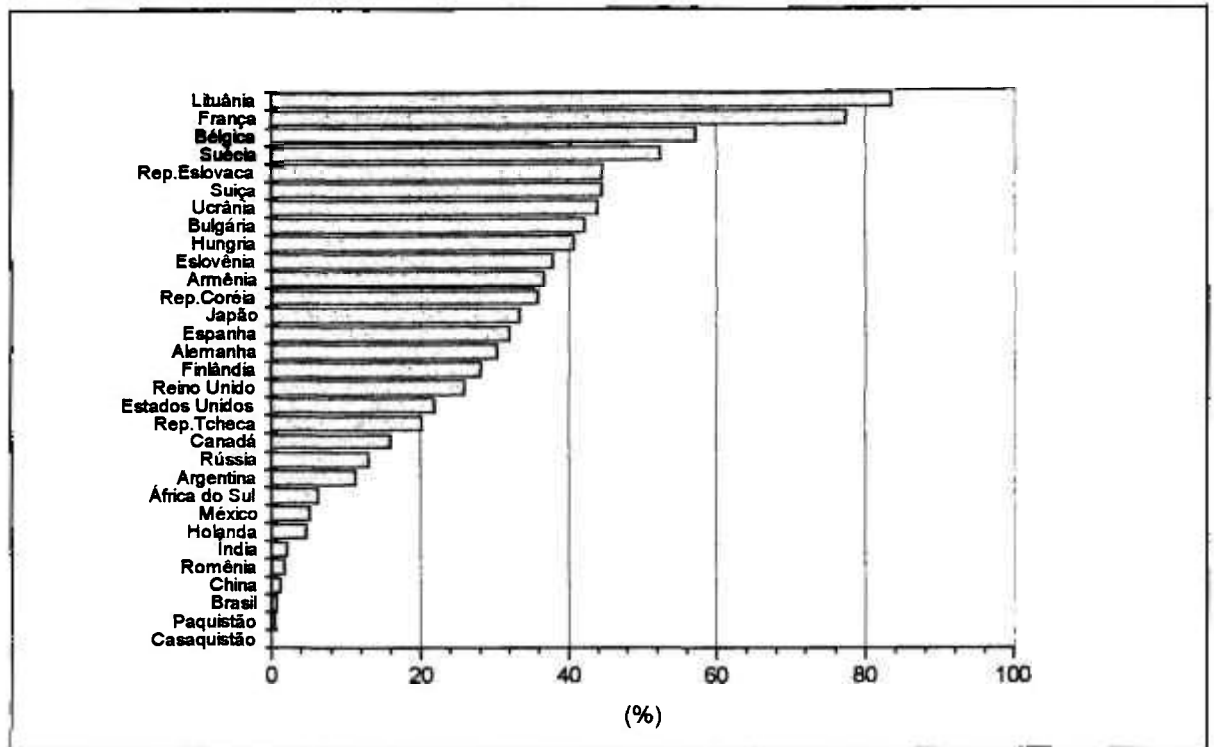
para geração de energia em alguns países do mundo até o ano de 1997 (FLAVIN & LENSSEN, 1996; WEDKIND, 1997).



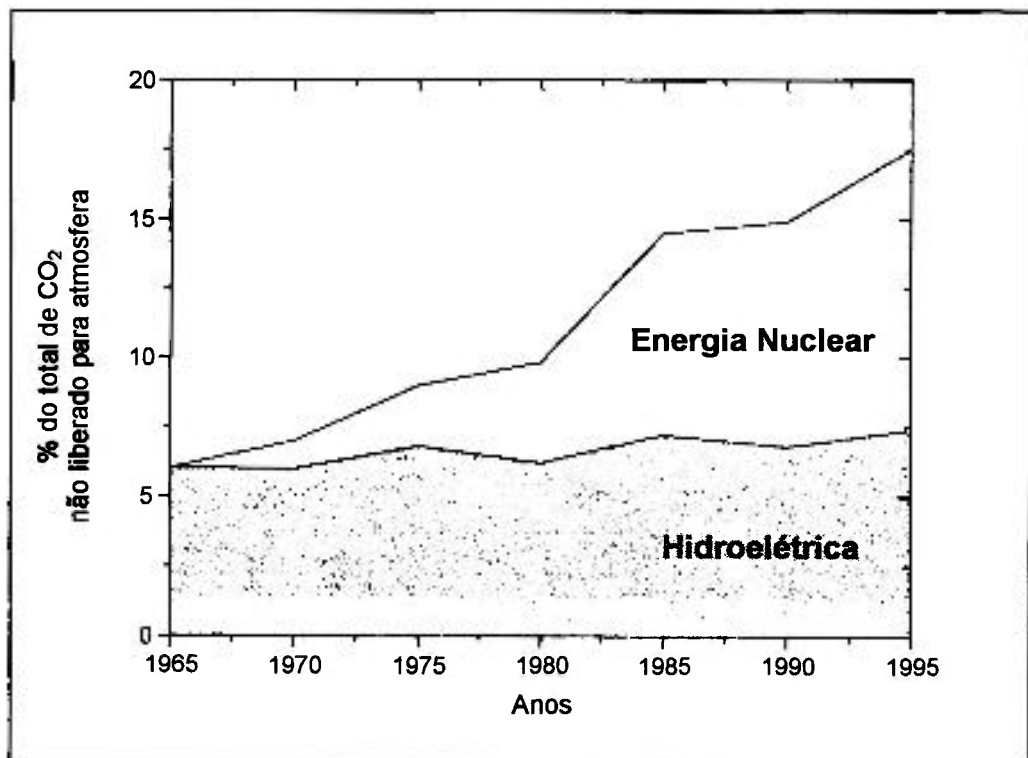
**Figura I.1:** Contribuição das usinas nucleares na geração de eletricidade, no período de 1980 a 1996 (WEDKIND, 1997).

A energia nuclear juntamente com as hidroelétricas diminuíram em muito a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada para a atmosfera, a Figura I.3 apresenta a contribuição da energia nuclear e hidroelétrica para a diminuição da liberação de CO<sub>2</sub> para a atmosfera (WEDKIND, 1997).

Entretanto, a energia nuclear apesar de diminuir a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada para a atmosfera, apresenta desvantagens que estão relacionadas principalmente a produção e disposição dos rejeitos radioativos, o que dificulta a sua utilização como fonte alternativa na produção de energia elétrica.



**Figura I.2:** Contribuição da energia nuclear para geração de eletricidade no ano de 1997 (WEDKIND, 1997).



**Figura I.3:** Contribuição da energia nuclear e hidroelétrica na diminuição da liberação de CO<sub>2</sub> para atmosfera (WEDKIND, 1997).

Dentre os diversos locais para liberação e armazenamento de rejeitos de qualquer espécie destacam-se os meios fluvial e marinho. Os mares e oceanos do mundo funcionam como grandes repositórios das mais diferentes formas de poluição, destacando-se a poluição radioativa. Existem cinco categorias de atividades humanas distintas, que foram, são e poderão ser responsáveis pela contaminação do ambiente marinho por elementos radioativos ou radionuclídeos (CALMET & SJOEBLOM, 1992):

- a explosão de armas nucleares, tanto na atmosfera como em sítios subterrâneos;
- as descargas de efluentes radioativos de baixa atividade dos reatores nucleares, usinas de reprocessamento, indústria, hospitais, centros de pesquisa e instalações de armas nucleares;
- a disposição nos fundo dos oceanos de rejeitos radioativos, provenientes principalmente de instalações nucleares e que são normalmente estocados em tambores de aço e concreto;
- acidentes nucleares, como o de Chernobyl, que causou uma deposição direta de radionuclídeos em mares locais e áreas próximas;
- os acidentes marinhos envolvendo materiais radioativos, navios ou submarinos nucleares naufragados, queda de aviões contendo material radioativo ou armas nucleares e a reentrada na atmosfera de satélites que contenham combustível nuclear.

Do ponto de vista de impacto ambiental, dentre os inúmeros radionuclídeos produzidos artificialmente e liberados para o meio ambiente, em particular o ambiente marinho, destacam-se os produtos de fissão Cs-137 e Sr-90 por suas características nucleares (alto rendimento de fissão e meia-vida longa). Devido às semelhanças químicas entre o céσιο e o potássio e estrôncio e o cálcio, tais elementos radioativos tendem a acompanhá-los nos processos biológicos, depositando-se parcialmente nos músculos e ossos, respectivamente.

O plutônio é outro elemento altamente tóxico e perigoso. O Pu-239, cuja meia-vida é de 24.000 anos, é produzido primariamente por meio da captura de nêutrons pelo U-238, o qual está

presente no combustível nuclear do reator ou em uma bomba termonuclear, juntamente com U-235. No decaimento radioativo, Pu-239 libera radiação alfa e embora esta não seja uma fonte de irradiação externa para os seres vivos, internamente é potencialmente perigosa. Nos seres humanos, o maior perigo é a incorporação pelos pulmões de partículas contendo o radionuclídeo (UNEP, 1984). Experimentos realizados em cães mostraram que estes desenvolveram câncer nos pulmões, fígado e ossos, devido à exposição ao plutônio, indicando a viabilidade de ocorrência no homem, pois, até o momento, não existem muitos casos conhecidos de câncer devido à exposição ao plutônio. Outra característica a se destacar do plutônio é a sua utilização como fonte de energia. Um grama de plutônio é equivalente a 100 g de urânio e uma tonelada de óleo, daí a importância deste elemento nos processos de reprocessamento do combustível nuclear (SINGH, 1997).

A seguir serão apresentadas as principais formas de contaminação radioativa, enfatizando os radionuclídeos de interesse: Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240, a fim de que se possa ter uma maior compreensão da contaminação radioativa dos oceanos e mares do mundo.

### **I.1 – Fenômeno de *fallout***

KATHREN (1984) explicou detalhadamente o fenômeno de *fallout*, cuja ocorrência está relacionada diretamente com as explosões nucleares realizadas na atmosfera. A explosão nuclear é um processo extremamente rápido que ocorre em alguns microsegundos, os materiais que compõem a bomba são rapidamente vaporizados, devido à pressão de bilhões de atmosferas produzida pela alta temperatura da explosão ( $10^8$  °C).

Em um artefato nuclear cuja potência é de 1 Mt, 30 milisegundos após a detonação,

forma-se uma bola de fogo que começa a crescer; esta bola possui 134 m de diâmetro, aumentando para 2200 m depois de 10 segundos. Quando a explosão ocorre próxima à superfície, a bola de fogo pode conter solo ou rocha volatilizado, formando uma nuvem que se eleva rapidamente a uma velocidade de algumas centenas de quilômetros por hora, começando então, a resfriar-se.

A altitude que a nuvem alcança é totalmente dependente da potência da explosão, podendo atingir 22,4 km em 6,3 minutos, ultrapassando o topo da troposfera, a uma altitude de 15 km, começando a dispersar-se e expandindo-se na forma de um “cogumelo”. A nuvem continua a aumentar dentro da estratosfera podendo atingir uma altitude de 40 km. A altura máxima é alcançada cerca de 10 minutos após a detonação, com o “cogumelo” dispersando-se lateralmente, percorrendo uma distância aproximada de 160 km, em menos de uma hora.

Nesta região, o ar quente se mistura ao ar frio, criando o chamado “afterwinds”, que contém material da superfície e detritos contaminados com produtos da fissão, que vão se adicionar ao *fallout*. Segundos após a detonação, a bola de fogo desenvolve uma forma toroidal com correntes de ar, que se direcionam ascendentemente e lateralmente a partir do centro do toróide. Os produtos da fissão estão em grande parte confinados no toro, que é descrito como um “círculo de fumaça”.

Um minuto após a detonação, partículas compostas de óxido de ferro, alumínio e outros materiais refratários, com diâmetro de 0,4 a 4  $\mu\text{m}$  são formadas. Os radionuclídeos refratários tendem a se incorporar nestas partículas enquanto os radionuclídeos com menor ponto de ebulição condensam dentro das partículas com diâmetro inferior a 0,4  $\mu\text{m}$ . Esta divisão em dois tipos de partículas é conhecida como fracionamento, as partículas maiores rapidamente depositam-se sobre a Terra pelo efeito da gravidade, dentro de algumas centenas de milhas do ponto de detonação, produzindo o *fallout* local. As partículas menores que contém muito dos produtos de fissão voláteis (Cs-137, Sr-90, I-131, etc) permanecem suspensas por longos

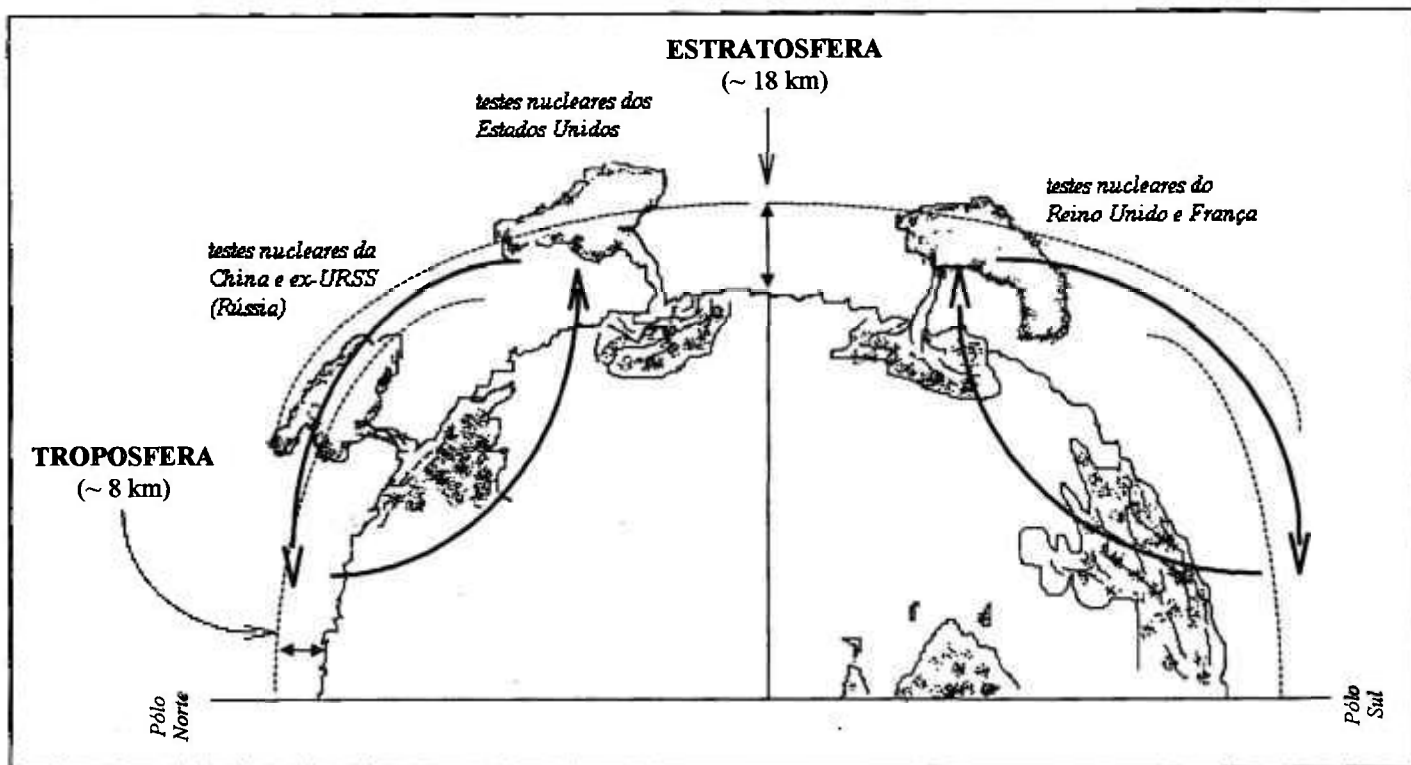
períodos e vão depositar-se muito longe, em uma grande área dentro do mesmo hemisfério, a milhares de quilômetros distante do ponto de detonação e constitui o *fallout* troposférico. Para detonações com alcance de quilotons, a maior parte da radioatividade permanece na troposfera, onde o tempo de residência é de cerca de 3 semanas e praticamente todos os detritos depositam-se dentro de 2 a 3 meses.

Partículas dentro da estratosfera produzem uma maior disposição mundial de dentro do hemisfério no qual a detonação ocorre, pois há pouca mistura de ar entre os dois hemisférios (Figura I.4). Somente na estratosfera, as partículas radioativas tendem a permanecer por mais tempo, geralmente por um ano. O tempo de residência é determinado por muitos fatores como o tipo de artefato nuclear, a altitude, a latitude e a época do ano no qual ocorreu a detonação.

Os movimentos de ar na estratosfera podem ser explicados de uma forma simplificada, o ar da região troposférica alcança a estratosfera na região equatorial e move-se em direção aos pólos. Na estratosfera o ar flui geralmente do sul para o norte no Hemisfério Norte e do norte para o sul no Hemisfério Sul (Figura I.4). A transferência para a troposfera ocorre nas zonas temperadas e polares atingindo um máximo no final do inverno e início da primavera, quando o ar nas altas latitudes é muito frio e denso. Isso, em conjunção com as chuvas e tempestades, ocasiona um aumento característico na atividade do *fallout* durante a primavera, conhecido como pico da primavera.

Os radionuclídeos transferidos da atmosfera para o oceano podem reagir intrinsicamente com outros elementos e formar compostos, que são transportados por processos físicos, químicos e biológicos. Naturalmente, a variedade das formas dos isótopos existentes nos oceanos implica em uma dificuldade de estudar suas transformações e distribuição, mas radionuclídeos como o Cs-137 e Sr-90 encontram-se em grande parte dissolvidos na água do mar, conseqüentemente estes são utilizados no estudo dos processos de transporte nos oceanos e ao se deslocarem na coluna d'água, possibilitam o estudo do transporte vertical em grandes profundidades

(KULLENBERG, 1982; OZMIDOV, 1990).



**Figura I.4:** Distribuição e circulação do *fallout* entre os hemisférios (KATHREN, 1984).

O *fallout* radioativo é uma das principais vias de contaminação dos oceanos por radionuclídeos que são distribuídos por todo o globo terrestre por movimentos de ar que ocorrem na atmosfera. Esta forma de contaminação ocorre devido às explosões nucleares que será, a seguir, explicada com um maior detalhamento.

## **I.2 - Explosões nucleares**

A distribuição no meio ambiente dos resíduos nucleares provenientes da detonação de bombas nucleares na atmosfera é dependente do rendimento do artefato nuclear e das condições meteorológicas. Assim, existem dois tipos importantes de artefatos, os de baixo e alto poder

nuclear.

Os artefatos com baixo poder nuclear (acima de algumas centenas de quilotons) alcançam a troposfera e formam o *fallout* troposférico, cujas partículas mais pesadas são depositadas em um ou dois dias, enquanto que as partículas mais leves são distribuídas em algumas semanas pelo globo e freqüentemente depositam-se nas regiões de mesma latitude do ponto de detonação. Entretanto, os artefatos com alta potência (mais que 1 Mt) alcançam a estratosfera, formando o *fallout* estratosférico, o qual se distribui por todo o globo. As partículas nele contidas depositam-se lentamente por um período que pode variar de meses a anos após a detonação (MATTHEWS, 1992).

A primeira explosão de um artefato nuclear ocorreu em 16 de julho de 1945, no deserto de Alamogordo, no Novo México (Estados Unidos). Este era o primeiro dos três artefatos construídos e que posteriormente viriam a cair sobre Hiroshima e Nagasaki. A bomba que caiu sobre Nagasaki, em 9 de agosto de 1945, continha de 10 a 15 kg de plutônio, desses somente 1,2 kg de Pu-239 foi fissionado, com uma energia liberada da ordem de 20 mil toneladas de TNT. O restante foi distribuído para o ambiente local e o globo terrestre, constituindo-se de 95,5% de Pu-239 e o restante Pu-240 (KUDO e col., 1995).

No total, 5 bombas atômicas explodiram entre 1945 e 1946. Destas, duas eram de urânio, a de Alamogordo e Hiroshima, com uma pequena quantidade de plutônio liberada. Além da bomba lançada sobre Nagasaki outros dois experimentos realizados no Pacífico continham artefatos com plutônio, o teste ABLE e o teste BAKER e, explodiram na superfície e embaixo d'água, respectivamente. A bomba lançada sobre Nagasaki foi detonada a aproximadamente 500 m do solo, causando uma contaminação radioativa e uma distribuição do *fallout* muito maior do que as outras que foram detonadas a poucos metros (KUDO e col., 1945).

Em 29 de agosto de 1949 ocorreu a primeira explosão de um artefato nuclear pela ex-URSS, iniciando uma séria de testes na região de Semipalatinsk, no Casaquistão. Outros testes

ocorreram, como a primeira bomba de hidrogênio, em 12 de agosto de 1953. No período de 1949 a 1962, 124 explosões foram realizadas (8 explosões em grande altitude, 91 explosões atmosféricas e 25 explosões subterrâneas), com um total de 6,4 Mt. A região de Semipalatinsk foi o principal sítio de explosões nucleares atmosféricas. Estas explosões resultaram em uma contaminação radioativa do território, assim como uma exposição da população local (AARKROG, 1995).

O final dos anos 50 foi marcado com o início dos testes nucleares pelas grandes potências, cuja divisão pode ser feita em três grandes períodos. Entre 1945 e 1960, os Estados Unidos, a ex-URSS, o Reino Unido e a França realizaram cerca de 232 explosões, sendo a maior parte de dispositivos nucleares de baixa e média potência. Porém, também foram feitos testes com alguns dispositivos termonucleares (fusão nuclear), nos testes MIKE e BRAVO no atol de Bikini. No período de 1961 a dezembro de 1962, após uma moratória decretada pelos Estados Unidos e ex-URSS, estes dois países realizaram uma intensa quantidade de testes em um total de 127 explosões, incluindo testes com artefatos de alta potência que superaram os testes realizados anteriormente. Também neste período, a França fez sua primeira explosão nuclear com um artefato de baixa potência. Entre 1964 e 1980, 63 testes com artefatos de baixa potência foram feitos pela China e França. Além disso, numerosos testes subterrâneos foram efetuados, introduzindo pouco ou nenhum material radioativo na atmosfera (UNEP, 1984; MATTHEWS, 1989).

Todos os testes realizados pelos Estados Unidos, ex-URSS e China foram no Hemisfério Norte, mas uma considerável atenção deve ser dada ao Hemisfério Sul. Doze testes com artefatos de baixa potência foram realizados na Austrália, pelo Reino Unido, entre 1952 e 1957; 41 testes com artefatos de baixo e médio poder nuclear foram feitos pela França, entre 1966 e 1974, no atol de Mururoa. Uma menção especial deve ser feita para as nove explosões britânicas e dezesseis americanas realizadas em 1962, a maior parte de artefatos de potência média. Os testes

americanos foram feitos nas Ilhas Christmas, que ficam situadas a 2°N no meio do Oceano Pacífico. As nuvens destes testes carregaram material radioativo para o Hemisfério Sul (UNEP, 1984). A Tabela I.1 apresenta o número de testes realizados na atmosfera e em subterrâneos e o total de energia liberada respectivamente, no período correspondente de 1945 a 1996.

**Tabela I.1:** Estimativa do total da energia liberada em testes nucleares realizado pelas grandes potências (NORRIS & ARKIN, 1996).

País	Atmosfera		Subterrâneos		Total (Mt)
	Número de testes	Total liberado (Mt)	Número de testes	Total liberado (Mt)	
Estados Unidos	215	141	815	38	179
ex-URSS	219	247	496	38	285
Reino Unido	21	8	24	0,9	8,9
França	50	10	159	4	14
China	23	21,9	20	1,5	23,4
<b>Total Geral</b>	<b>528</b>	<b>427,9</b>	<b>1514</b>	<b>82,4</b>	<b>510,3</b>

Obs.: Não foi incluído um teste realizado pela Índia em 18 de maio de 1974.

Os testes nucleares, como o BRAVO no atol de Bikini, realizado em 1 de março de 1954 foi um dos maiores na região do Pacífico, com cerca de 15 Mt produzidos. O *fallout* do BRAVO foi o primeiro evento contaminante das ilhas Bikini e Eneu no atol de Bikini e dos atóis localizados a leste desta região (ROBISON e col., 1997).

Na ex-URSS, na região de Semipalatinsk, os testes nucleares produziram 6,6 PBq de Cs-137 e 3,5 PBq de Sr-90; 10 a 25% dos produtos radioativos foram depositados a uma distância de 100 a 300 km da explosão. Cerca de 5,5 PBq de Cs-137 e 3,0 PBq de Sr-90 foram dispersos globalmente (AARKROG, 1995).

De 1955 até a moratória dos testes nucleares em 1962, 87 explosões na atmosfera foram realizadas em Novaya Zemlya, na região ártica. A energia liberada para a atmosfera foi da ordem

de 235 Mt. As quantidades de Cs-137 e Sr-90 produzidas foram de 155 PBq e 100 PBq, respectivamente. De acordo com a UNSCEAR, a potência total dos testes atmosféricos foi de 357,5 Mt, com um rendimento de fissão de 110,9 Mt, correspondendo a 430 PBq de Sr-90 e 650 PBq de Cs-137. Estes resultados são contestados pela ex-URSS, que informa valores quatro vezes menores, mas a UNSCEAR estima que o total de Sr-90 e Cs-137 dos testes nucleares são concordantes com a deposição destes radionuclídeos medida globalmente. A UNSCEAR estima que 90% da atividade produzida nos testes nucleares soviéticos foi para a estratosfera, sendo globalmente distribuída, correspondendo a cerca de 40 PBq de Sr-90 e 60 PBq de Cs-137 (UNSCEAR, 1982 apud AARKROG, 1995).

Quanto ao Pu-239+240, no final dos anos 50 e especialmente nos anos 60, cerca de 5 toneladas (12 PBq) foram depositadas na atmosfera terrestre, das quais três quartos no Hemisfério Norte (MYASOEDOV & PAVLOTSKAYA, 1989; MADIC, 1994; TAYLOR, 1995).

O inventário do Pu-239+240 nos oceanos é de cerca de 16 PBq, dos quais um quarto está no oceano Atlântico e três quartos no oceano Pacífico. O inventário relativo aos testes nucleares é de cerca de 12 PBq. Devido ao seu comportamento não homogêneo e não conservativo, este inventário não é uniforme e a concentração deste elemento varia extremamente (AARKROG, 1988; BAXTER e col., 1995; CARLTON e col., 1996). Pu-238 também foi liberado por testes nucleares, mas em menor quantidade, cerca de 330 TBq. A partir da metade dos anos 60, com a diminuição dos testes nucleares na atmosfera, a concentração do plutônio decresceu drasticamente (CARLTON, 1996).

A estimativa da concentração dos radionuclídeos Cs-137 e Sr-90 nos oceanos, proveniente do *fallout* atmosférico, é de cerca de 637 PBq e 439 PBq, respectivamente (WHITEHEAD, 1988), para o Pu-239+240, a estimativa para o Atlântico Norte é da ordem de 2,3 PBq (AARKROG, 1988). Acredita-se que a concentração de radionuclídeos artificiais no

Hemisfério Sul seja aproximadamente a metade do Hemisfério Norte.

### **I.3 - Acidentes nucleares em reatores**

Os acidentes nucleares ocorridos no passado em reatores nucleares, usinas de reprocessamento, satélites e submarinos foram responsáveis, em menor escala, pela contaminação radioativa local de várias regiões do mundo, excetuando-se o caso de Chernobyl, que atingiu todo o Hemisfério Norte, abalando o mundo e causando grande repercussão na comunidade científica, nos governantes e na população em geral quanto à viabilidade da utilização da energia nuclear para produção de energia elétrica. Em seguida, são apresentados os principais acidentes, como ocorreram e sua contribuição para a contaminação atmosférica e conseqüentemente, para a contaminação dos oceanos nas mais diferentes regiões do mundo.

O primeiro acidente nuclear ocorreu em dezembro de 1952, em Chalk River no Canadá. A causa do acidente foi atribuída a um erro na operação do sistema de controle da água de resfriamento do reator. Um técnico abriu várias válvulas de controle que estavam fechadas, causando a contaminação de aproximadamente 3,9 milhões de litros de água com partículas radioativas. Foram necessários 14 meses para a descontaminação da área, não houve mortos neste acidente, mas uma grande exposição à radiação, pelos trabalhadores (HELGERSON, 1988).

Na região de Kyshtin, próximo a Chelyabinsk, ocorreu um acidente em 29 de setembro de 1957. Uma falha no sistema de resfriamento de um tanque de concreto de 300 m<sup>3</sup> com aproximadamente 80 toneladas de sais de nitrato-acetato e rejeitos radioativos, causou uma explosão equivalente a 100 toneladas de TNT. Como resultado do acidente 74 PBq de produtos de fissão foram liberados para a atmosfera, sendo 91% constituído de Ce-144 e Zr-95. A estimativa da liberação de Sr-90 e Cs-137 foi da ordem de 2 PBq e 26 TBq, respectivamente (NECHAEV & VASILIEV, 1996; AARKROG, 1995). A maior parte da atividade foi depositada

em uma área de 15 km<sup>2</sup>, medidas realizadas fora da ex-URSS não foram capazes de detectar traços de elementos radioativos do acidente. Entretanto, alguma atividade de Sr-90 foi depositada globalmente pelo acidente, mas foi insignificante comparada às deposições relativas aos testes nucleares. O acidente afetou uma população de 270.000 pessoas em 217 vilarejos e foram removidos aproximadamente 350.000 m<sup>3</sup> de solo contaminado (NECHAEV & VASILIEV, 1996; AARKROG, 1995; BURKART, 1996).

O acidente de Windscale, em 7 de dezembro de 1957, foi o segundo maior na história, liberando um total de 1,1 PBq de elementos radioativos para a atmosfera. O reator de Windscale, localizado ao norte de Liverpool, na Inglaterra, era um reator experimental com moderador de grafite, semelhante ao de Chernobyl. O acidente aconteceu durante uma operação de manutenção do revestimento do moderador de grafite. Uma falha na colocação dos dispositivos de temperatura dentro dos blocos de grafite causou um superaquecimento, iniciando então um incêndio nas hastes que continham o combustível nuclear. O *fallout* contaminou uma área de 518 km<sup>2</sup>, e uma nuvem radioativa se formou atravessando Londres, distante 40 km do local do acidente, aumentando em 20 vezes o background local. Na Dinamarca, a 800 km do local foi detectado um leve aumento nos níveis de radiação. Mais tarde, o governo britânico contabilizou 33 mortes por câncer relativo ao acidente em Windscale (HELGERSON, 1988).

O acidente com maior repercussão antes de Chernobyl, foi o que ocorreu nos Estados Unidos, em Three Mile Island a 28 de março de 1979. O reator utilizado era do tipo PWR (Pressurized Water Reactor), que utiliza água para refrigeração. Uma série de falhas mecânicas e erros operacionais no sistema de refrigeração levaram a um superaquecimento do reator, onde determinadas regiões chegaram a atingir a temperatura de 2.750°C, permitindo que o combustível nuclear entrasse em processo de fusão. Simultaneamente, uma reação química começou a ocorrer entre o vapor d'água e as hastes que continham o combustível, feitas de zircônio, o qual começou a reagir com o oxigênio, formando o óxido de zircônio e liberando

hidrogênio. A quantidade de hidrogênio armazenada no reator poderia levar a uma explosão que liberaria uma grande quantidade de material radioativo para atmosfera.

Os níveis de radiação não foram considerados perigosos pelo governo, apesar do pânico da população com relação ao perigo de explosão do reator. A maior parte do material radioativo liberado para a atmosfera constituía-se de gases nobres, cerca de 330 PBq de Xe-133 e aproximadamente 550 GBq de I-131. Não houve nenhuma morte ligada diretamente ao acidente (HELGERSON, 1988; PNUMA, 1990).

Em 26 de abril de 1986, na cidade de Chernobyl, localizada na Ucrânia (ex-URSS) aconteceu o maior acidente nuclear da história, resultando em uma contaminação que se espalhou por todo o Hemisfério Norte elevando os níveis de contaminação em lugares tão distantes como Hong Kong e a América do Norte. As instabilidades meteorológicas na época do acidente resultaram em uma deposição significativa de material radioativo em grandes áreas do oeste Europeu, alcançando dimensões troposféricas e regiões distantes 2000 km do acidente (POLLARD, 1994; AARKROG, 1995).

O reator utilizado em Chernobyl possuía características diferentes do de Three Mile Island. Basicamente não utilizava água como moderador e sim o grafite, conhecido como RBMK. Este tipo de reator foi abandonado pelos europeus devido às suas características e a insegurança apresentada. Assim, os soviéticos foram os únicos a possuir este reator para geração de energia em grande escala, cometendo um erro grave, acelerar o desenvolvimento nuclear em detrimento da segurança (HELGERSON, 1988).

O acidente aconteceu em um dos quatro reatores que compõem o complexo de Chernobyl. Na Unidade 4 ocorreu uma explosão quando um experimento estava sendo conduzido à noite. Algumas partes do sistema de segurança do reator foram desligados e inúmeras regras de segurança começaram a ser quebradas pelos operadores da usina. Duas explosões arrebataram o teto do prédio deixando em exposição o núcleo do reator, iniciando um

incêndio dentro e fora da Unidade 4. Grandes quantidades de partículas do combustível, contendo elementos transurânicos e produtos de fissão foram liberadas do núcleo do reator, incluindo todos os gases nobres radioativos (ROSEN, 1996). Para se ter uma dimensão do acidente, este colocou 400 vezes mais material radioativo na atmosfera que a bomba lançada sobre Hiroshima (IAEA, 1997).

A quantidade liberada de material radioativo foi de aproximadamente 3,7 EBq, as partículas do combustível nuclear foram da ordem de 2,7 EBq, todavia estes valores apresentam grandes incertezas. Durante os 10 dias após o acidente uma grande quantidade de material radioativo foi liberada para a atmosfera devido ao incêndio do reator. Dentro de uma área de 30 km, a contaminação radioativa do solo foi de cerca de 75%, proveniente principalmente de partículas do combustível com radioestrôncio associado. KONOPLEV e colaboradores (1993) reportou que dentro desta área, 80% do Sr-90 estava associado com as partículas do combustível contra somente 30 a 40% do Cs-137 (KUZNETSOV, 1996; ASKBRANT e col., 1996).

Os processos de deposição dos radionuclídeos provenientes do acidente ocorreram de duas maneiras: deposição seca (“dry deposition”) e deposição úmida (“wet deposition”). Na deposição seca, o material entra em contato com o solo, vegetação ou outra superfície qualquer, e são auxiliados por processos físicos como a sedimentação, absorção ou impactação. Este tipo de deposição ocorre com maior frequência nas proximidades do acidente, enquanto que a deposição úmida ocorre mais esporadicamente, com as partículas sendo retiradas da atmosfera pela chuva ou neve. A deposição úmida também ocorre como uma deposição “oculta”, ou seja, a vegetação é contaminada pelos ventos ou nevoeiro próximos à superfície. Grandes deposições de material radioativo, principalmente Cs-137 proveniente do acidente de Chernobyl, ocorreram em áreas afetadas pela chuva (DAWSON, 1995).

Comparado aos testes nucleares da ex-URSS, o *fallout* global de Cs-137 devido ao acidente de Chernobyl foi consideravelmente menor, mas o impacto radiológico foi maior, pois

os elementos radioativos foram depositados em uma região densamente povoada (cerca de 3,5% do combustível foi depositado nas proximidades do reator), enquanto que o *fallout* proveniente dos testes nucleares foram distribuídos pelo globo e uma grande parte depositada nos oceanos.

Quanto ao impacto na população, foram utilizados cerca de 200.000 trabalhadores no período de 1986-87 para limpeza da área contaminada. Uma zona de exclusão foi estabelecida, no início do acidente, cobrindo um área de 30 km de raio, na qual 116.000 pessoas foram removidas, esta área foi estendida e cobre atualmente 4.300 km<sup>2</sup>. Um total de 237 pessoas diretamente expostas foram internadas, destas 134 foram diagnosticadas com síndrome da radiação aguda, 28 morreram em três meses e 14 ao longo de 10 anos (OECD/NEA, 1996).

Foi construído um “sarcófago” para reter o combustível remanescente do reator e impedir a liberação de material radioativo para a atmosfera, mas ao longo do tempo esta construção deverá ser reavaliada, pois um colapso da estrutura poderá causar um novo acidente, assim como expor os trabalhadores da região a uma grande dose de radiação (BUIKOV e col., 1995; OECD/NEA, 1996).

A deposição de material radioativo no mês de maio de 1986 foi semelhante ao de 1963, no auge dos testes nucleares e 10 vezes maior que o teste nuclear realizado pela China, em outubro de 1986. A Tabela I.2 apresenta uma estimativa da quantidade de material radioativo liberado e depositado na Europa, proveniente do acidente de Chernobyl (MATSUOKA e col., 1992; NECHAEV & VASILIEV, 1996; AARKROG, 1995).

**Tabela I.2:** Quantidade de material radioativo liberado e depositado pelo acidente de Chernobyl (AARKROG, 1995).

Radionuclídeo	Total liberado (PBq)	Total depositado na Europa (PBq)
Cs-137	100	30
Cs-134	50	15
Sr-90	8	7

Ru-106	35	25
Ce-144	90	75
Ag-110m	1,5	0,5
Sb-125	3	2
Pu-239+240	0,055	0,05
Pu-238	0,025	0,02
Pu-241	5	4
Am-241	0,006	0,005
Cm-242	0,6	0,55
Cm-243+244	0,006	0,005

Obs.: Todas as atividades foram corrigidas para 26 de abril de 1986 e são valores estimados.

Os rejeitos radioativos atingiram os oceanos e mares do Hemisfério Norte, estima-se uma deposição de 1,4 PBq no Mar do Norte e 3,7 PBq na costa noroeste da Europa (PRANDLE & BEECHEY, 1991). Radiologicamente, o mar mais afetado foi o Báltico, desde quando as primeiras nuvens radioativas atravessaram o norte e causaram uma grande deposição na Escandinávia. Devido à baixa troca de água com o mar do Norte, o mar Báltico continua sendo o que possui os maiores níveis de contaminação na Europa, remanescente do acidente de Chernobyl. Em 1986, os níveis de Cs-137 na superfície deste mar variaram de alguns bequéreis até  $2400 \text{ Bq.m}^{-3}$ , ou seja, duas a três vezes maior do que qualquer outro mar europeu (POVINEC e col., 1996).

Outro mar intensamente contaminado foi o mar Negro. Em 1986, os níveis de Cs-137 alcançaram  $500 \text{ Bq.m}^{-3}$ , ou seja, trinta vezes maior que o valores obtidos no período anterior ao acidente. Os níveis de Sr-90, em 1988, variaram entre 10 e  $50 \text{ Bq.m}^{-3}$ , enquanto que os níveis de Cs-137 foram duas vezes maior.

Para o mar Egeu, as concentrações de Cs-137 e Sr-90, em 1988, foram muito menores, cerca de  $11 \text{ Bq.m}^{-3}$  e  $5 \text{ Bq.m}^{-3}$ , respectivamente. No Mediterrâneo, a principal via de contaminação foi o mar Negro, a estimativa da concentração de Cs-137 variou, em 1990, de 2,9

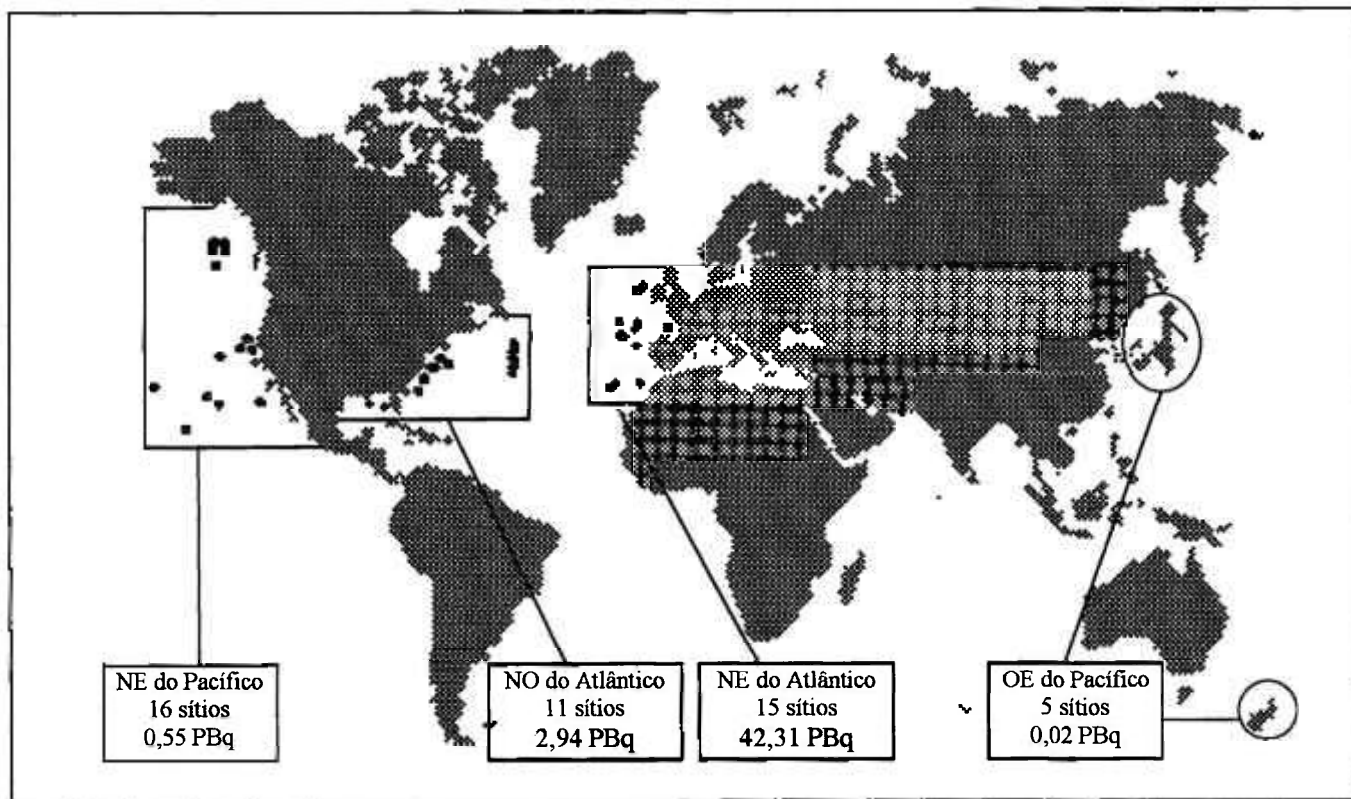
a  $9 \text{ Bq.m}^{-3}$  mostrando uma tendência de aumento para o mar Egeu, na direção oeste-leste.

O acidente de Chernobyl foi o produto de uma falta de “cultura da segurança”, o projeto do reator era pobre do ponto de vista de segurança e dos operadores, onde ambos induziram a uma situação de funcionamento extremamente perigosa. Os operadores não foram informados sobre o teste que estava sendo realizado e como estabilizar o reator em caso iminente de explosão. Ainda, eles não cumpriram com os procedimentos normais de segurança estabelecidos. A combinação destes fatores provocou um acidente nuclear de intensidade máxima, no qual, em alguns segundos, o reator estava totalmente destruído (OECD/NEA, 1996).

#### **I.4 - Deposição de rejeitos e descarga de efluentes radioativos nos oceanos e mares**

Outras importantes formas de contaminação do ambiente marinho são as operações de deposição de rejeitos radioativos (“dumping”) e as descargas de efluentes provenientes de reatores nucleares e usinas de reprocessamento.

Diferentes tipos de rejeitos nucleares foram despejados no mar. Uma grande quantidade com baixa atividade está depositada em 50 regiões do Atlântico Norte e Oceano Pacífico. A primeira operação de deposição foi realizada em 1946, no nordeste do oceano Pacífico, a 80 km da costa da Califórnia, e a última operação oficialmente conhecida ocorreu em 1982, no oceano Atlântico, em uma região a 550 km da costa europeia. A Figura I.5 apresenta as principais regiões de deposição de rejeitos de baixa atividade no mundo (CALMET & SJOEBLOM, 1992).



**Figura I.5:** Principais regiões de deposição de rejeitos de baixa atividade (CALMET & SJOEBLOM, 1992).

A London Dumping Convention estabeleceu entre seus países membros e a Agência Internacional de Energia Atômica os limites de liberação e deposição de rejeitos radioativos no mar. Desde 1975, está proibida a deposição de rejeitos de alta atividade, sendo que os rejeitos de baixa atividade necessitam de uma permissão especial, dependendo do material a ser depositado, a localização, o tempo e o método de deposição.

Em 1983, durante o 7º Consultative Meeting of the Contractive Parties to the London Dumping Convention, alguns países membros expressaram sua preocupação quanto à deposição de rejeitos radioativos de baixa atividade no mar, principalmente por não receberem um benefício direto da energia nuclear. Assim, foi proposta uma emenda a fim de proibir toda deposição destes rejeitos no mar e uma resolução foi adotada para a suspensão de toda a

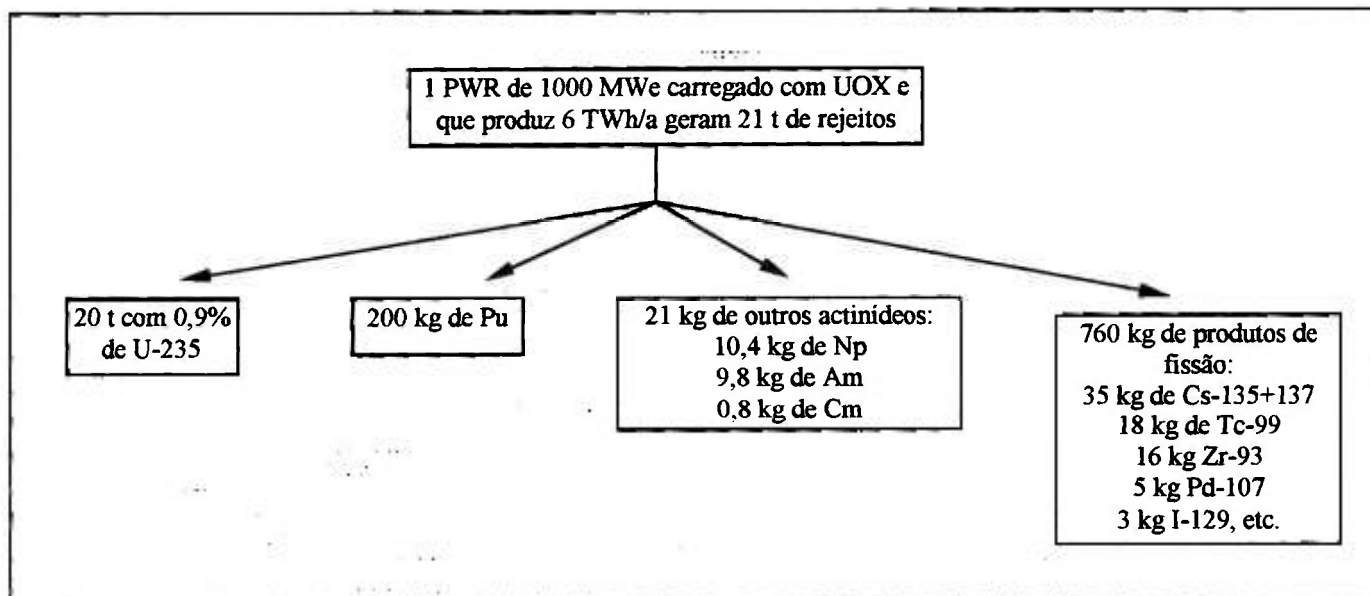
disposição de rejeitos. Os países membros finalmente concordaram em uma moratória não-obrigatória da disposição de rejeitos de baixa atividade enquanto esperavam pelas conclusões de um grupo intergovernamental de cientistas sobre os aspectos políticos, econômicos, legais e sociais da disposição destes rejeitos (CALMET & SJOEBLOM, 1992).

Durante o período de 1946 a 1982, cerca de 46 PBq de rejeitos nucleares provenientes das mais diferentes áreas (militar, medicina, indústria nuclear entre outros) foram armazenados em tambores de metal com concreto ou betume e depositados no mar; neste total, estão incluídos os rejeitos lançados diretamente durante o período de 1950 até 1960. A maior parte da atividade total, aproximadamente 98%, é representada por emissores beta e gama. Há ainda produtos de fissão como H-3, C-14, Fe-55, Co-58, Co-60, Sr-90 e Cs-137, destes o trítio corresponde a um terço da atividade total. Os rejeitos também contém baixas quantidades de nuclídeos alfa, como o amerício e plutônio, estes representando 96% dos alfa emissores presentes. A Figura I.6 apresenta um inventário dos radionuclídeos produzidos pelo combustível “queimado” de um reator PWR com potência de 1000 MWe (CALMET & SJOEBLOM, 1992; SALVADORES, 1995; BAXTER e col., 1995).

Desde 1960, a ex-URSS libera rejeitos radioativos líquidos no oceano, as atividades estão assim distribuídas: Mar de Barents, 450 TBq, Mar Branco, 3,7 PBq, Mar de Kara, 315 TBq e outros mares na região de Vladivostok, 456 TBq. Os submarinos nucleares deixaram de liberar rejeitos líquidos no mar desde 1984, mas na ex-URSS, esta prática continua. Em 1989, um submarino nuclear liberou acidentalmente 74 PBq na região de Murmansk. A composição do rejeito não foi informada, mas estima-se que a contribuição para o inventário de Cs-137 e Sr-90 na região aumentou em 1 PBq (AARKROG, 1995).

Rejeitos radioativos sólidos têm sido depositados pela ex-URSS desde 1964. Como regra, estes rejeitos são armazenados em containers de metal e lançados ao mar. Uma grande quantidade de material radioativo é armazenada ou encapsulada individualmente antes da

deposição. A quantidade total de rejeitos sólidos no Mar de Kara é da ordem de 570 TBq. O Mar de Barents recebeu 1,5 TBq e os mares da região de Vladivostok, 248 TBq. A composição dos rejeitos sólidos é desconhecida mas estima-se que, no Mar de Kara, a atividade do Cs-137 somada ao do Sr-90 não exceda a 0,5 PBq (AARKROG, 1995).



**Figura I.6:** Inventário do combustível nuclear em um reator PWR de 1000 MWe de potência (SALVADORES, 1995).

Em maio de 1993, a Rússia informou oficialmente à Agência Internacional de Energia Atômica, que durante os anos de 1959 a 1992, havia depositado rejeitos de alta e baixa atividade nos mares árticos, no nordeste do oceano Pacífico. De acordo com o relatório, a atividade total dos rejeitos era superior a 90 PBq. Foram depositados seis reatores de submarinos e um reator de um quebra-gelo, todos continham combustível “queimado” com um total de 85 PBq e dez reatores, sem combustível, contendo 3,7 PBq. A quantidade total de Cs-137 e Sr-90 foi cerca de 10 PBq. Outras operações de deposição foram realizadas pela ex-URSS no mar do Japão e confirmadas, neste mesmo ano (AARKROG, 1995; SJOEBLOM & LINSLEY, 1995; STRAND e col., 1995).

Os rejeitos sólidos e os reatores depositados no Mar de Kara estão dispostos em baías rasas (fiordes) de Novaya Zemlya. As profundidades das área de deposição variaram de 12 a 135 m e, em uma depressão na mesma região, foi colocado um reator pertencente a um submarino nuclear, a uma profundidade de 300 m. Os rejeitos líquidos de baixa atividade foram lançados no mar aberto, em Barents e em Kara (SJOEBLOM & LINSLEY, 1995; STRAND e col., 1995).

As deposições realizadas no Ártico, principalmente no Mar de Kara pela ex-URSS, não excederam a algumas centenas de metros de profundidade, o que é proibido pela London Dumping Convention. A situação desta região ainda não foi estudada com maior detalhamento; dessa forma a corrosão provocada pela água do mar nos reatores poderá liberar, a longo prazo, uma grande quantidade de produtos de fissão, causando uma contaminação sem precedentes, o que colocaria em risco todo o ambiente marinho daquela região (NECHAEV & VASILIEV, 1996).

A estimativa da concentração de Cs-137 e Sr-90 liberados no Mar de Kara pela ex-URSS e por países dos leste europeu é da ordem de 0,1 e 1,2 PBq, respectivamente. Para o plutônio, a estimativa foi de 0,1 a 0,5 PBq e, a maior contribuição, cerca de 0,08 a 0,4 PBq é devida ao Pu-241. As regiões dominantes para a deposição dos actínideos, no Ártico, foram as baías de Abrosimov e Tsivolki (BAXTER e col., 1995).

Outras operações de deposição de rejeitos radioativos foram realizadas sem uma comunicação prévia à Agência Internacional de Energia Atômica, como no caso da Rússia que despejou cerca de 14 MBq de rejeitos radioativos líquidos de baixa atividade no mar do Japão, em outubro de 1993. A maior parte era constituída de emissores beta e gama, principalmente Cs-137 (SIVINTSEV e col., 1997).

As descargas de rejeitos radioativos realizadas no oeste Europeu aumentaram de forma significativa o inventário de radionuclídeos artificiais no Atlântico Norte. As duas principais

fontes são: Sellafield, Reino Unido, que faz liberações no mar da Irlanda desde 1952; e Cap La Hague, França, que faz liberações no canal da Mancha desde 1966. A estimativa da quantidade de Pu-239+240 liberada por Sellafield até o fim de 1992 era de 592 TBq, representando 45% do inventário total para o Atlântico Norte, relacionado ao *fallout* global (KERSHAW e col., 1995). A Tabela I.3 apresenta uma estimativa da liberação anual máxima, no mar, realizadas por usinas nucleares e de reprocessamento do combustível nuclear (PNUMA, 1990).

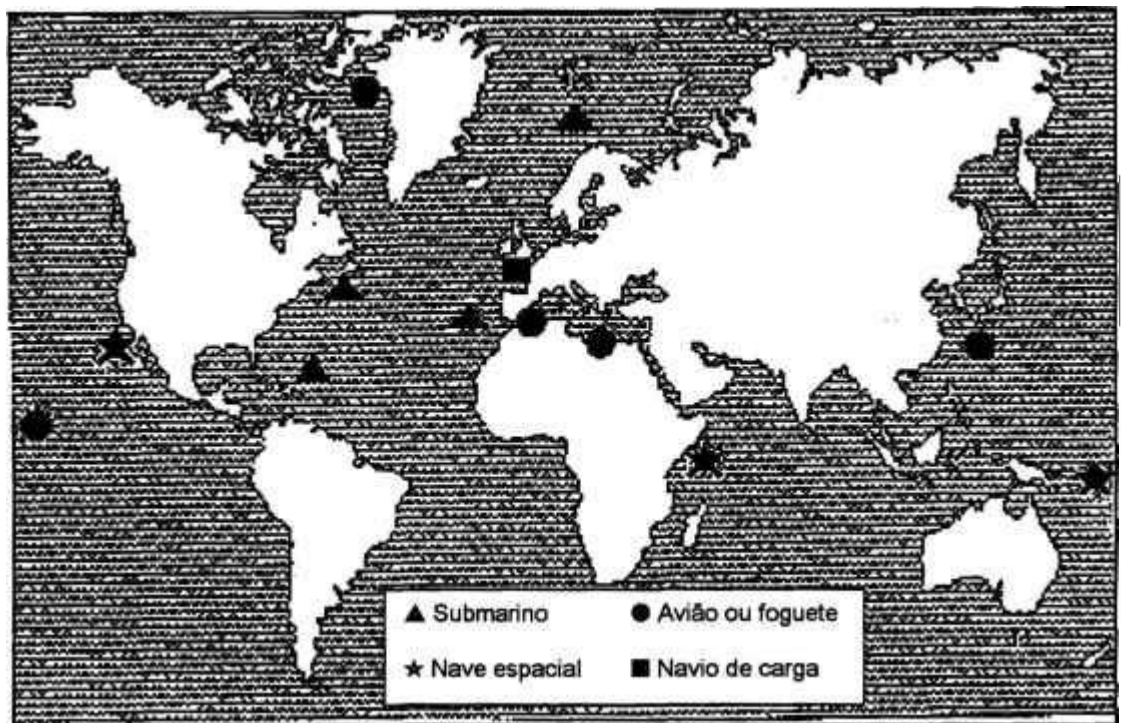
**Tabela I.3:** Estimativa da liberação anual máxima realizada por instalações nucleares (PNUMA, 1980).

Radionuclídeo	Meia-vida (a)	Liberação anual das usinas(TBq)	
		Nucleares	Reprocessamento
H-3	12	4000	2000
C-14	5700	40	4
Co-60	5,3	1	1
Sr-90	28	2	600
Ru-106	1	0,2	2000
Cs-137	30	9	5000
Pu-239+240	24000	-	50
Pu-241	14	-	2000

### **I.5 - Acidentes nucleares em geral**

Acidentes nucleares ocorridos com aviões, submarinos, navios, satélites, etc, contaminaram algumas regiões do mundo com elementos radioativos, mas em menor escala, comparados às explosões nucleares e aos acidentes com reatores. É importante notar que estes acidentes aconteceram em regiões desabitadas ou no mar, como apresentado na Figura I.7, o que

causou um impacto menor na população. Mas deve-se lembrar que, as grandes potências possuem um imenso arsenal nuclear, com aviões, satélites, navios e submarinos, que atravessam periodicamente o globo terrestre e a prevenção de qualquer tipo de acidente é extremamente necessária.



**Figura I.7:** Localização dos acidentes no mar que envolveram materiais radioativos liberados por submarino, nave espacial, aviões ou foguetes e navios de carga (CALMET & SJOEBLOM, 1992).

No oceano Atlântico existem oficialmente quatro submarinos nucleares naufragados. Desde 1963, estes encontram-se abaixo de 1500 m, o que não permite, até o momento, a recuperação dos reatores nucleares. Estes reatores estão hermeticamente fechados por uma “couraça” de aço e, foram construídos para conter a contaminação decorrente de uma operação normal ou acidental, assim é esperado uma limitação da quantidade de material radioativo a ser liberada. Outros naufrágios de submarinos foram reportados, mas não confirmados.

O número de armas nucleares envolvidas nos acidentes é desconhecido. Entretanto, os

materiais nucleares utilizados e as próprias armas nucleares foram oficialmente consideradas perdidas no mar, juntamente com os naufrágios e queda de aviões e foguetes militares. Desde então, uma única arma nuclear foi recuperada, as outras estão perdidas em regiões onde somente coordenadas aproximadas são conhecidas (CALMET & SJOEBLOM, 1992).

Muitos outros acidentes que ocorreram com submarinos, com pequena liberação de material radioativo, estão reportados no trabalho de ØLGAARD (1996). Destes, 5 submarinos, 2 americanos e três soviéticos, encontram-se ainda no fundo do mar. Nestes casos, os acidentes não ocorreram devido à falha nos reatores nucleares, pois estes foram desligados antes do naufrágio. Contudo, um longo tempo de permanência no fundo do mar pode causar corrosão dos materiais do reator, fazendo com que este atinja o estado crítico. Se o processo for lento, as consequências são limitadas, no entanto se for repentino pode resultar em uma grande liberação de energia, causando assim, um acidente nuclear com graves consequências.

O último acidente oficialmente reportado foi o do submarino “Komsomolets”, em 1989, que naufragou a uma profundidade de 1700 m na costa leste do Mar da Noruega. Este acidente foi responsável por um aumento de 5,5 PBq do inventário total para a região. A quantidade de Sr-90 e Cs-137 proveniente do naufrágio é estimada em 2,8 PBq e 3 PBq, respectivamente. Além disso, este submarino contém duas ogivas nucleares com 16 TBq de Pu-239+240 e cerca de 5 TBq de actnídeos presentes no núcleo do reator (BAXTER e col., 1995, AARKROG, 1995).

A ex-URSS também depositou 7 reatores nucleares, provenientes de submarinos, no Mar de Kara, a oeste de Novaya Zemlya. Os combustíveis dos reatores não foi retirado, assim é provável que, no futuro, a corrosão possa levar esses reatores a um estado crítico (ØLGAARD, 1996).

Outros tipos de acidentes que podem causar uma contaminação direta ou indireta do meio marinho é o que ocorre com naves espaciais. Quatro destas foram perdidas no mar, três continham geradores termoelétricos por radioisótopos (RTG) a bordo com Pu-238. Um dos

reatores vaporizou durante a re-entrada na atmosfera, no caso do SNAP-9A, em 1964, causando a contaminação por Pu-238 e pequena quantidade de Pu-239. Os outros dois caíram no mar. Destes, somente um foi recuperado sem que houvesse liberação de material radioativo para o meio ambiente. O quarto satélite, o Cosmos 954, que caiu em 1978, continha um reator com U-235. Este sofreu um dano na sua re-entrada na atmosfera, o que causou uma contaminação no Atlântico Sul (HOLM e col., 1992; CALMET & SJOEBLOM, 1992).

O último acidente com veículos espaciais que causou grande repercussão foi o da nave espacial russa Marte-96, com cerca de 200 g de plutônio a bordo, que caiu na região compreendida entre a Ilha de Páscoa e a costa chilena. Não foram realizadas investigações mais detalhadas, mas a princípio não houve contaminação radioativa, pois não foi rompida a blindagem que continha o combustível nuclear encontrando-se, até o momento, em algum local do Oceano Pacífico, o que pode acarretar problemas futuros (CAPOZOLI, 1996).

Dois acidentes com aviões B-52, nos anos de 1966 e 1968 foram notificados oficialmente, o primeiro na região de Palomares, próximo a costa mediterrânea, na Espanha, e o segundo na Thule Base Air, na Groenlândia. Ambos contaminaram o meio ambiente com plutônio e amerício provenientes das armas nucleares.

No caso de Palomares, dois aviões carregavam bombas termonucleares, um dos aviões com quatro bombas caiu, duas destas sofreram uma explosão não-nuclear, parte do combustível nuclear foi disseminado para o meio ambiente, causando uma contaminação em uma área de aproximadamente 2,3 km<sup>2</sup>. Infelizmente, há poucas informações das conseqüências ambientais deste acidente, sabe-se entretanto, que a maior parte do impacto radiológico foi em terra, mas alguns efeitos puderam ser detectados no ambiente marinho próximo (HOLM e col., 1992; GASCÓ e col., 1992; MANJÓN e col., 1995).

No acidente de Thule, a queda de um avião causou a ruptura de quatro bombas nucleares que estavam a bordo, grande parte da atividade foi removida da superfície para o mar gelado,

onde foram depositados cerca de meio quilograma de plutônio, cuja atividade total foi estimada em 1 TBq de Pu-239+240 (AARKROG e col., 1987; SMITH e col., 1993).

### **I.6 - Níveis de radioatividade artificial na costa brasileira**

São poucos os dados disponíveis dos níveis de radioatividade na costa brasileira, principalmente radioatividade artificial e a maioria desses foram obtidos por MUNITA e colaboradores (1995), CUNHA e colaboradores (1993, 1994, 1999), FIGUEIRA (1994) e FIGUEIRA e CUNHA (1995a, 1995b), que apresentam os teores de radionuclídeos artificiais em diferentes pontos da costa brasileira. Os dados relativos aos teores de radionuclídeos artificiais e valores de inventário, para o Hemisfério Sul, encontrados na literatura internacional são valores estimados a partir de dados do Hemisfério Norte, porém, não confirmados experimentalmente.

Os trabalhos realizados por CUNHA e colaboradores (1993, 1994) apresentam um levantamento dos níveis de Cs-137 na costa brasileira, em amostras de água do mar e peixes. A região de estudo compreendeu desde o litoral do Pará ( $00^{\circ}26'S$ ) até o Rio Grande do Sul ( $32^{\circ}11'S$ ), em sete pontos de coleta, contando com a colaboração do Ministério da Marinha e do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Os níveis de Cs-137 na água do mar variaram de 0,5 a 2,2 Bq.m<sup>-3</sup>, com uma precisão da ordem de 30 a 40%. Nas amostras de peixes foram encontrados de 0,01 a 0,4 Bq.kg<sup>-1</sup>, com a mesma faixa de precisão.

FIGUEIRA (1994) e FIGUEIRA e CUNHA (1995a, 1995b) levantaram dados da costa brasileira para o Sr-90. Os trabalhos enfatizam a metodologia de análise mas, também, apresentam os níveis deste radionuclídeo em amostras de água do mar do litoral de São Paulo e em alguns peixes de quatro pontos do litoral brasileiro (Belém, Recife, Itacuruçá, Paranaguá). Os

níveis encontrados na água do mar oscilaram entre 1,3 a 1,9 Bq.m<sup>-3</sup>, enquanto que na musculatura dos peixes este intervalo foi de de 19 a 75 mBq.kg<sup>-1</sup>, já nos ossos dos peixes os valores foram de 3 a 12 mBq.g<sup>-1</sup> de Ca.

Até o presente momento, não se dispõe de publicações que registrem um inventário de radionuclídeos artificiais na costa brasileira. Todavia, este levantamento é de extrema importância dentro de um contexto ambiental, salientando-se que:

- a energia nuclear, no momento, é uma das únicas fontes disponíveis para o suprimento de grande demanda de energia elétrica;
- o Brasil possui três usinas nucleares de potência (uma em funcionamento, outra prevista para entrar em operação no ano 2000 e uma terceira em construção) e quatro reatores de pesquisa (dois na cidade de São Paulo, um em Belo Horizonte e um no Rio de Janeiro);
- não existem dados de inventário de radionuclídeos artificiais na costa brasileira;
- instituições como a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) devem ter o domínio dos métodos de análise para radionuclídeos importantes do ponto de vista de impacto ambiental;
- é necessário o levantamento dos teores de radionuclídeos no litoral brasileiro afim de se levantar o background regional e assim poder detectar qualquer alteração no meio, evidenciando uma contaminação ambiental.

Considerando-se os fatores acima mencionados, os objetivos deste trabalho foram:

- adequar metodologias de análise para o Cs-137 e Pu-239+240 em amostras marinhas que tenham sensibilidade para detectar baixos níveis destes radionuclídeos;
- aplicar as metodologias estabelecidas a amostras de referência para verificação da precisão e exatidão;

- levantar os níveis de Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240 em amostras de água do mar e sedimento marinho coletados ao longo do litoral sul brasileiro, na região compreendida entre Cabo Frio, no Rio de Janeiro, e o Cabo de Santa Marta Grande, em Santa Catarina, fazendo assim um inventário da concentração destes radionuclídeos;
- caracterizar os sedimentos marinhos, do ponto de vista granulométrico e do teor de carbonato;
- estudar os teores de radionuclídeos em relação às características dos sedimentos coletados;
- fazer um inventário dos radionuclídeos Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240 para a costa sul brasileira em água do mar e sedimento marinho;
- fazer um histórico da contaminação radioativa artificial no sedimento do litoral sul brasileiro, durante o período de 1976 a 1997.

Este conjunto de resultados contribuirá para:

- a capacitação dos nossos laboratórios para a determinação de radionuclídeos, importantes do ponto de vista de impacto ambiental;
- formação de um banco de dados sobre os níveis de radionuclídeos em nosso país que possibilitará detectar a contaminação do meio ambiente em um eventual acidente.
- obter o inventário da radioatividade artificial no litoral sul brasileiro.

*A bomba atômica é triste  
Coisa mais triste não há  
Quando cai, cai sem vontade  
Vem caindo devagar  
Tão devagar vem caindo  
Que dá tempo a um passarinho  
De pousar nela e voar...  
Coitada da bomba atômica  
Que não gosta de matar!*

*Vinicius de Moraes  
("A Bomba Atômica")*

## **CAPÍTULO II**

### **CONSIDERAÇÕES GERAIS**

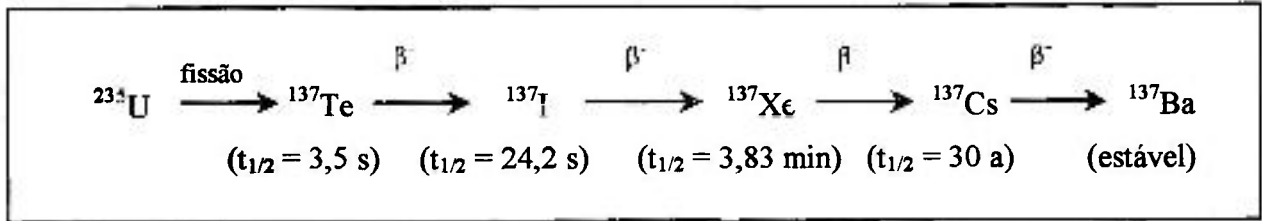
Neste capítulo são apresentadas algumas características físico-químicas dos radionuclídeos em estudo, com ênfase nas principais emissões radioativas, nas formas de detecção, no decaimento radioativo dos elementos e no comportamento químico de cada um deles no meio ambiente, principalmente no ambiente marinho. Apresenta-se também uma revisão dos diferentes métodos de análise dos radionuclídeos em água do mar e sedimento marinho.

#### **II.1 – Características químicas e nucleares dos radionuclídeos Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240**

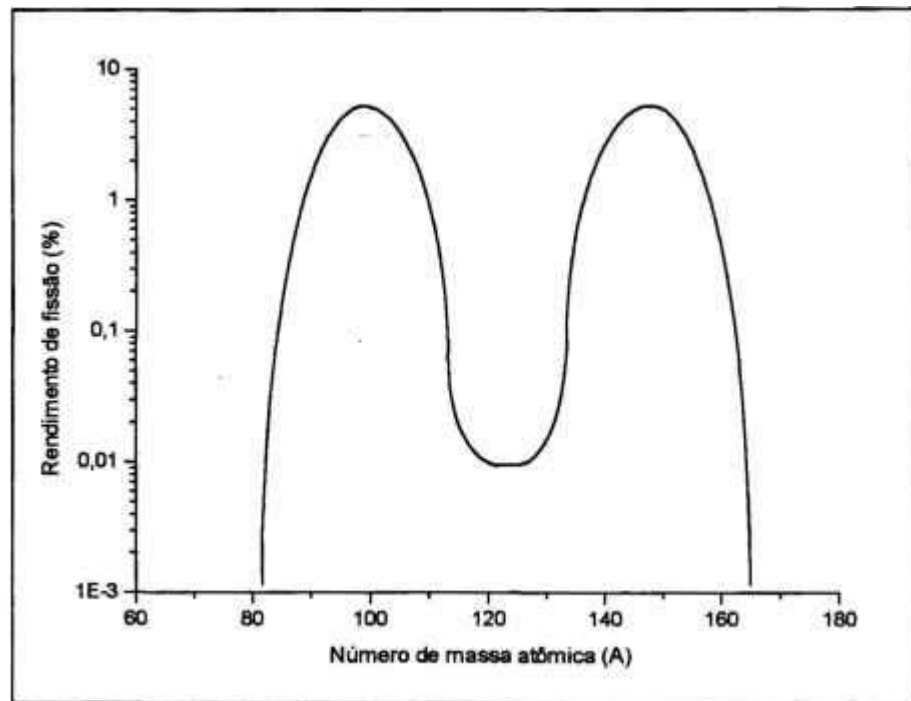
##### **II.1.1 – Radionuclídeo Cs-137**

###### **II.1.1.1 – Características nucleares**

O Cs-137 é um elemento produzido artificialmente pela fissão do U-235, segundo a reação:



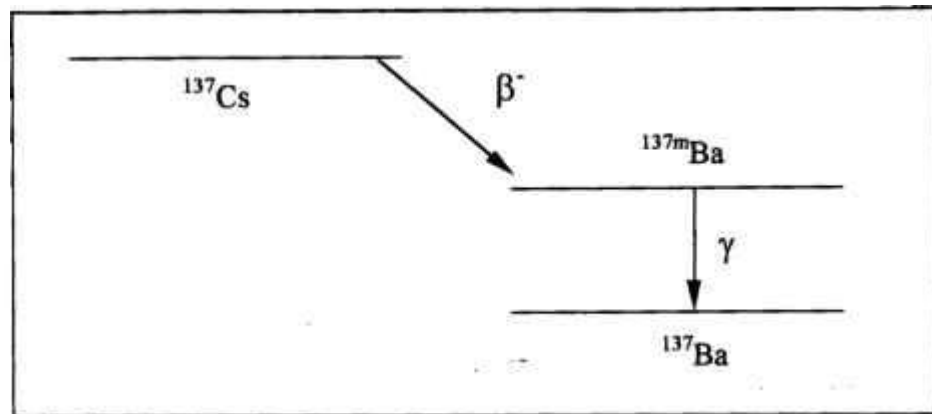
A Figura II.1 mostra a curva de fissão do U-235, sendo que o rendimento de fissão é definido como o número de átomos de um determinado produto de fissão que é formado em cada 100 fissões do U-235. A análise desta figura mostra que o Cs-137, assim como o Sr-90, estão entre os radionuclídeos produzidos em maior quantidade. Este fator associado às suas propriedades químicas e nucleares os caracterizam como produtos de fissão importantes ecologicamente.



**Figura II.1:** Curva de rendimento de fissão para o U-235.

O Cs-137 decai por emissão beta seguido de uma emissão de raios gama, com energias da ordem de 0,500 MeV e 0,661 MeV respectivamente, conforme a Figura II.2. Devido à maior facilidade na detecção dos raios gama, a determinação do Cs-137 é feita por meio de sistemas de

detecção, conhecidos como espectrômetros gama, os quais possuem uma alta resolução, possibilitando a discriminação das energias proveniente das emissões gama.



**Figura II.2:** Esquema de decaimento do Cs-137.

### **II.1.1.2 – Decaimento gama e detecção da radiação gama**

Os processos que envolvem o decaimento alfa e beta são provenientes de núcleos em um estado excitado, que decaem rapidamente para o estado fundamental por emissão de um ou mais raios gama, que são fótons de radiação eletromagnética. Os raios gama possuem uma energia no intervalo de 0,1 a 10 MeV, dependendo do núcleo excitado e comprimento de onda entre 100 e 10000 fm. Estes comprimentos de onda são muitas vezes menores que outros tipos de radiação eletromagnética conhecida, a luz visível por exemplo possui um comprimento de onda  $10^6$  vezes maior que os raios gama (KRANE, 1988).

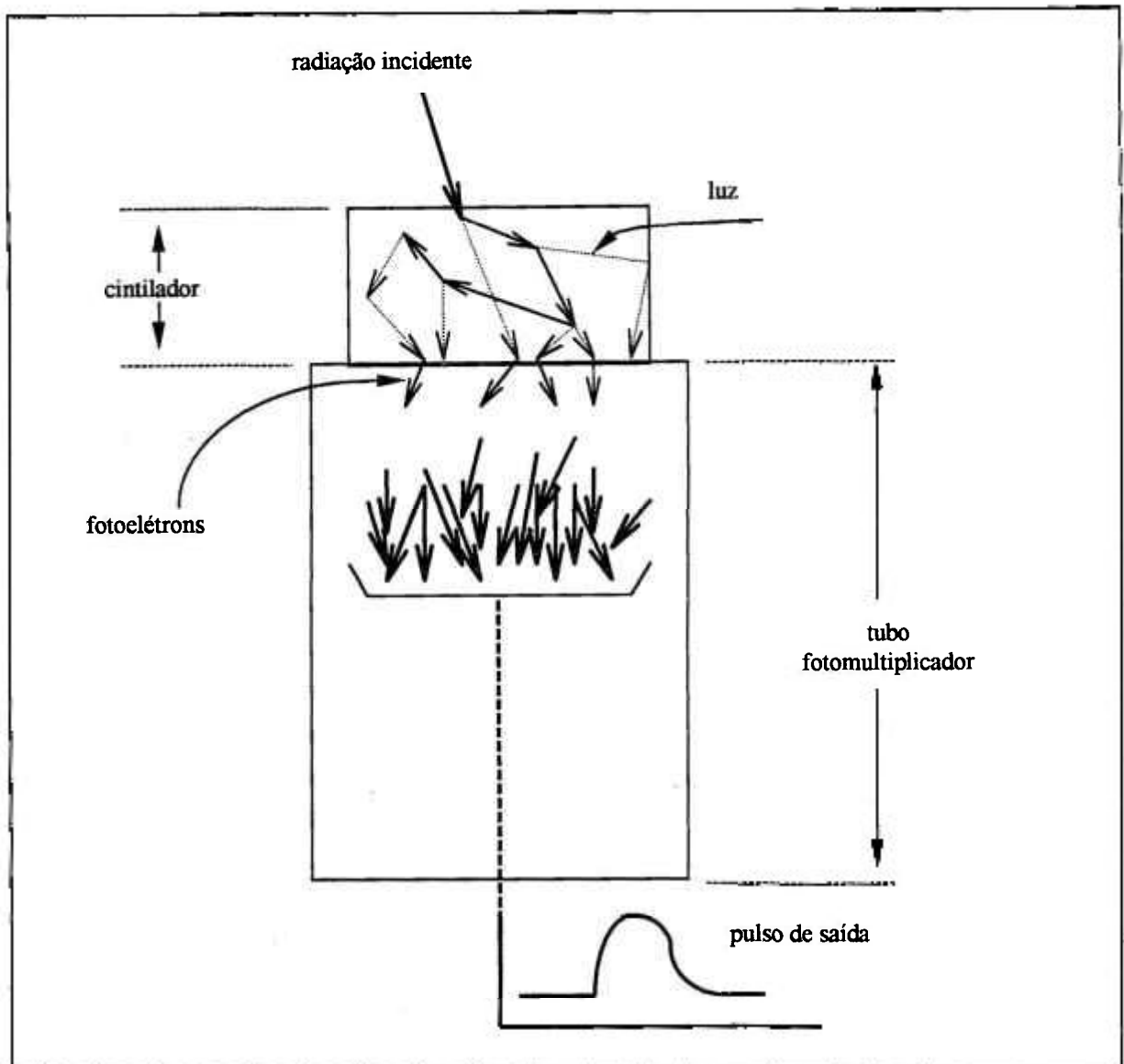
A espectrometria gama tem se tornado uma técnica padrão na espectrometria nuclear. Os fatores que contribuem para a popularidade e o uso desta técnica incluem a relativa facilidade na detecção dos raios gama, cuja absorção pelo ar é negligenciável em comparação às partículas

alfa e beta e, à precisão com que as suas energias são medidas.

Os raios gama podem ser medidos por dois tipos de detetores, os de cintilação e os semicondutores. Os detetores de cintilação dividem-se em orgânicos e inorgânicos, sendo que o primeiro funciona basicamente por fluorescência. Os detetores inorgânicos são feitos em sua maioria de haletos metálicos, o mais conhecido é o NaI(Tl). Neste tipo de detetor a radiação incidente sobre o cristal produz um fóton de luz. Com cerca de 10 fótons, é liberado um fotoelétron no fotocátodo da multiplicadora. Esses fotoelétrons são acelerados por um potencial da ordem de 100 V para o segundo dinodo que produz  $n$  elétrons secundários, esses elétrons são similarmente acelerados para um segundo dinodo e assim sucessivamente. Com 10 dinodos e com um  $n$  de cerca de 3 ou 4, o fator de multiplicação total é da ordem de  $n^{10}$  ou da ordem de  $10^5$  ou  $10^6$ . Assim um raio gama de 0,300 MeV absorvido por um cristal de NaI(Tl) pode produzir  $10^4$  fótons de luz, dando  $10^3$  fotoelétrons e um pulso de saída de cerca de  $10^8$  elétrons ou  $1,6 \cdot 10^{-11}$  C. Com uma regulagem cuidadosa das voltagens dos dinodos há uma grande proporcionalidade entre a energia absorvida no cintilador e o pulso de saída (FRIEDLANDER e col.,1981). O esquema de um detetor de cintilação é apresentado na Figura II.3.

O maior problema na utilização do detetor de NaI é a sua baixa resolução, não discriminando, em um espectro, picos de energias próximas, daí a utilização dos detetores semicondutores, de germânio e silício.

Os sólidos semicondutores, possuem quatro elétrons de valência formando quatro ligações covalentes com os átomos vizinhos. Como todos os elétrons de valência participam da ligação covalente, há uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia. Em temperatura ambiente, um pequeno número de elétrons (talvez 1 em  $10^9$ ) é excitado, migrando para a banda de condução, deixando um vazio ou "buraco". Então um elétron vizinho preenche este vazio, criando um novo "buraco", com isso tem-se o "buraco" migrando através do cristal.



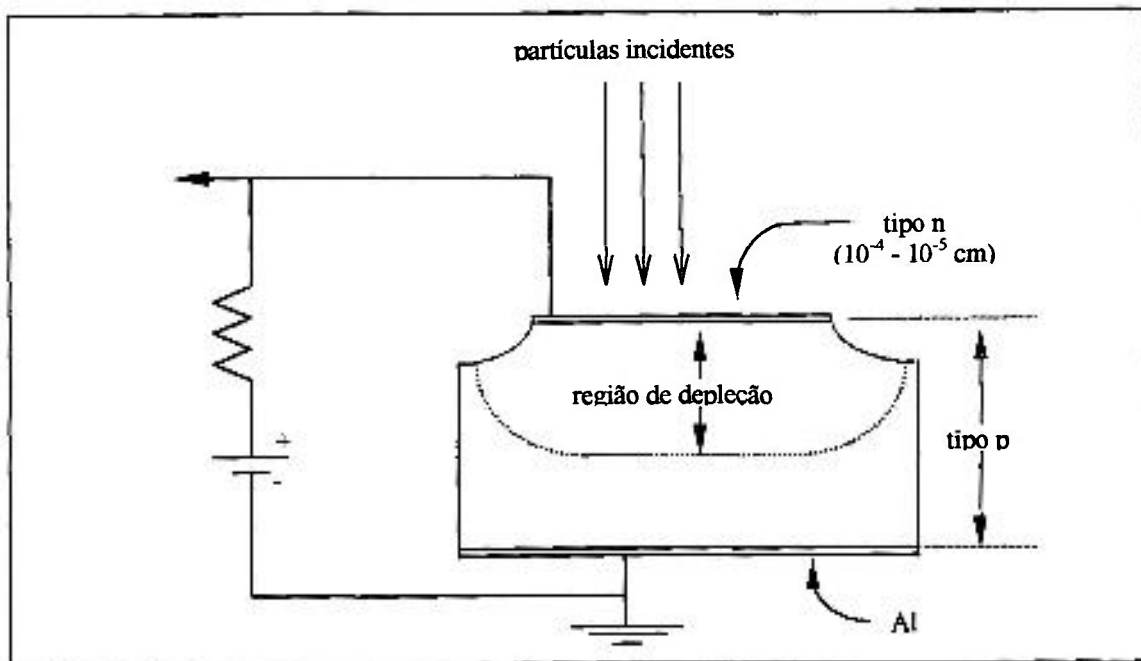
**Figura II.3:** Processo básico de funcionamento de um detector de cintilação (KRANE, 1988).

Para controlar a condução elétrica nos semicondutores, são adicionadas pequenas quantidades de material denominadas “dopantes”. No processo de dopagem, átomos de valência 3 ou 5 são introduzidos no cristal. No caso dos átomos de valência 5 (P, As e Sb), quatro dos elétrons formam ligações covalente com átomos vizinhos e o quinto elétron move-se facilmente pelo cristal, devido ao excesso de carga, este semicondutor é do tipo *n*. Contrariamente, ao adicionar-se átomos de valência 3, formar-se-ão ligações covalentes com átomos vizinhos, mas também haverá um excesso de “buracos”, este semicondutor é do tipo *p*.

Quando um semicondutor do tipo  $p$  e um do tipo  $n$  são colocados em contato, os elétrons do material do tipo  $n$  podem difundir-se através da junção no material tipo  $p$ , preenchendo os vazios na região desta junção. Esta região é neutralizada, originando a chamada região de depleção. A Figura II.4 apresenta um diagrama esquemático deste detector.

Se a radiação entra na região de depleção ela cria uma par de elétrons-buraco, o resultado é similar ao que ocorre na câmara de ionização. Elétrons fluem em uma direção, buracos em outra e o total de elétrons coletado podem formar um pulso eletrônico cuja amplitude é proporcional a energia da radiação incidente. Na prática, esses detectores são operados com grandes linhas de voltagem reversa (1000 – 3000 V), que tem como finalidade aumentar a magnitude do campo elétrico na região de depleção fazendo com que a coleta de carga seja mais eficiente, com o aumento das dimensões desta região, melhorando assim a sensibilidade do detector (KRANE, 1988).

A técnica que revolucionou a espectrometria gama foi a produção de finas camadas de germânio de alta resistividade difundindo-se íons  $\text{Li}^+$ , que é um material do tipo  $p$ . Em temperatura ambiente, o lítio possui uma alta mobilidade, criando uma grande região de depleção, assim estes detectores são mantidos em nitrogênio líquido. De outra maneira o lítio migraria pelo cristal na região de depleção e diminuiria a eficácia do detector, podendo mesmo danificá-lo. Mantendo o detector em nitrogênio líquido, pode-se reduzir a excitação térmica, reduzindo a radiação de fundo pelo ruído elétrico produzido. Atualmente detectores de germânio de alta pureza são os mais utilizados, devido às avançadas técnicas de purificação do cristal de Ge. Estes detectores devem também ser mantidos em nitrogênio líquido, mas não requerem tantos cuidados quanto à temperatura como o Ge(Li) (FRIEDLANDER e col., 1981; KRANE, 1988).



**Figura II.4:** Diagrama esquemático da junção *p-n* de um detector (FRIEDLANDER e col., 1981).

### **II.1.1.3 - Características químicas do Cs-137**

O Cs-137 é um metal alcalino solúvel em água, utilizado em alguns estudos da dinâmica oceânica e costeira devido principalmente à sua baixa reatividade, quando comparada a outros elementos, como por exemplo, os isótopos do plutônio. O comportamento químico do Cs-137 em solução é típico dos elementos estáveis do Grupo 1, ao qual pertence e pode ser comparado ao do potássio, um homólogo químico, mas no ambiente marinho o céσιο é parcialmente independente do seu homólogo, embora possuam características químicas similares (UNEP, 1992).

A mobilidade e a biodisponibilidade dos radionuclídeos são influenciadas pelas características físico-químicas do fallout e, em particular, com a fração dos radionuclídeos associados ao combustível nuclear (SALBU e col., 1994; TOMÁŠEK e col., 1995). Na água do mar, a remoção do Cs-137 da superfície é dependente dos movimentos oceânicos (advecção e

difusão) e da interação com material particulado. (YAMADA & NAGAYA, 1998). Apesar de uma pequena quantidade do Cs-137 proveniente do fallout ou de rejeitos radioativos estar presente nos sedimentos oceânicos, 90% é encontrado na coluna d'água bem próxima à superfície do sedimento e a incorporação do Cs-137 ocorre nesta interface por troca isotópica, iônica, autogênese e pelo comportamento da biota (OZMIDOV, 1986; CALMET & FERNANDEZ, 1990).

O Cs-137 é utilizado como um traçador para o céσιο estável na coluna d'água, podendo participar das reações de troca iônica com as argilas. Devido às grandes concentrações de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos nos oceanos, o céσιο é encontrado principalmente na água do mar. Entretanto, o decréscimo no tempo de residência para os elementos do Grupo 1 nos oceanos é de  $6,8 \cdot 10^6$  anos para o  $K^+$ ,  $4,5 \cdot 10^6$  anos para  $Rb^+$  e  $5,6 \cdot 10^5$  anos para  $Cs^+$ , indicando que há uma preferência maior de remoção deste elemento por material particulado presente na água do mar. Em contraste, elementos pertencentes a grupos maiores possuem uma maior tendência à hidrólise e têm, conseqüentemente, um menor tempo de residência por causa de sua interação com o material particulado (EDGINGTON & NELSON, 1984).

Os sedimentos são geralmente o repositório final para os elementos radioativos no ambiente aquático. A retenção dos radionuclídeos dissolvidos no material particulado é um importante mecanismo para reduzir a biodisponibilidade destes elementos e conseqüentemente seu acúmulo na cadeia alimentar marinha. Porém esta afirmação não é totalmente válida, uma vez que estes radionuclídeos podem ser acumulados pelos animais bentos, importantes na cadeia alimentar (HOLBY & EVANS, 1996).

O Cs-137 possui uma forte afinidade com o material particulado e a transferência deste a partir da coluna d'água para os sedimentos pode ser feita por vários mecanismos (KANSANEN e col., 1991), a saber::

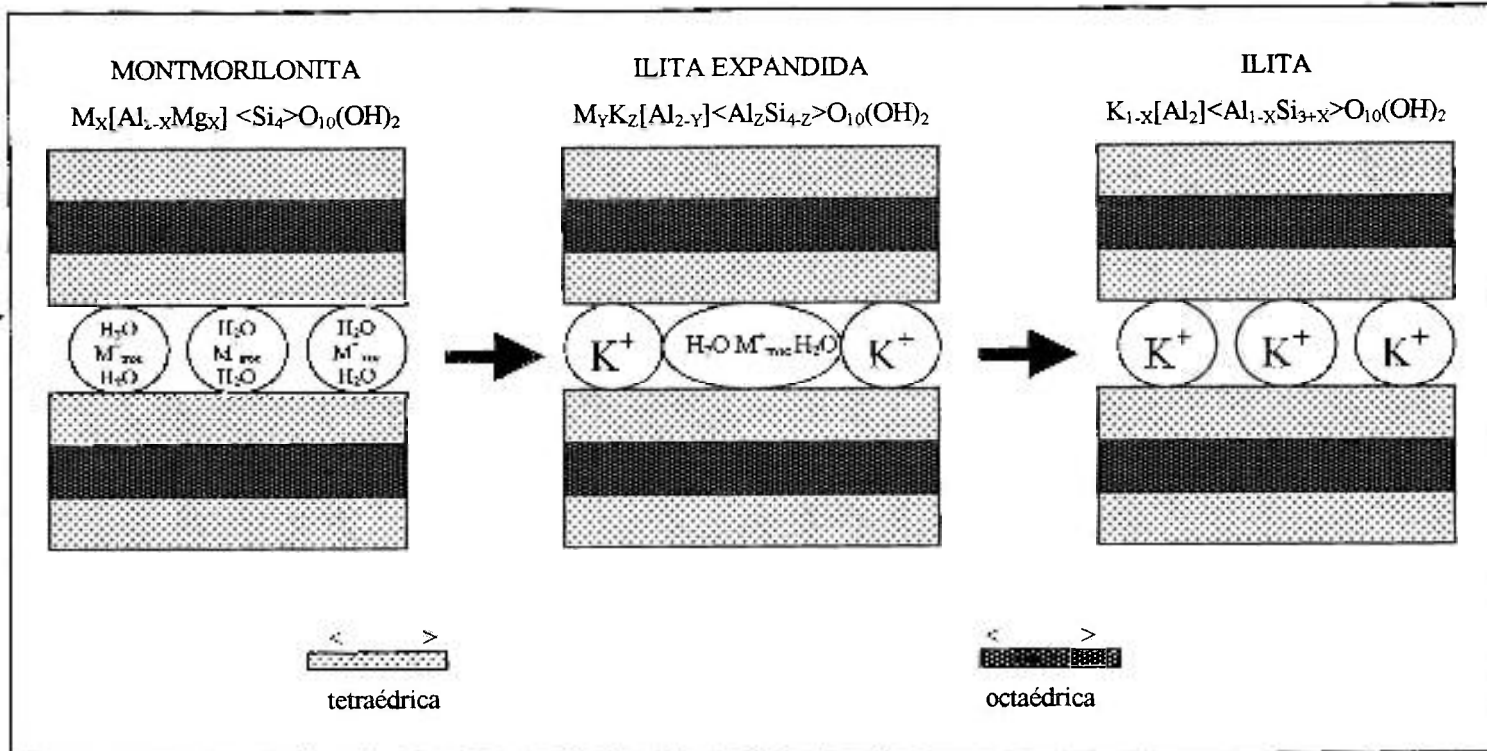
- sedimentação de partículas insolúveis provenientes do ciclo do combustível nuclear

(aerosóis);

- adsorção ou precipitação de compostos inorgânicos, como carbonatos, argilas ou oxihidróxidos;
- sedimentação com matéria húmica;
- assimilação ou absorção pela biota presente no sedimento;
- adsorção direta na superfície do sedimento.

A interação do Cs-137 com o sedimento também depende da composição da argila, pois o tipo de sorção que ocorre na illita e esmectita está relacionada às propriedades de hidratação e formas complexas dos íons (complexos de esfera interna e externa) encontrados nos minerais argilosos. O mecanismo de sorção do Cs<sup>+</sup> na illita é o da substituição lenta do íons K<sup>+</sup> existentes entre as camadas de acordo com a Figura II.5 (NELSON, 1984; JEONG, 1996).

Entretanto, em áreas costeiras, há controvérsias com relação ao comportamento do Cs-137. Alguns cientistas acreditam que este é imóvel no sedimento, outros que é altamente móvel, apresentando um transporte difuso através da água intersticial por troca iônica e pela reatividade das partículas, porém esta é relativamente menor (LIVINGSTON & BOWEN, 1979; STANNERS & ASTON, 1982; SHOLKOVISTZ e col., 1983).

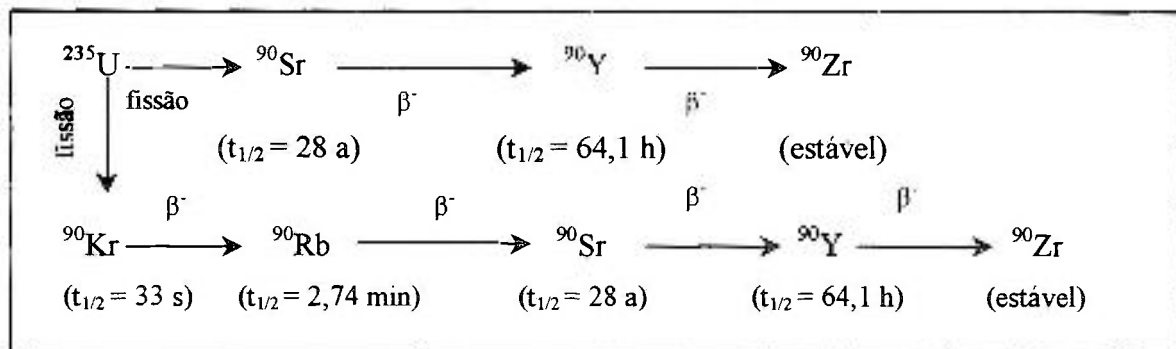


**Figura II.5:** Representação esquemática das reações de troca com as argilas montmorilonita e ilita (EDGINTON & NELSON, 1984).

## II.1.2 – Radionuclídeo Sr-90

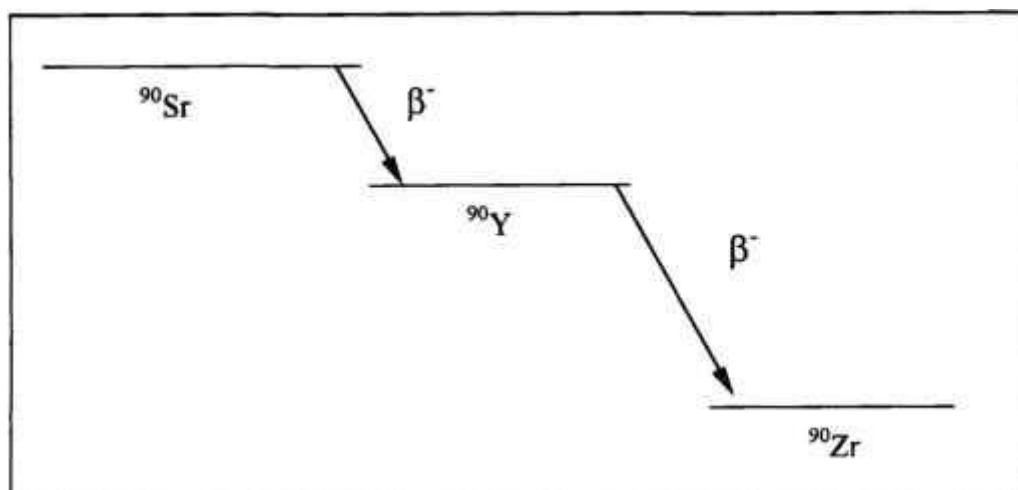
### II.1.2.1 – Características nucleares do Sr-90

O Sr-90 também é produzido pela fissão do U-235, segundo a reação:



O Sr-90 é um emissor beta puro, ou seja, não há emissão de raios gama por este radionuclídeo e a partícula beta emitida possui uma energia da ordem de 0,54 MeV. O esquema

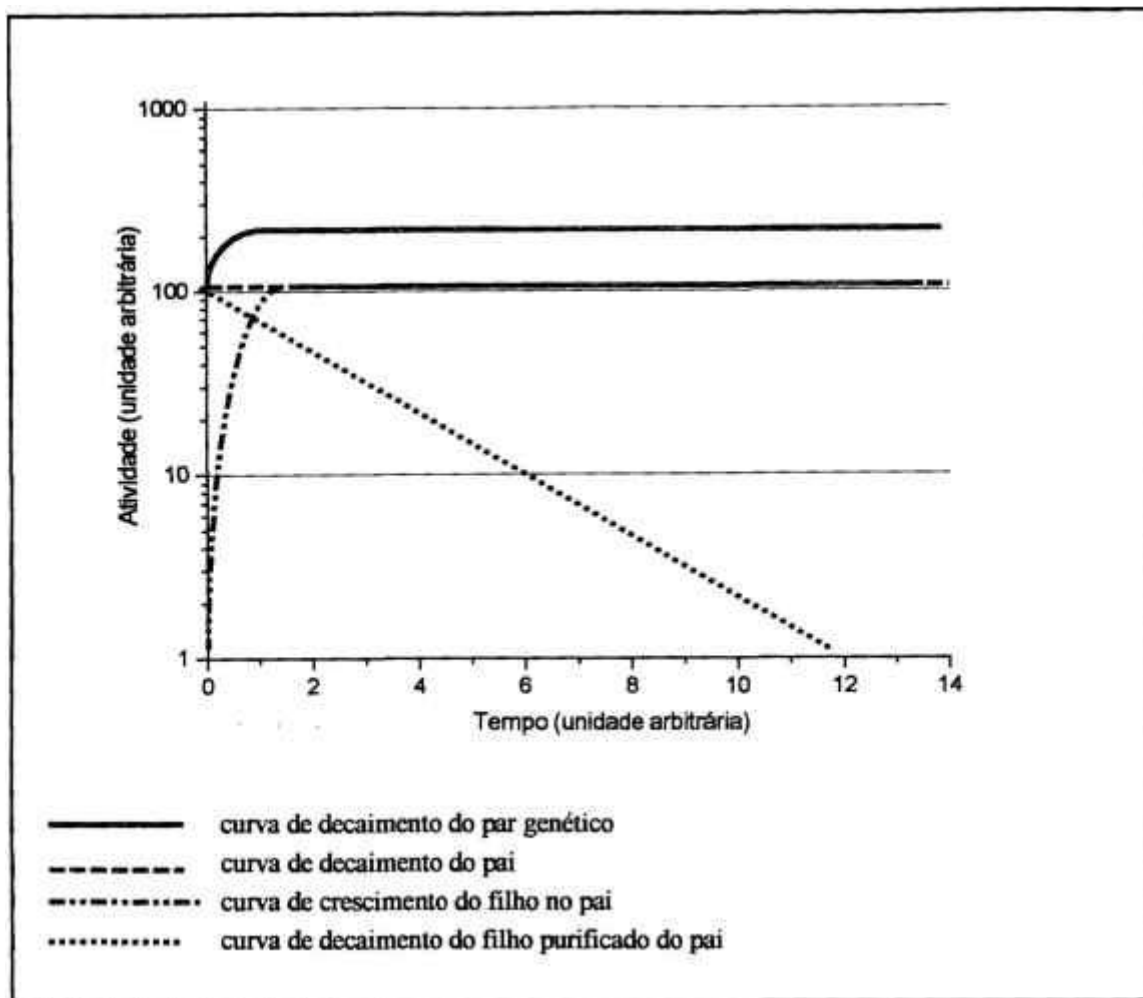
de decaimento do Sr-90 é apresentado na Figura II.6. Uma característica importante do Sr-90 é formar par genético com o Y-90, outro emissor beta puro, gerado no equilíbrio denominado equilíbrio secular (FIGUEIRA, 1994; FRIBERG, 1997).



**Figura II.6:** Esquema de decaimento do Sr-90.

A principal característica do equilíbrio secular é que o nuclídeo pai (Sr-90) possui um coeficiente de decaimento radioativo muito menor que o filho (Y-90), ou seja, o Sr-90 possui uma meia-vida muito longa de 28,5 anos em relação ao filho, Y-90, cuja meia-vida é de 64,1 h. Assim, o filho gerado pelo pai, após um determinado período, decai com a meia-vida deste, resultando no par  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . A Figura II.7 apresenta um gráfico típico do equilíbrio secular (KAPLAN, 1962; KATHREN, 1984).

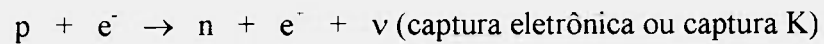
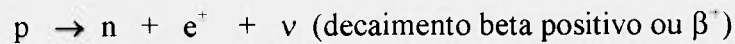
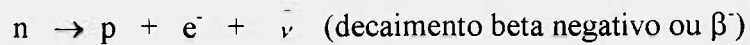
O Y-90 também decai por emissão beta, conforme apresentado na Figura II.6, a energia da partícula emitida é da ordem de 2,2 MeV, muito maior que a emitida pelo Sr-90 (0,54 MeV). Por este motivo, em diversos trabalhos, o Y-90 é utilizado para a determinação da atividade do Sr-90 na amostra.



**Figura II.7:** Equilíbrio secular teórico para um par genético semelhante ao  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  (KAPLAN, 1962).

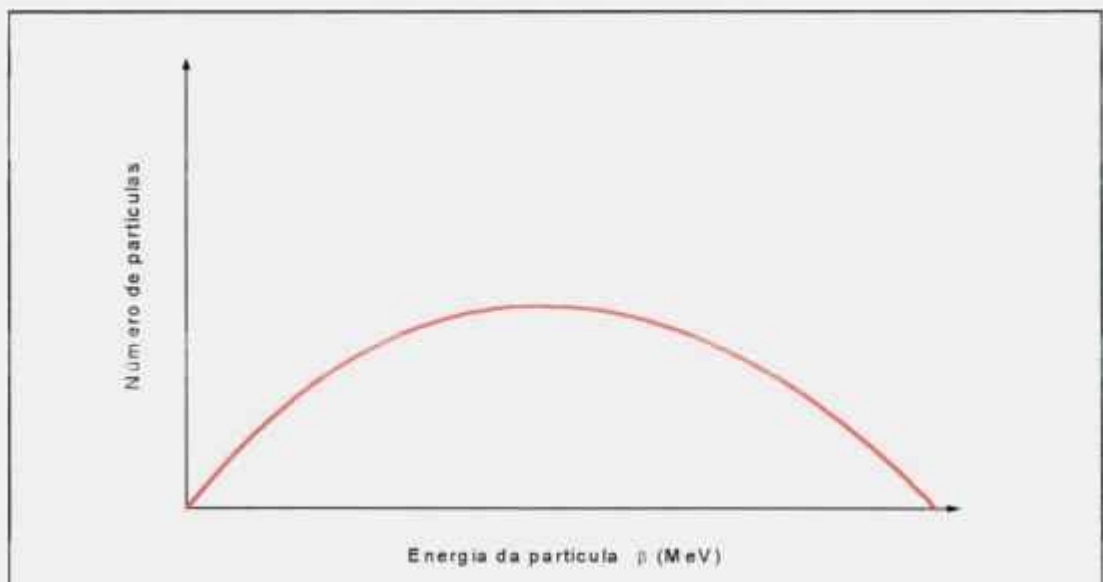
### **II.1.2.2 - Decaimento beta e detecção das partículas beta**

No decaimento beta, um núcleo com prótons ou nêutrons em excesso pode estabilizar-se com a conversão de prótons em nêutrons ou vice-versa, com isso, há o aparecimento de um elétron no núcleo que é emitido imediatamente. Os processos no qual ocorrem emissões de partículas beta são demonstrados abaixo:



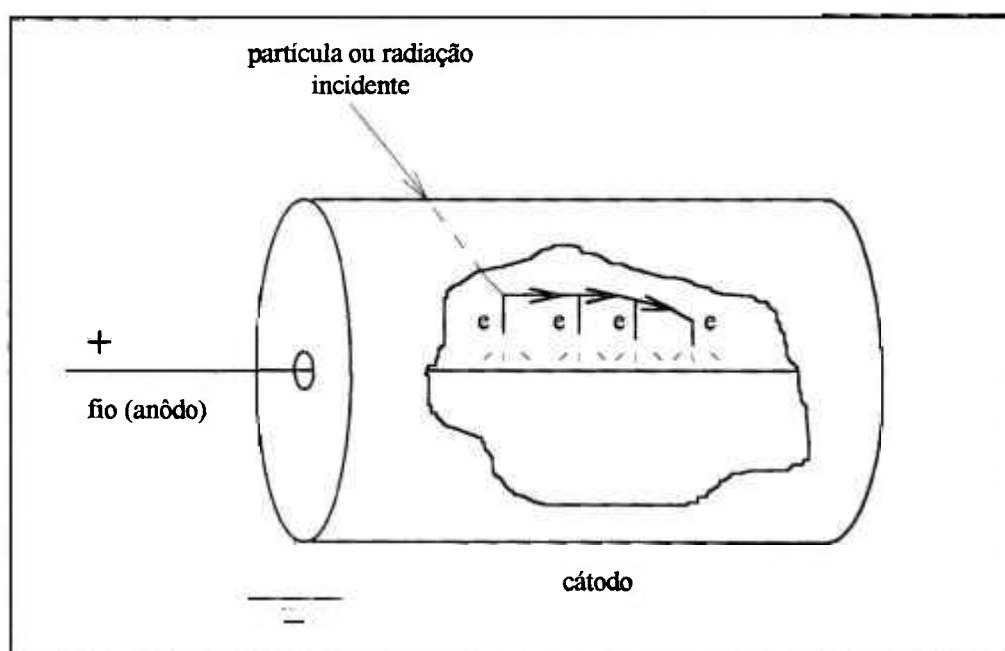
Nos processos da desintegração beta há emissão de uma outra partícula, um neutrino ( $\nu$ ) ou antineutrino ( $\bar{\nu}$ ), com isso, o espectro de energia é um espectro contínuo, ou seja, na emissão beta ocorre a emissão de duas partículas. O princípio da conservação de energia exige apenas que a soma das energia cinéticas das partículas seja igual a energia disponível. O elétron pode eventualmente carregar consigo toda a energia não deixando nada para o neutrino e vice-versa (FRIEDLANDER e col., 1981; KRANE, 1988).

Um espectro contínuo de energia é, portanto, uma consequência natural da emissão simultânea de duas partículas. Os acontecimentos mais prováveis são aqueles em que a partícula beta e o neutrino dividem entre si a energia disponível, igualmente. O espectro de energia de uma emissão beta possui a forma apresentada na Figura II.8.



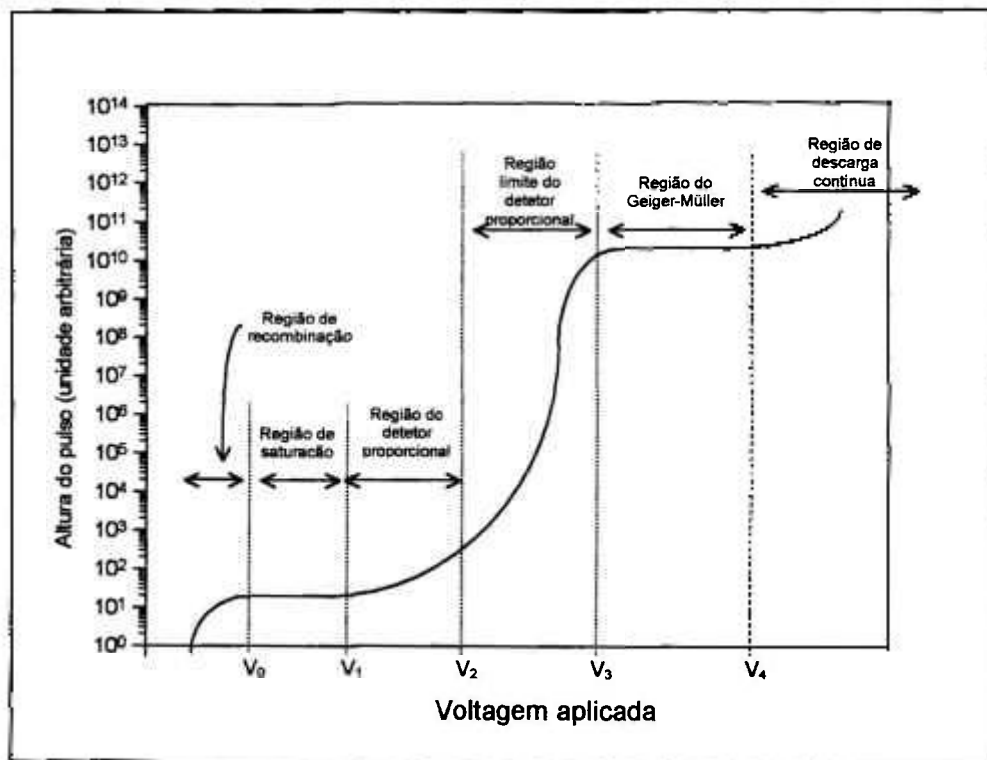
**Figura II.8:** Espectro contínuo para o decaimento beta (HARVEY, 1969).

A detecção da radiação beta é feita frequentemente por três tipos de detetores: proporcional, Geiger-Müller e de cintilação. O princípio de funcionamento de um detetor proporcional consiste na ionização de um gás que flui pelo detetor, o qual possui um eletrodo (fio) com alta tensão e o campo elétrico nas vizinhanças do fio é muito alto, assim qualquer elétron livre nesta região é acelerado rapidamente na direção deste eletrodo tipo fio. Os elétrons alcançam velocidades suficientemente altas para provocar ionizações no gás. Os elétrons secundários, produzidos desta maneira, são por sua vez acelerados e provocam outras ionizações e em pouco tempo uma verdadeira avalanche de elétrons chega ao eletrodo tipo fio produzindo um impulso elétrico muito alto. Para cada elétron primário produzido pela própria interação da radiação com o gás, existirão  $10^5$  elétrons-avalanche, mas o tamanho do impulso permanece proporcional ao número de elétrons primários e, portanto, à energia perdida pela partícula incidente. Um esquema do detetor proporcional é apresentado na Figura II.9 (HARVEY, 1969).



**Figura II.9:** A geometria de um contador proporcional cilíndrico. A radiação cria muitos pares de elétrons-íons, estes elétrons alcançam o fio (ânodo), e são rapidamente acelerados criando muitas ionizações secundárias (KRANE, 1988).

Elevando-se a tensão acima da operacional de um detector proporcional, chega-se à operação do contador Geiger-Müller. Aqui há uma avalanche de descargas, e os impulsos registrados são independentes da ionização primária, ou seja, independente do tipo e da energia da radiação. Na região de trabalho do contador Geiger-Müller, não se pode distinguir entre os diversos tipos de radiação. Um partícula ou um fóton é medido e registrado igualmente, desde que produza ionização. A curva característica de um detector proporcional e Geiger-Müller é apresentada na Figura II.10 (FRIEDLANDER c col., 1981; SKOOG c col., 1998).



**Figura II.10:** Variação da altura do pulso com a tensão aplicada em um detector (MAFRA, 1973; SKOOG e col, 1998).

### II.1.2.3 - Características químicas do Sr-90

O Sr-90 é um metal alcalino-terroso que possui características químicas semelhantes aos elementos do seu grupo. No mar é encontrado na sua forma estável, com concentração de aproximadamente  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  dependendo da salinidade da água (GRASSOFF e col., 1983; UNEP, 1992).

O estrôncio no mar está envolvido no equilíbrio com o carbonato e substitui outros metais alcalinos-terrosos na formação dos corais e carapaças de animais. Assim, há uma troca isotópica do Sr-90 com estrôncio estável; este efeito de diluição isotópica é aumentado pela presença de uma grande quantidade de cálcio no mar (aproximadamente  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ), um homólogo químico do estrôncio e um dos maiores constituintes da água do mar. Em muitos processos geoquímicos e biológicos, o cálcio é extremamente semelhante ao estrôncio, promovendo a diluição isotópica. Ambos, cálcio e estrôncio, não são muito reativos na água do mar e tendem a permanecer em solução não se associando fortemente ao material particulado. Porém, na assimilação do cálcio assim como do estrôncio, por organismos marinhos, para formação de tecidos calcáreos, os níveis de Sr-90 tendem a diminuir pelo efeito de diluição isotópica explicado acima, sendo esta a razão dos fatores de concentração de Sr-90 em vários organismos serem geralmente menores quando comparados a outros radionuclídeos (EDGINGTON & NELSON, 1984; UNEP, 1992).

Assim como o Cs-137, o comportamento do Sr-90 no ambiente marinho é dependente das características físico-químicas do fallout e associação dos radionuclídeos a este. Uma característica particular foi que, em Chernobyl, o Sr-90 dentre outros radionuclídeos estiveram associados as “hot particles”, que são partículas condensadas com radionuclídeos voláteis e óxido de urânio (combustível nuclear contendo produtos de fissão e ativação) (SALBU e col., 1994).

O Sr-90 também é muito solúvel em água, mas sua mobilidade em ambientes naturais é

retardada por sua forte interação com componentes orgânicos do solo e sedimento e com argilominerais (KUNG e col., 1996).

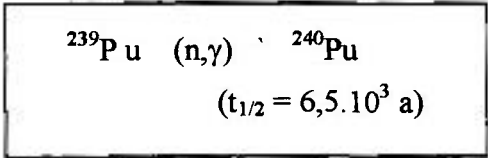
A reatividade do Sr-90, entre outros radionuclídeos, está relacionada diretamente à forma química destes elementos no meio ambiente. De acordo com SALBU e col. (1987), os elementos estáveis e radioativos podem ser classificados de acordo com as diferentes formas físico-químicas:

- compostos simples (dimensão menor que 1 nm), constituindo-se de íons orgânicos e inorgânicos, complexos, moléculas, etc;
- colóides (dimensão entre 1 à 450 nm) constituindo-se dos ácidos fúlvicos e húmicos, complexos polihidroxílicos, polisilicatos, argilominerais, proteínas, ácidos graxos, etc;
- partículas suspensas (dimensão maior que 450 nm), constituindo-se de partículas de minerais inorgânicos, partículas orgânicas e microorganismos.

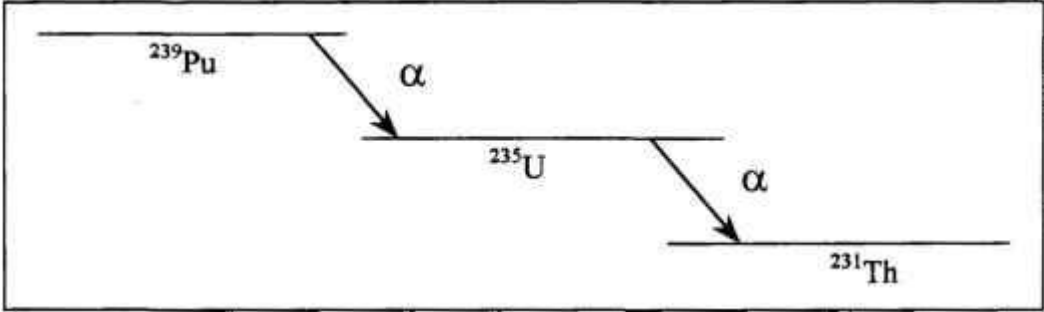
Alguns estudos do comportamento físico-químico do estrôncio foram realizados em águas naturais, seus resultados mostraram que este elemento é encontrado predominantemente na fração dissolvida, na forma de um cátion divalente. O estrôncio pode complexar formando pares de íons com ânions como carbonato e sulfato. O estrôncio não sofre hidrólise e não possui íons hidrolizáveis, limitando-se às reações de troca iônica com o material particulado e o sedimento. Alguns estudos sobre o comportamento da adsorção do estrôncio estão reportados na literatura, Nestes, a adsorção do Sr-90 pode ser devida à combinação de interações eletrostáticas, covalentes entre outras.

A sorção do estrôncio é freqüentemente influenciada pela capacidade de troca catiônica, alumínio total e carbono total da partícula ou sedimento e das concentrações dos cátions naturais na água. Na forma trocável, somente uma pequena fração está na forma adsorvida e indisponível e quanto à sua desorção, é relativamente rápida e fácil, ficando retida somente uma pequena

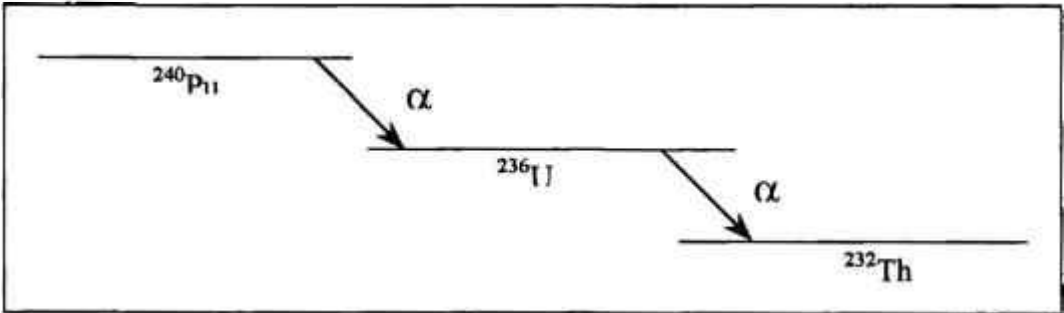




Estes dois elementos, Pu-239 e Pu-240 são emissores de partículas alfa e possuem a série de decaimento apresentada nas Figuras II.11 e II.12. O Pu-239 e o Pu-240 possuem energia de emissão alfa da ordem de 5,16 MeV e 5,17 MeV respectivamente, com uma probabilidade de emissão de aproximadamente entre 71 e 73% para o Pu-239 e 73% para o Pu-240 (IAEA, 1986; BLAND & TRUFFY, 1992). Com estas energias muito próximas e com a baixa resolução dos equipamentos de contagem, na determinação do Pu-239 em amostras ambientais tem-se sua atividade somada ao Pu-240.



**Figura II.11:** Esquema simplificado do decaimento simplificado do Pu-239 (NITSCHKE e col.,1992).



**Figura II.12:** Esquema simplificado do decaimento simplificado do Pu-240 (NITSCHKE e col.,1992).

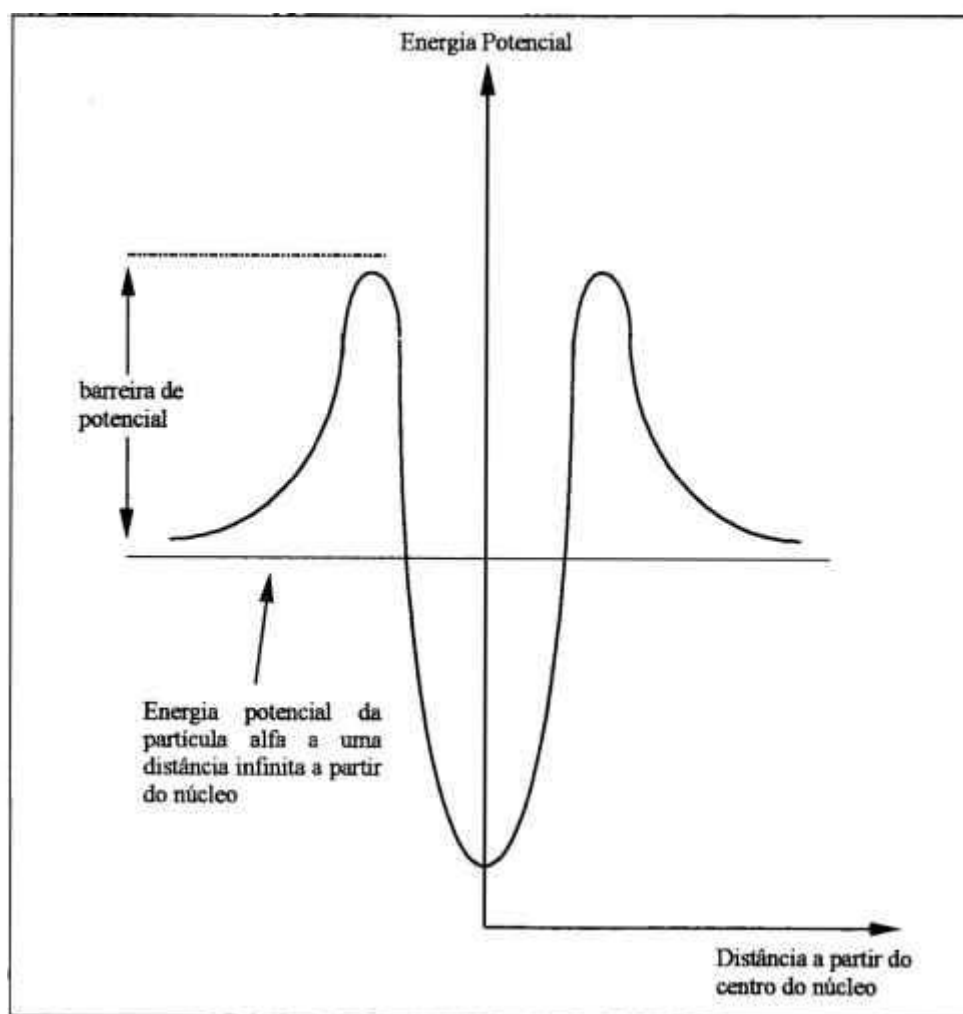
### II.1.3.2 - Desintegração alfa e detecção das partículas alfa

O processo de desintegração alfa é bastante complexo pois, quando uma partícula alfa, dentro de um núcleo pesado, tem condições energéticas para ser emitida, a carga positiva do núcleo cria uma zona de energia de potencial que é muito maior que a energia cinética da partícula alfa. Na mecânica clássica, a partícula alfa deveria ficar dentro do núcleo para sempre, a menos que alguma força externa pudesse ser aplicada para elevá-la acima da barreira de potencial (barreira coulombiana). Na mecânica quântica, entretanto, há uma probabilidade finita de que a partícula alfa penetre ou escape através de um “túnel” na barreira. A taxa ou frequência desta penetração através da barreira de potencial depende muito da energia de decaimento e é responsável, em grande parte, pelas grandes variações de meias-vidas do processo. A Figura II.13 apresenta o poço de potencial e a barreira coulombiana para partículas alfa (SEABORG, 1969)

A detecção das partículas alfa é normalmente realizada por detetores de barreira de superfície. O princípio de funcionamento dos detetores de barreira de superfície é o mesmo dos semicondutores, feitos de silício. Estes detetores possuem uma camada do tipo *p* depositada na superfície do tipo *n*, e, uma fina camada de ouro é evaporada e depositada na região do tipo *n*, servindo como um contato elétrico. O mecanismo responsável por esta operação não é bem compreendido, supõe-se que esta fina camada de metal funcione como um camada *p*, melhorando em muito a eficiência do detetor comparado ao tipo *p-n*. A espessura total que a partícula deve penetrar para alcançar a região de depleção é da ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  (FRIEDLANDER e col., 1981; KRANE, 1988).

### II.1.3.3 - Características químicas do plutônio

O plutônio é um elemento altamente interessante quimicamente, seu comportamento está relacionado aos vários estados de oxidação que possui, Pu(III), Pu(IV), Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup> e Pu(VI)O<sub>2</sub><sup>2+</sup>, que podem ocorrer naturalmente no meio ambiente, dos quais Pu(IV) predomina na forma reduzida hidrolisada (Pu(OH)<sub>4</sub>), enquanto Pu(V) na forma oxidada (PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>). O comportamento do plutônio no ambiente marinho depende das formas físico-química deste elemento provenientes do fallout, rejeitos nucleares e outras fontes. Os sedimentos acumulam a maior fração do plutônio liberado nas áreas costeiras. A natureza do plutônio nestes sedimentos influencia uma maior interação deste elemento com o meio e a biota presente (KELLER, 1988; MITCHELL e col., 1995; STREZOV e col., 1996).

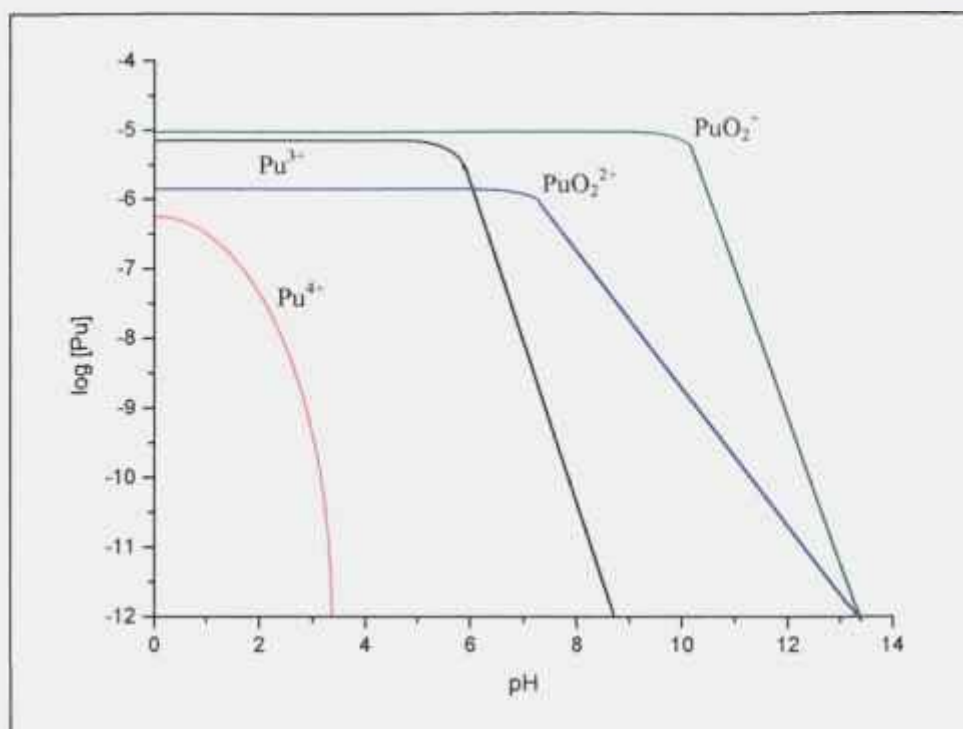


**Figura II.13:** Poço de potencial e barreira de potencial para partícula alfa (HARVEY, 1969).

A estabilidade dos complexos de plutônio decresce na seguinte ordem  $\text{Pu(IV)} > \text{Pu(VI)O}_2^{2+} > \text{Pu(III)} > \text{Pu(V)O}_2^+$ . A hidrólise é significativa em pH de águas naturais para todos os estados de oxidação, exceto para  $\text{Pu(V)O}_2^+$ , conforme observado na Figura II.14 (SCOPPA & MYTTENAERE, 1985; CHOPIN e col., 1997). O estado de valência (IV) é considerado o mais estável em um grande intervalo de variações ambientais, é insolúvel e possui uma forte tendência a formação de polímeros; estados de valência (III), (V) e (VI) são geralmente mais solúveis e não polimerizam. A valência (V) é considerada instável, predomina em baixas concentrações de plutônio e na ausência de agentes complexantes. Os complexos com íons carbonato são geralmente considerados os mais estáveis entre os complexos inorgânicos do plutônio, pois quando o carbonato está presente, a formação de complexos com outros ânions torna-se negligenciável (MURRAY & AVOGADRO, 1981).

Nos sedimentos, encontram-se em maior quantidade as formas reduzidas do plutônio (Pu(III) e Pu(IV)), que possuem um coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) na interface sedimento-água duas vezes maior do que a forma oxidada (Pu(V) e Pu(VI)), cuja solubilidade é maior. Entretanto, na água do mar, o estado de oxidação dominante é o Pu(V), provavelmente na forma de  $\text{Pu(V)O}_2^+$ , enquanto a forma reduzida,  $\text{Pu(OH)}_4$ , sofre processo de adsorção (MITCHELL e col, 1995; BAXTER, 1995).

Devido às reações de óxido-redução que ocorrem entre  $\text{Pu(IV)}$ ,  $\text{Pu(V)O}_2^+$  e  $\text{Pu(VI)O}_2^{2+}$  nos sistemas marinhos, o plutônio está continuamente sendo removido da solução pela precipitação de  $\text{Pu(OH)}_4$  e adsorção das espécies hidrolisadas por humatos, colóides e superfícies minerais. De fato, em muitos sistemas a concentração de Pu(IV) adsorvido no sedimento excede a concentração de  $\text{Pu(V)O}_2^+$  na água do mar, fato que pode ser observado na Tabela II.1. Outra forma de remoção do plutônio ocorre com a formação de um óxido hidratado de plutônio, a partir do  $\text{Pu(OH)}_4$ , o qual é menos solúvel, desta maneira a precipitação ou adsorção do plutônio na solução é lenta (CHOPPIN e col., 1997).



**Figura II.14:** Concentração do plutônio livre em função do pH (CHOPPIN e col., 1997).

Estudos realizados no mar da Irlanda e outras regiões do mundo indicam que 80 a 90% do plutônio está na forma oxidada, ou seja, em solução. Porém, há evidências que no oceano aberto a especiação do plutônio ocorre somente nas proximidades da interface sedimento-água, com a maior parte da coluna apresentando uma igual distribuição das formas oxidadas e reduzidas. Em água com alto teor de oxigênio domina a espécie Pu(V) mas, na presença de substâncias húmicas ou de outras espécies redutoras, o Pu(V) pode existir em um estado meta-estável que se reduz lentamente a Pu(IV) (BAXTER e col., 1995). Desta forma em regiões com níveis altos de carbono orgânico ou material particulado suspenso, a proporção de plutônio na forma reduzida é consideravelmente alta (CONDREN e col., 1995).

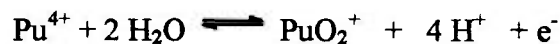
**Tabela II.1:** Concentração dos elementos transurânicos, em mol.kg<sup>-1</sup>, no Hemisfério Norte (CHOPPIN e col., 1997).

Nuclídeo	Água do Mar	Sedimento
<sup>237</sup> Np	2.10 <sup>-14</sup>	2.10 <sup>-11</sup>
<sup>238-241</sup> Pu	1.10 <sup>-14</sup>	5.10 <sup>-10</sup>
<sup>241</sup> Am	4.10 <sup>-17</sup>	4.10 <sup>-12</sup>
<sup>244</sup> Cm	3.10 <sup>-22</sup>	3.10 <sup>-21</sup>
<b>Total</b>	<b>3.10<sup>-14</sup></b>	<b>5.10<sup>-10</sup></b>

DONALD e NELSON (1984) afirmaram que adsorção de plutônio pelo sedimento, assim como de outros radionuclídeos, é dependente não somente da solução, mas também das propriedades químicas dos sólidos adsorvedores. Um modelo simples de equilíbrio pode ser proposto para descrever as interações deste elemento com as partículas no oceano, envolvendo cinco diferentes reações químicas ou equilíbrios explicados a seguir:

*a) a oxirredução do par Pu(IV)/Pu(V)*

A formação do Pu(V) ocorre segundo a reação:

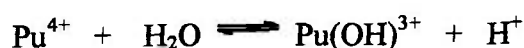


NELSON e ORLANDINI (1979) mostraram que há grandes diferenças nas razões de Pu(V)/Pu(IV) em água do mar. Estas variações foram estudadas com água proveniente do lago Michigan. Foi observado que a adição de 1 mg.L<sup>-1</sup> de partículas de sedimento oxidam rapidamente o Pu(IV) enquanto que o Pu(V) é reduzido, demonstrando que as reações de oxido-redução são catalisadas pela ação de partículas terrígenas.

*b) hidrólise do Pu(IV) e PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>*

O estudo do processo de hidrólise do Pu(IV) é limitado por dois fatores principais: formação de espécies coloidais em pH baixos e concentração máxima dos íons Pu<sup>4+</sup> em solução, cuja solubilidade é limitada pelo Pu(OH)<sub>4</sub>.

Em pH 8, a hidrólise do Pu(IV) ocorre da seguinte maneira:

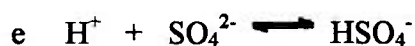


Entretanto, neste mesmo pH, o Pu(V) pode ser facilmente encontrado nos oceanos, sendo a espécie dominante o Pu(V)O<sub>2</sub><sup>+</sup>, desde que estes íons não hidrolisem ou formem complexos.

*c) formação de complexos inorgânicos (HX) e orgânicos (HL)*

Hidróxidos de Pu(IV) e Pu(VI) dissolvem em soluções de carbonato para formar complexos, isto sugeriu que os complexos aniônicos de carbonato poderiam ser as maiores espécies em solução, tal hipótese foi atrativa até a descoberta do Pu(V) que é predominante em solução.

As reações do Pu(IV) com ligantes complexantes podem ser ilustradas por meio da utilização do íon sulfato. Este íon está presente na água do mar em uma concentração da ordem 3.10<sup>-2</sup> g.L<sup>-1</sup> e o Pu(IV) forma complexos relativamente fortes com este íons.



Quanto aos complexos orgânicos (HL), o Pu(IV) forma complexos fortes com ácido cítrico, oxálico e EDTA, além dos ácidos húmicos que são os agentes complexantes naturais em água e sedimento. Entretanto, em água do mar há muitos ligantes como OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou ácidos húmicos (carbono orgânico dissolvido) que podem complexar efetivamente Pu(IV).

*d) interação com o sedimento*

O único íon de plutônio que interage com óxido de ferro hidratado do sedimento é o Pu(IV), segundo a equação:



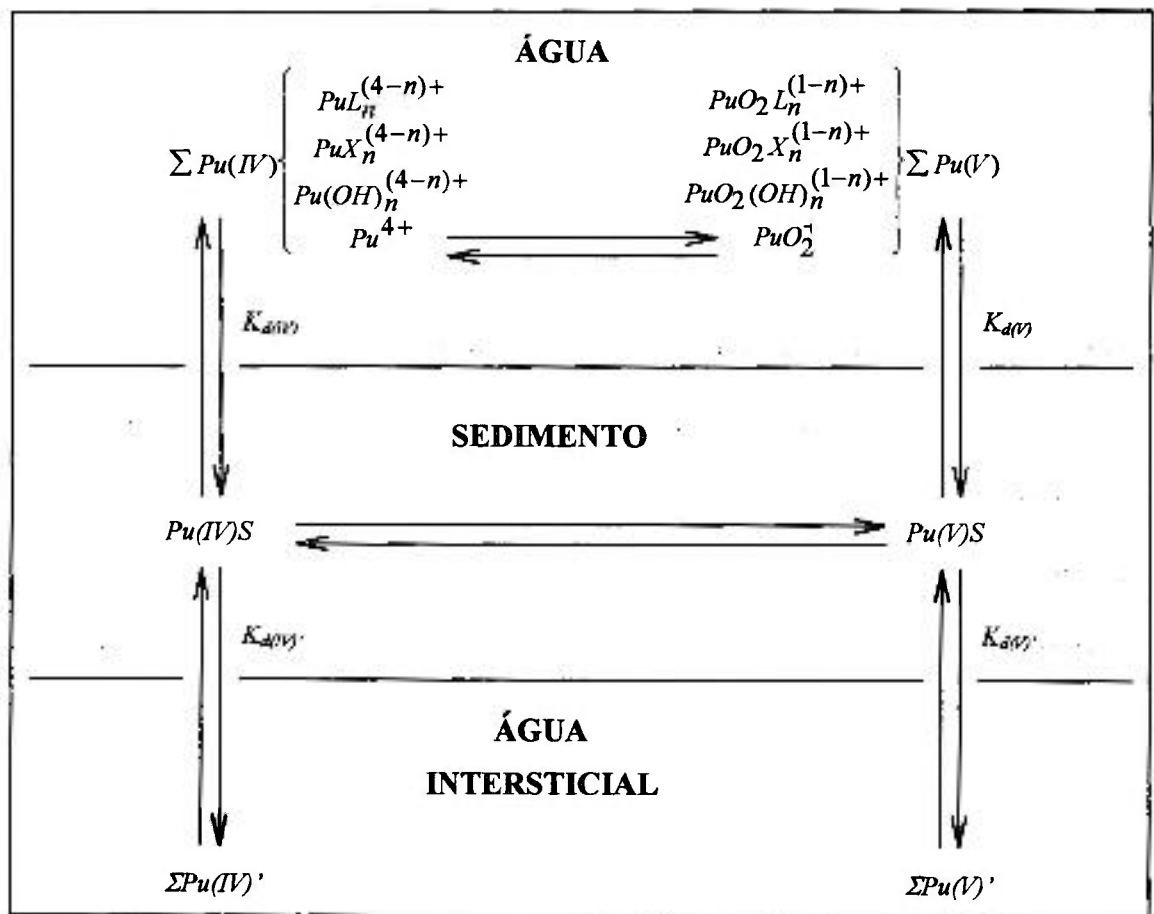
Há dois problemas em se utilizar a equação de equilíbrio acima. O primeiro está relacionado à parametrização de HS, que é essencialmente a concentração dos sítios ativos trocáveis das partículas de sedimento. O segundo problema refere-se às reações com o material particulado, que podem ser mais complexas que a ilustrada aqui. JAMES e HEALY (1981, apud EDGINGTON & NELSON, 1984) sugeriram que as espécies na forma de hidróxidos são mais fortemente adsorvidas que os íons na forma livre, visto que a adsorção dos metais é dependente do pH.

*e) coeficiente de distribuição (K<sub>d</sub>)*

A associação do plutônio com sedimento é expressa em termos do coeficiente de distribuição (K<sub>d</sub>), cuja expressão é apresentada abaixo. Os estudos realizados a partir dos valores de K<sub>d</sub>, indicaram que a totalidade do plutônio presente nas partículas é o Pu(IV), e muito pouco Pu(V) é encontrado.

$$K_d = \frac{[Pu]_{\text{sedimento}}}{[Pu]_{\text{solução}}} = \frac{[Pu(IV)S] + [Pu(V)S]}{[Pu(IV)] + [Pu(V)]} \quad (\text{II.1})$$

A definição do  $K_d$  implica que a concentração do metal adsorvido é uma função linear da concentração na solução. Esta definição é verdadeira somente se a fração de sítios trocáveis no sedimento forem relativamente pequenas. Quando isto torna-se significativo, desvios na linearidade são comuns e as isotermas de Langmuir e Freundlich são empregadas. Entretanto, para os elementos transurânicos, como o plutônio, a probabilidade de que o  $K_d$  deixe de ser uma constante, devido à concentração atual deste elemento nos oceanos, é improvável. A Figura II.15 ilustra as diversas interações existentes entre os diversos complexos do plutônio e o meio marinho.



**Figura II.15:** Interações entre os complexos de plutônio e o meio marinho (DONALD & NELSON, 1984).

## **II.2 – Métodos de análise de Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240.**

Muitas pesquisas vêm sendo executadas visando o estudo do comportamento físico-químico e geoquímico dos diferentes radionuclídeos no meio marinho. Além disso, os níveis de contaminação, o inventário dos radionuclídeos para determinadas regiões do globo, a estimativa de dose a que a população está exposta, as vias de contaminação estão relacionados com a capacidade de determinação destes elementos, sendo para isso necessário o desenvolvimento de metodologias capazes de determinar com precisão e exatidão a concentração destes elementos em diferentes amostras ambientais, levando em conta o tempo e principalmente o custo destas análises.

Os métodos analíticos para a determinação dos radionuclídeos artificiais no meio marinho, apresentam quatro etapas principais: amostragem, pré-concentração a partir de grandes quantidades de amostra, purificação do radionuclídeo de outros elementos interferentes e detecção da radiação emitida em detetores apropriados. O número de etapas a serem empregadas no processo de purificação depende do radionuclídeo que se deseja quantificar, da sua concentração e da matriz a ser analisada.

A determinação simultânea de Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240, é muito difícil ou, às vezes, impossível de ser conduzida uma vez que estes elementos possuem características nucleares distintas.

## II.2.1 - Análise de Cs-137

A análise de Cs-137 em água do mar consiste na determinação deste radionuclídeo a partir de uma grande quantidade de amostra, cerca de 50 L a 150 L de água. A pré-concentração do Cs-137, em inúmeros trabalhos, foi realizada com o fosfomolibdato de amônio (AMP), em presença de carregador de céσιο, seguida da determinação da atividade do Cs-137 por espectrometria gama (FLOROU & KRITIDIS, 1994, KROSSHAVN, 1996; KIM e col., 1997; CUNHA e col., 1994, 1999).

O AMP é um dos trocadores mais utilizados na pré-concentração do Cs-137 por possuir uma alta seletividade para o céσιο e eliminar na etapa de pré-concentração os interferentes da análise. Outros compostos também são utilizados, mas em menor escala, principalmente para recuperação do Cs-137 de efluentes radioativos. Pode-se destacar o ácido fosfotungstênico (PTA), também utilizado como agente de co-precipitação, heteropoliácidos como o ácido fosfomolibdico para extração do céσιο em soluções de nitrobenzeno ou “crown-ethers” para soluções aquosas. Outros tipos de trocadores como fosfato de titânio, fosfato de zircônio, molibdatos de ferrocianetos e compostos de hexaferrocianato têm sido extensivamente estudado para a remoção de céσιο a partir de soluções ácidas de rejeitos radioativos (MILLER, 1995).

Alguns agentes extratores, como os ânions de dicarbóilcobaltado  $[(C_2B_9H_9)_2(C_6H_4)Co]^-$ , conhecido como BISPHECOSAN, vêm sendo estudados para remoção de céσιο de soluções ácidas, proveniente de rejeitos nucleares (SELUCKÝ e col., 1997). REMEZ e SAPOZHNIKOV (1996) utilizaram um sorbente de hexaferrocianato de ferro e potássio em um carregador de celulose, a partir de uma coluna de 30 cm contendo 150 g de sorbente, e duas camadas contendo 150 g de sulfeto de zinco e 150 g de hidróxido de ferro para remover as impurezas radioativas.

FOLSOM e SREEKUMARAN (1970) fizeram um levantamento das metodologias para

determinação de Cs-137 em água do mar. Além do AMP, também foram citadas técnicas que utilizam absorvedores ou trocadores ferrocianídeos de potássio, cobre e zircônio. CALMET e FERNANDES (1990) e STELLNETS e colaboradores (1992) utilizaram trocadores de hexacianoferrato de cobalto II ( $K_2CoFe(CN)_6$ ) para pré-concentrar o Cs-137 em amostra de água do mar.

Nos trabalhos do NIRS (1991) e de YAMADA e NAGAYA (1998), após a pré-concentração do Cs-137 com AMP, o céσιο foi purificado por troca iônica e precipitado como platinoclorato. A atividade do Cs-137 foi determinada por contagem beta em um contador proporcional.

A determinação da recuperação do céσιο foi realizada por meio do traçador radioativo de Cs-134 no trabalho de FLOROU e KRITIDIS (1994) e pela gravimetria, nos trabalhos do NIRS (1991) e KIM e colaboradores (1997).

Nos sedimentos marinhos, para a análise do Cs-137, não há necessidade das etapas de pré-concentração e separação dos interferentes, ou seja, separação radioquímica. Com isso, os sedimentos devem ser secos em estufa para eliminação da água, a uma temperatura que varia de 60 a 110°C, em alguns casos peneirados e finalmente moídos. Em seguida, devem ser pesados e colocados em recipientes apropriados para contagem gama, como frascos tipo "Marineli" ou potes plásticos, procedendo-se a contagem do Cs-137 em detectores de Ge hiperpuro (GASCÓ e col., 1992; COOPER e col., 1995; ALAM e col., 1997; BOU-RABEE e BEM, 1997; CUNHA e col., 1999).

Apesar da vantagem de não haver necessidade de se fazer uma separação radioquímica, amostras contendo baixos níveis de Cs-137 apresentam problemas quanto a detecção do radionuclídeo devido principalmente à radiação de fundo dos equipamentos de contagem. Diversos pesquisadores estudaram meios de minimizar o efeito desta radiação. SUDARTI e

colaboradores (1997) utilizaram a supressão Compton, DAS e COMAN (1990) e DAS (1992) utilizaram sistemas de anticoincidência com detetores de Ge(Li) e NaI, para minimizar os efeitos da radiação de fundo. Por meio de um equacionamento bastante complexo, conseguiram determinar baixos níveis de Cs-137 em amostras de água e sedimento. BARCI-FUNEL e colaboradores (1992) desenvolveram uma metodologia baseada na medida dos raios gama e raios-X obtendo resultados significativos em amostras de sedimento marinho com baixos níveis de Cs-137.

### **II.2.2 - Análise de Sr-90**

A análise de Sr-90 em água do mar consiste na determinação deste radionuclídeo a partir de grandes volumes de amostra, cerca de 20 até 200 L de água. A pré-concentração é feita, em sua maioria com carbonato ou oxalato (IAEA, 1970; IAEA, 1989; BOJANOWSKI & SKIBA, 1990; NIRS, 1991; STEPANETS e col., 1992; CUNHA e col., 1999). Outros reagentes como o dióxido de manganês também foram utilizados para a determinação do estrôncio em água do mar (SHIPMAN, 1966).

O principal interferente do Sr-90 é o cálcio, que é normalmente eliminado por meio da diferença de solubilidade entre o nitrato de estrôncio ( $613 \text{ g.L}^{-1}$ ) e o nitrato de cálcio ( $1213 \text{ g.L}^{-1}$ ), utilizando o ácido nítrico fumegante (IAEA, 1970; IAEA, 1989). Como este ácido é um reagente caro e nocivo, pode-se fazer uso do ácido sulfúrico e da diferença de solubilidade entre o sulfato de estrôncio ( $0,11 \text{ g.L}^{-1}$ ) e o sulfato de cálcio ( $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ ). Este método, embora pouco utilizado, produz resultados satisfatórios (MARTELL, 1956; FIGUEIRA & CUNHA,

1995; CUNHA e col., 1999).

Nos sedimentos e solos, a massa necessária para análise pode variar de 0,5 a 70 g de amostra, após secagem em estufa, a uma temperatura de 60 a 105°C, para eliminação da água. Em seguida, estas amostras são calcinadas a uma temperatura de 550°C a 600°C, procedendo-se então a dissolução ácida (sob aquecimento ou em microondas) ou a lixiviação ácida (OTHMAN e col., 1994; MORENO e col., 1997; FRIBERG, 1997; MANJÓN e col., 1997; MACÁSEV e col., 1997).

Outros métodos não utilizam a calcinação, mas sim, a digestão com um coquetel de ácidos, descrito nos trabalhos de MYASOEDOV e PAVLOTSKAYA (1989) e VAJDA e colaboradores (1992), ou a lixiviação ácida nos trabalhos da IAEA (1989), GUOGANG e colaboradores (1998) e CUNHA e colaboradores (1999).

A eliminação dos elementos interferentes como terras raras, ítrio e impurezas sólidas é realizada por meio da co-precipitação com hidróxido de ferro III (BORISENKO e col., 1986; MYASOEDOV & PAVLOTSKAYA, 1989; MANJÓN e col., 1997; CUNHA e col., 1999), extração com solventes (STEPANETS e col., 1992; FRIBERG, 1997) ou a troca iônica (VAJDA e col., 1992).

No trabalho de BOJANOWSKI e SKIBA (1990), após a separação dos interferentes, foi feita a determinação direta do Sr-90, em um contador beta de baixa radiação de fundo. Na maioria dos trabalhos, o Sr-90 é estocado por aproximadamente 14 dias para que ocorra o equilíbrio radioativo entre Sr-90 e Y-90, procedendo-se a separação do Y-90 e determinação da sua atividade, que corresponde à atividade do Sr-90.

A separação do Y-90 do Sr-90 pode ser realizada pela precipitação com hidróxido de ferro III (NIRS, 1991), hidróxido de ítrio (IAEA, 1989; MYASOEDOV & PAVLOTSKAYA, 1989; STEPANETS, 1992; CUNHA e col., 1999) ou por extração com solventes (OTHMAN e

col., 1994; KROSSHAVN, 1996; FRIBERG, 1997; GUOGANG e col., 1998). Finalmente o Y-90 deve ser convertido a óxido (IAEA, 1989; MYASOEDOV & PAVLOTSKAYA, 1989) ou a oxalato (GUOGANG, 1998; CUNHA e col.; 1999) procedendo-se então à determinação da atividade do Y-90.

A atividade do Y-90 pode ser determinada utilizando-se três tipos de detetores: Geiger-Müller (STEPANETS, 1992; GUOGANG e col., 1998; CUNHA e col., 1999), cintilação líquida (VAJDA e col., 1992; KROSSHAVN, 1996; MORENO e col., 1997; FRIBERG, 1997) e contador proporcional (BAEZA e col.; 1994; MANJÓN e col., 1997).

A determinação da recuperação do estrôncio pode ser feita com o emprego do traçador radioativo de Sr-85, um emissor gama facilmente detectado em detetores de cintilação e semicondutores (IAEA, 1989; CUNHA, 1999), por determinação gravimétrica do estrôncio (BOJANOWSKI & SKIBA, 1990; VAJDA e col., 1992; MANJÓN e col., 1997; MORENO e col., 1997), por determinação espectrofotométrica com fotometria de chama ou absorção atômica ou ICP-AES (SALBU e col., 1994; MORENO e col., 1997) e por volumetria (NOSHKIN & MOTT, 1967).

A recuperação do ítrio pode ser feita por meio da gravimetria (SALBU e col., 1994; GUOGANG e col., 1998; CUNHA e col., 1999) ou por titulação complexométrica (SALBU e col., 1994; KROSSHAVN, 1996). A pureza do Y-90 pode ser verificada por meio de sua meia-vida (64,1 h).

WANG e colaboradores (1997) utilizaram a supressão Compton para determinação do Sr-90 em amostras ambientais. Esta técnica utiliza detetores de NaI e Ge(hiperpuro) dispostos de maneira a obter uma melhor eficiência e um sistema eletrônico adequado. A grande vantagem desta técnica está na eliminação das etapas radioquímicas extremamente laboriosas na determinação do Sr-90, porém, requer equipamentos de alto custo.

### II.2.3 - Análise de Pu-239+240

A análise de Pu-239+240 requer, além das quatro etapas radioquímicas citadas anteriormente, a etapa de eletrodeposição em disco de aço inoxidável antes de se realizar a contagem alfa. Alguns fatores devem ser considerados na determinação do plutônio em amostras ambientais por poderem ocasionar perdas deste elemento durante a análise.

Podem ocorrer perdas de 3% a 85% de plutônio na etapa de dissolução da amostra devido a um processamento químico inadequado e também pela química do plutônio, pois este é passível de sofrer hidrólise ou formar hidróxidos insolúveis.

O método químico é bastante laborioso, pois há necessidade da separação completa dos radionuclídeos emissores alfa com valores de energia próximos ao Pu-239+240. São também interferentes os elementos que podem ser depositados no disco durante a eletrodeposição (tais como o ferro) e diminuem a resolução na espectrometria alfa, prejudicando a detecção das partículas alfa. Um dos trabalhos clássicos na determinação de plutônio em amostras marinhas é o de WONG (1971), citado por diversos autores.

Para análise de água do mar existem diversos trabalhos e a faixa de volume analisada varia de 27 L a 270 L (TAIPALE & TUOMAINEN, 1986; SANCHEZ e col., 1991; KIM e col., 1997; HOLM, 1995; MITCHELL e col., 1995). Em alguns trabalhos, como o de HIROSE e colaboradores (1990), o plutônio foi determinado em 500 L de amostra, totalizando 7000 L coletados em diferentes localidades do Japão.

Antes da etapa de pré-concentração do plutônio, as amostras devem ser acidificadas na presença de traçador radioativo de Pu-236 ou Pu-242 para verificação da recuperação do plutônio. Na maioria dos trabalhos utiliza-se o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  como agente de co-precipitação dos elementos transurânicos (TAIPALE & TUOMAINEN, 1984; KIM e col., 1997; HOLM, 1995;

MITCHELL e col., 1995). Alguns trabalhos, com o objetivo de estudar os estados de plutônio na água do mar, fizeram uso do  $\text{NdF}_3$  para uma co-precipitação seletiva da forma reduzida (Pu III e IV) e oxidada (Pu V e VI), utilizando traçador de Pu-236 e Pu-242, para cada caso respectivamente (SANCHEZ e col., 1991; MITCHELL e col., 1995). Um outro método de co-precipitação do plutônio em água do mar utilizou o  $\text{BiPO}_4$ , o qual foi dissolvido com HCl, e o plutônio foi novamente co-precipitado com  $\text{LaF}_3$  (PILLAI, 1975), o  $\text{BiPO}_4$  também foi usado para purificação do plutônio por meio da co-precipitação com  $\text{Fe}^{3+}$  (OTHMAN e col., 1994). Na maioria dos trabalhos citados acima, a purificação do plutônio foi realizada por meio de resinas de troca aniônica, como: DOWEX 1X2, DOWEX 1X4 e DOWEX AG1-X8, entre outras.

Nos sedimentos marinhos, a massa de amostra a ser analisada varia de 0,2 a 80 g. A amostra deve primeiramente ser seca para eliminação da água, em seguida moída, para então se efetuar as etapas de pré-concentração, purificação e detecção. Nesta matriz também são utilizados traçadores de Pu-236 ou Pu-242 para verificação da recuperação plutônio. Antes da digestão, alguns trabalhos procederam a calcinação a uma temperatura que varia entre 450 e 600°C (MAHARA & KUDO, 1995; OTHMAN e col., 1995; STREZOV e col., 1996; MIHAI e col., 1997; GUOGANG e col., 1998).

Quanto ao método de digestão, LIVENS e colaboradores (1992) digeriram os sedimentos com  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  (1:3 v/v), utilizando a extração com di-isopropil-éter para reduzir a concentração de ferro e fizeram a purificação do plutônio por troca aniônica. STREZOV e colaboradores (1996) digeriram as amostras em duas etapas utilizando  $\text{HNO}_3$  e HF, e  $\text{HNO}_3$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , a extração do plutônio foi realizada com uma mistura de óxido de tri-octil-fosfina (TOPO) e ciclohexano, com a posterior co-precipitação do plutônio com  $\text{LaF}_3$ , o qual foi separado de outros interferentes por troca aniônica, em resina DOWEX 1X2.

GUOGANG e colaboradores (1998) e CUNHA e colaboradores (1999) utilizaram respectivamente, uma mistura de  $\text{HNO}_3$  7,5 M com HF 0,2 M e  $\text{HNO}_3$  8 M. O plutônio foi pré-

concentrado na forma de  $\text{Pu}^{3+}$ , com a adição de hidróxido, o precipitado foi dissolvido e o plutônio oxidado a  $\text{Pu}^{4+}$  com  $\text{NaNO}_2$ , o qual foi evaporado, procedendo-se à purificação por troca iônica. No primeiro caso, foi utilizado uma coluna de MICROTHENE-TNOA (tri-octilfosfina) e no segundo, uma resina aniônica DOWEX AG1-X8.

MIHAI e colaboradores (1997) inicialmente calcinaram o sedimento com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em cadinho de platina a  $550^\circ\text{C}$ , seguida da dissolução com  $\text{HCl}$  (1:1) e posterior tratamento com  $\text{HF}$  para uma completa dissolução. À solução resultante foi adicionado  $\text{HNO}_3$  8 M, o plutônio foi convertido para  $\text{Pu}^{4+}$  procedendo-se a purificação em resina de troca aniônica BIORAD AG1-X2.

Nos métodos apresentados anteriormente, após a etapa de purificação do plutônio, este foi eletrodepositado, em meio ácido, sobre um disco de aço polido. O plutônio foi determinado por meio da espectrometria alfa, cujo detetor utilizado, em sua maioria, foi o de silício com barreira de superfície.

Outras técnicas analíticas, diferentes da espectrometria alfa também são utilizadas para a determinação do plutônio, mas em uma escala muito menor. McCORMICK (1992) utilizou a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação de plutônio em amostras de sedimento. Após a calcinação da amostra a  $550^\circ\text{C}$ , foi feita uma lixiviação ácida da amostra, com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{HCl}$ , o plutônio foi purificado por troca iônica em seguida foi feita a determinação por espectrometria de massa. A vantagem desta técnica é a capacidade de medir todos os isótopos de um radionuclídeo com igual sensibilidade e suficiente precisão em amostras de diferentes composições isotópicas, a grande desvantagem está no alto custo do equipamento de espectrometria de massa, tornando caro o procedimento analítico.

SAMPSON e colaboradores (1991) também determinaram por ICP-MS a concentração de  $\text{Pu-239}$  e  $\text{Pu-240}$  em amostras de sedimento marinho. A principal vantagem foi a

possibilidade de se determinar esses dois isótopos, enquanto que na espectrometria alfa, devido a proximidade das energias, isto torna-se bastante laborioso ou impossível.

FUNEL e colaboradores (1992) fizeram a determinação do plutônio por meio da medida da energia gama emitida por seus principais isótopos, Pu-238 (43,5 keV), Pu-239 (51,6 keV) e Pu-240 (45,5 keV). Como a porcentagem de desintegração correspondente a estas transições são baixas, tem-se uma atividade mínima detectável (MDA) alta, dificultando a análise em amostras com baixos níveis destes radionuclídeos. Os autores apresentam uma metodologia para determinação dos elementos transurânicos em amostras de sedimento, na qual não há destruição da amostra. A metodologia caracterizou-se pela medida dos raios gama e raios-X que foram detectados em um detetor de Ge hiperpuro do tipo planar. Para efeitos de comparação e certificação do método, foi realizada uma análise cuja amostra foi destruída, seguindo os procedimentos usuais como a lixiviação ácida, co-precipitação do plutônio com hidróxido, purificação por troca iônica, eletrodeposição em disco de aço polido e contagem da amostra no detetor de Ge hiperpuro. Os resultados mostraram-se bastante concordantes com a análise não destrutiva, entretanto, esta metodologia só é aplicável em amostras com altos níveis de plutônio.

A técnica de espectrometria gama, em conjunto com a espectrometria de raios-X, parece estar ganhando um maior destaque na análise de plutônio com o objetivo de otimizar ou mesmo eliminar as etapas de separação radioquímica, assim como determinar simultaneamente os vários isótopos do plutônio em amostras ambientais. Nos trabalhos de NIESTSCHE e colaboradores (1992), ARNOLD e KOLB (1995) e BUSHUEV e colaboradores (1997), esta técnica foi empregada nas análises de plutônio em água e solo, apresentando bons resultados. A sensibilidade mostrou-se inferior a espectrometria de massa, mas adequada em muitos casos, com um custo relativamente menor.

A cintilação líquida também foi apresentada como um método de determinação de plutônio em amostras marinhas, como no trabalho de YU e colaboradores (1992). Após a etapa

de co-precipitação do plutônio com hidróxido de ferro III, este foi dissolvido, procedendo-se a purificação por troca iônica, em seguida o plutônio foi extraído com uma solução a 5 % de HDEHP (ácido di-2-etil-hexil-fosfórico). A fase aquosa foi novamente purificada e descartada, procedendo-se a determinação da atividade do plutônio em um espectrômetro de cintilação líquida de alta sensibilidade.

...  
*Coitada da bomba atômica  
Que não gosta de matar  
Mas que ao matar mata tudo  
Animal e vegetal  
Que mata a vida da terra  
E mata a vida do ar  
Mas que também mata a guerra...  
Bomba atômica que aterra!  
Pomba atônita da paz!*

...  
*Vinicius de Moraes  
("A Bomba Atômica")*

## **CAPÍTULO III**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

Neste capítulo são indicados os reagentes e equipamentos necessários à determinação de Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240 em água do mar e sedimento marinho e os estudos realizados para o desenvolvimento das metodologias de análise destes radionuclídeos.

#### **III.1 – Reagentes**

##### **III.1.1 - Análise de Cs-137**

Para análise de Cs-137 em água do mar foram necessários os seguintes reagentes:

- molibdato de amônio tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), grau analítico;
- fosfato de amônio dibásico ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), grau analítico;
- ácido cítrico monohidratado ( $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), grau analítico;
- cloreto de cézio (CsCl), grau analítico;

- ácido clorídrico concentrado, (HCl), 36 a 38% em título, grau analítico;
- ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>), 63% em título, grau analítico.

### **III.1.2 - Análise de Sr-90**

Para análise de Sr-90 em água do mar e sedimento marinho foram necessários os seguintes reagentes:

- carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), grau analítico;
- cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl), grau analítico;
- cloreto de ferro III (FeCl<sub>3</sub>), grau analítico;
- nitrato de estrôncio (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), grau analítico;
- água oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30 volumes, grau analítico;
- hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) concentrado, grau analítico;
- ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), grau analítico;
- ácido clorídrico concentrado (HCl), 36 a 38% em título, grau analítico;
- ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 98% em título, grau analítico;
- ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>), 63% em título, grau analítico;
- óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com 99,9% de pureza.

### **III.1.3 - Análise de Pu-238 e Pu-239+240**

Reagentes necessários para análise de Pu-238 e Pu-239+240 em água do mar e sedimento marinho:

- cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ), grau analítico;
- iodeto de amônio ( $\text{NH}_4\text{I}$ ), grau analítico;
- nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ), grau analítico;
- sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), grau analítico;
- água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30 volumes, grau analítico;
- hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado, grau analítico;
- ácido clorídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ), 36 a 38% em título, grau analítico;
- ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), 63% em título, grau analítico;
- ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 98% em título, grau analítico;
- resina de troca iônica (aniônica) BIO RAD AG1-X8 ou DOWEX 1X8-200, forma cloreto, mesh 100-200;
- placa de aço polida de 20 e 25 mm de diâmetro.

### **III.2 - Soluções**

#### ***Carregador de céσιο (10 mg de Cs.mL<sup>-1</sup>)***

O carregador de céσιο foi preparado dissolvendo-se 1,267 g de cloreto de céσιο (CsCl) em água deionizada. Em seguida, o volume da solução foi levado a 100 mL.

#### ***Carregador de ferro (10 mg de Fe.mL<sup>-1</sup>)***

O carregador de ferro foi preparado dissolvendo-se 2,904 g de cloreto de ferro III (FeCl<sub>3</sub>) em água. Em seguida, o volume da solução foi levado a 100 mL.

#### ***Carregador de ítrio (10 mg de Y.mL<sup>-1</sup>)***

O carregador de ítrio foi preparado dissolvendo-se 1,267 g de óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), previamente seco em estufa a 110°C por oito horas, com HCl diluído sob aquecimento. A solução foi resfriada e o seu volume elevado para 100 mL. Esta solução foi então padronizada por gravimetria (FIGUEIRA, 1994), para se obter o valor exato da massa de ítrio presente no carregador.

#### ***Fosfomolibdato de amônio (AMP)***

O fosfomolibdato de amônio foi preparado adicionando-se 50 g de molibdato de amônio, 40 g de ácido cítrico e 40 g de nitrato de amônio em 1 L de água. Diluiu-se 200 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em 250 mL de água e misturou-se à solução de molibdato lentamente, sob aquecimento. Pesou-se 50 g de fosfato de amônio e dissolveu-se em 200 mL de água, adicionando-se então à solução de molibdato acidificada. A solução foi aquecida a 90°C por 30

minutos. Esta solução foi utilizada para análise de 100 L de água do mar e preparada no dia do experimento.

### **III.3 - Tracadores radioativos**

#### **III.3.1 - Tracador radioativo de Cs-134 e Sr-85**

Foram pesados 100 mg de cloreto de cézio e 400 mg de nitrato de estrôncio em papel alumínio, separadamente. Estes foram devidamente colocados em um recipiente de alumínio próprio para irradiação, denominado “coelho”. O material foi irradiado no reator do IPEN, IEA-R1, sob um fluxo de nêutrons de  $10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, durante oito horas. Após um período de decaimento de aproximadamente dois dias, os sais foram dissolvidos em água, acidificados com HCl concentrado e, em seguida, diluídos para um volume final de 25 mL. Os radionuclídeos Cs-134 e Sr-85 possuem respectivamente, meia-vida de 754,2 dias e de 64,85 dias.

#### **III.3.2 - Tracador radioativo de Pu-238 e Pu-242**

O Pu-238 foi adquirido do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) cuja atividade original era de  $10,806 \text{ Bq.g}^{-1}$  em uma massa total de 3,1 g. Este traçador foi diluído no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pelo Serviço de Calibração e Dosimetria para uma atividade de  $(61,5 \pm 3,0) \text{ mBq.mL}^{-1}$ , e novamente diluído para  $(15,4 \pm 0,8) \text{ mBq.mL}^{-1}$ . O Pu-238 possui meia-vida de 87,7 anos.

O Pu-242 foi adquirido da Agência Internacional de Energia Atômica, sua atividade original era de  $28,26 \text{ Bq.g}^{-1}$  em uma massa total de 5,4 g. Este traçador também foi diluído no IPEN pelo Serviço de Calibração e Dosimetria para uma atividade de  $(62,8 \pm 0,5) \text{ mBq.mL}^{-1}$ , no laboratório esta solução foi novamente diluída para  $(15,7 \pm 0,1) \text{ Bq.mL}^{-1}$ . O Pu-242 possui meia-vida de 373.300 anos.

### III.4 - Materiais de referência

Neste trabalho foram utilizados materiais de referência provenientes da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Os valores certificados e os respectivos intervalos de confiança para Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240 estão apresentados na Tabela III.1.

**Tabela III.1:** Níveis de Cs-137, Pu-239+240 e Sr-90 nos materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

Material de Referência	Data de referência	Tipo de material	Valor certificado ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )		
			Cs-137	Pu-239+240	Sr-90
Soil-6	30/01/1983	solo	53,65 (51,43 - 57,91)	1,04 (0,962 - 1,110)	30,34 (24,2 - 31,67)
IAEA-300	01/01/1993	sedimento marinho	1066,6 (1046 - 1080)	3,55 (3,44 - 3,65)	3,55 (3,44 - 3,65)
IAEA-307	01/01/1988	planta marinha	4,9 (4,5 - 5,2)	0,72 (0,66 - 0,79)	-
IAEA-352	01/01/1989	atum	2,7 (2,5 - 2,8)	-	-
IAEA-367	01/01/1990	sedimento marinho	195 (190 - 201)	38 (34,4 - 39,8)	102 (62 - 129)
IAEA-368	01/01/1990	sedimento marinho	-	31 (29 - 34)	-
IAEA-375	31/12/1991	solo	5281 (5201 - 5361)	0,299 (0,245 - 0,339)	-
IAEA-384	01/08/1996	sedimento marinho	0,310 (0,235 - 0,620)	107,0 (105,4 - 108,9)	2,1 (1,1 - 5,2)
IAEA/SD-N-2	01/01/1985	sedimento marinho	0,8 (0,5 - 1,0)	0,0088 (0,0065 - 0,0140)	-

### **III.5 - Equipamentos**

Os seguintes equipamentos foram necessários para análise dos radionuclídeos nas amostras marinhas:

- espectrômetro de raios gama, constituído de um detetor de Ge hiperpuro, com resolução de 1,9 keV no pico de 1332,40 keV do Co-60, tipo POP-TOP, marca EG&ORTEC modelo GEM 60190 acoplado a um sistema do tipo "buffer" marca SPECTRUM MASTER da EG&ORTEC modelo 919, ligado a um microcomputador, do tipo IBM-PC 486 e eletrônica associada;
- espectrômetro de partículas alfa, constituído de um detetor de barreira de superfície com 450 mm<sup>2</sup> de área, eficiência de contagem da ordem de 31%, marca EG&ORTEC modelo 576A acoplado a um sistema do tipo "buffer" marca SPECTRUM MASTER da EG&ORTEC modelo 919, ligado a um microcomputador do tipo IBM-PC 486 e eletrônica associada;
- contador Geiger-Müller, modelo GM-25-5 da RISO NATIONAL LABORATORY (Denmark). Este contador é do tipo "gas-flow", de baixa radiação de fundo (< 1,2 cpm) e eficiência para o Y-90 de 28%. Este sistema está acoplado a um microcomputador do tipo PC10-III COMMODORE e eletrônica associada;
- software MAESTRO II da EG&ORTEC para análise dos espectros alfa e gama;
- digestor por microondas marca CEM CORPORATION modelo Star System 2<sup>TM</sup>;
- sistema para eletrodeposição de plutônio com eletrodo de platina;
- fonte de alta tensão marca TECTROL modelo TCA 100-03.

Outros equipamentos de uso comum em laboratórios químicos também foram necessários como: balança analítica, agitadores, chapa elétrica, estufa, mufla, capelas com sistemas de

ventilação, etc.

### **III.6 – Metodologias de análise de Cs-137 e Pu-239+240 em baixas concentrações**

Neste item são apresentados os estudos realizados para o desenvolvimento dos métodos de análise do Cs-137, Pu-238 e Pu-239+240 em baixas concentrações. A análise do Sr-90 seguiu a metodologia descrita por FIGUEIRA e CUNHA (1995a, 1995b), não havendo necessidade de estudos preliminares.

#### **III.6.1 – Análise instrumental de baixos níveis de Cs-137 em sedimentos marinhos por espectrometria gama**

Inicialmente foi realizada a calibração do detetor gama, com fontes padrões de Cs-137, Co-57 e Co-60. A seguir procedeu-se ao estudo da eficiência de contagem do detetor gama em função da quantidade de amostra contada, uma vez que a geometria de contagem é um fator que influencia no cálculo da eficiência. Assim, foi colocado em potes plásticos o material de referência IAEA-375, previamente seco em estufa a 105°C, com valor certificado para o Cs-137 de 5281 Bq.kg<sup>-1</sup>, cuja altura variou entre 20, 25 e 30 mm (diâmetro do frasco igual a 50 mm).

As amostras foram contadas por aproximadamente seis horas, procedendo-se a determinação da eficiência de contagem para o Cs-137 por meio da equação III.1:

$$\boxed{\varepsilon = \frac{C_R}{m_R \cdot A_R}} \quad (\text{III.1})$$

em que,

$\varepsilon$  = eficiência do detetor para o fotopico 661,6 keV do Cs-137;

$m_R$  = massa do material de referência (kg);

$C_R$  = contagem do material de referência (contagem por segundos);

$A_R$  = atividade do material de referência ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), ajustada para a data de análise.

A partir da equação III.1, pode-se determinar a eficiência do detetor para o Cs-137 em função da altura da amostra. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela III.2.

**Tabela III.2:** Eficiência do detetor, para o fotopico 661,6 keV do Cs-137, em função da altura da amostra.

Altura (cm)	Massa (g)	Eficiência (%)
2,0	58,29	$2,170 \pm 0,009$
2,5	67,61	$2,075 \pm 0,012$
3,0	80,72	$1,923 \pm 0,013$

Após a determinação da eficiência de contagem para o Cs-137, procedeu-se a análise instrumental deste radionuclídeo em materiais de referência para verificação da precisão e exatidão do método. As amostras foram colocadas em potes plásticos com alturas que variaram entre 20, 25 e 30 mm e contadas no detetor de Ge hiperpuro durante 150.000 segundos. A partir dos valores de contagem obtidos para a amostra de referência e conhecendo a eficiência de contagem do detetor (Tabela III.2), determinou-se a atividade da amostra por meio da equação III.1.

Foi observado que essa metodologia de cálculo não era adequada à determinação de baixos níveis de Cs-137. A análise realizada nos materiais de referência IAEA-307 (plantas marinhas) e IAEA/SD-N-2 (sedimento marinho), com respectivos valores certificados de 4,9 Bq.kg<sup>-1</sup> e 0,61 Bq.kg<sup>-1</sup> apresentaram erros superiores a 200%.

Assim, um procedimento distinto de análise foi desenvolvido para determinação de Cs-137 em amostras que continham baixos níveis deste radionuclídeo. Procedeu-se a contagem acumulativa da radiação de fundo (BG) do equipamento (contagem do pote plástico vazio e registro das contagens no fotopico correspondente ao Cs-137) em intervalos de tempo de 20.000 segundos, iniciando o registro após 70.000 segundos, em um tempo total de 150.000 segundos. A seguir, as amostras de referência foram colocadas nos potes plásticos e repetiu-se o mesmo procedimento de contagem efetuado para o BG.

Todos os espectros sofreram um processo de alisamento (“smoothing”) dentro do software MAESTRO II (EG&ORTEC, 1992), antes de serem analisados de acordo com a equação III.2:

$$S_i = \sum_{j=1}^5 C_j \cdot O_{i-3+j} \quad (\text{III.2})$$

em que,

$S_i$  = dados “smothed” no canal  $i$ ;

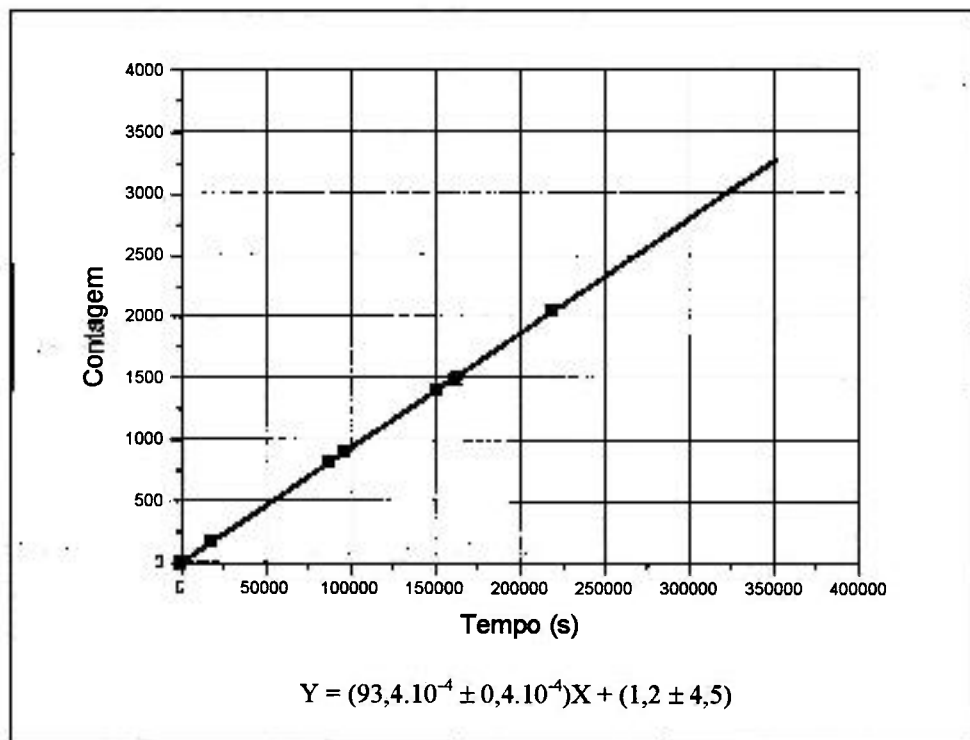
$C_j$  = o coeficiente de “smoothing”;

$O_i$  = dados originais no canal  $i$ .

Este é um algoritmo de alisamento binomial de cinco pontos, onde a área não é alterada. Foi feita a análise do Cs-137 utilizando-se 11 canais, sendo observado que esta quantidade de canais é ideal para análise de Cs-137 em baixas concentrações.

A partir das taxas de contagem do Cs-137 na amostra ( $C_A$ ) e no BG ( $C_{BG}$ ), pode-se obter as equações das duas retas ( $C_A$  versus  $t$ ) e ( $C_{BG}$  versus  $t$ ), os valores dos coeficientes angulares, e os respectivos desvios padrões  $\sigma_A$  e  $\sigma_{BG}$ .

O coeficiente angular da reta ( $C_A$  versus  $t$ ) deve ser maior que o apresentado pela reta ( $C_{BG}$  versus  $t$ ), para tornar possível a determinação do radionuclídeo. A Figura III.1 apresenta o gráfico da contagem do BG em função do tempo e a reta ajustada.



**Figura III.1:** Contagens de Cs-137 referentes à radiação de fundo (BG) em função do tempo.

A contagem líquida da amostra ( $\Delta C_L$ ) foi calculada subtraindo-se de ( $C_A \pm \sigma_A$ ) o valor ( $C_{BG} \pm \sigma_{BG}$ ). Conhecendo-se o valor de  $\Delta C_L$ , a eficiência de contagem do equipamento e a massa da amostra, foi possível determinar a atividade por meio da equação III.3:

$$A_A = \frac{\Delta C_L}{m_A \cdot t \cdot \varepsilon} \cdot 1000 \quad (\text{III.3})$$

em que,

$A_A$  = atividade da amostra em  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;

$\Delta C_L$  = contagem líquida da amostra (contagem por segundos);

$m_A$  = massa da amostra (gramas);

$t$  = tempo de contagem em segundos;

$\epsilon$  = eficiência de contagem para o fotopico 661,6 keV do Cs-137, conforme determinado pela equação III.1.

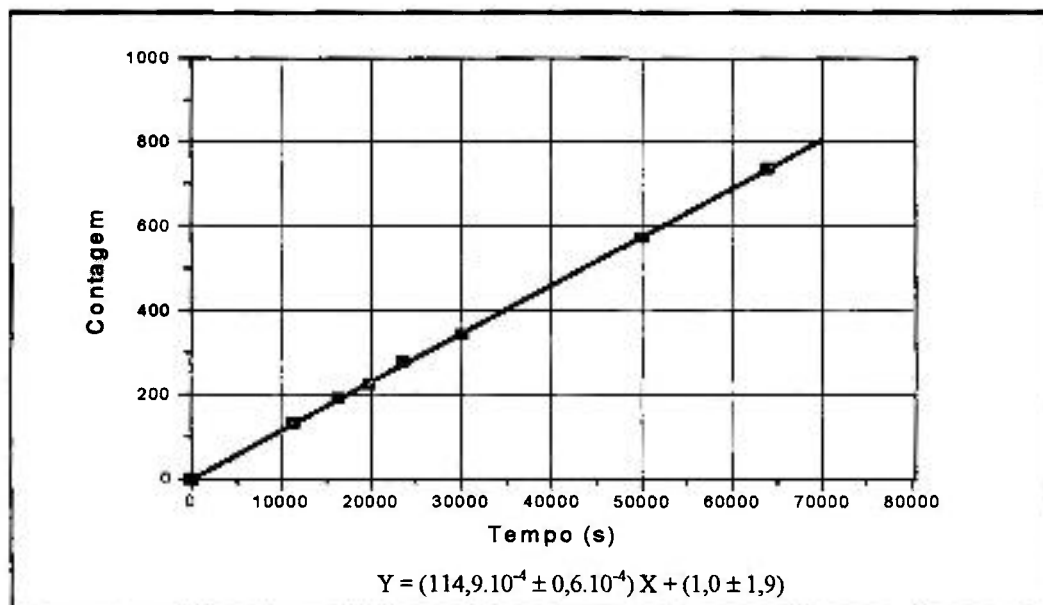
Para validação do método analítico, procedeu-se a análise de materiais de referência com baixa concentração de Cs-137: solo (Soil-6), plantas marinhas (IAEA-307), atum (IAEA-352) e sedimento marinho (IAEA/SD-N-2). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela III.3 e os gráficos ajustados nas Figuras III.2 a III.5.

**Tabela III.3:** Resultados obtidos dos níveis de Cs-137, em  $Bq.kg^{-1}$ , nos materiais de referência.

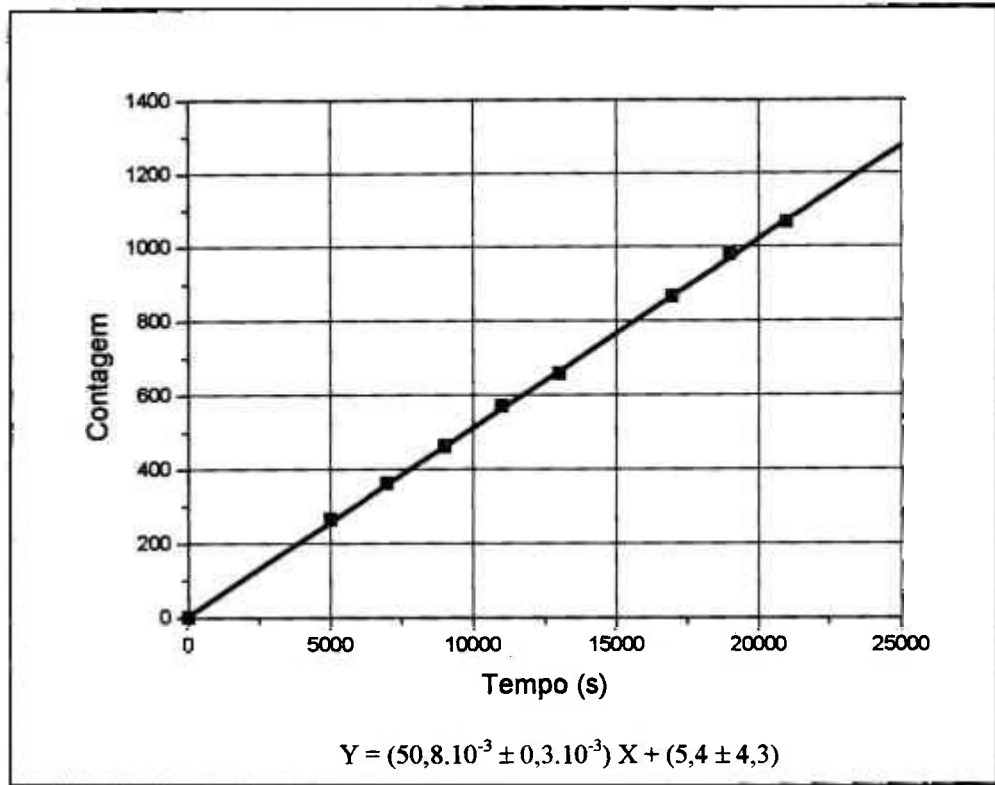
Material de Referência	Valor Certificado	Valor Obtido	C.V. (%) <sup>(1)</sup>	Erro (%)
Soil-6	53,65 (51,43 - 57,91) <sup>(2)</sup>	54 ± 1	1,8	0,6
IAEA-307	4,9 (4,5 - 5,2) <sup>(2)</sup>	4,7 ± 0,5	10,6	4,1
IAEA-352	2,7 (2,5 - 2,8) <sup>(2)</sup>	3,3 ± 0,5	15,1	22,2
IAEA/SD-N-2	0,8 (0,5 - 1,0) <sup>(2)</sup>	0,61 ± 0,09	14,7	23,8

(1) coeficiente de variação

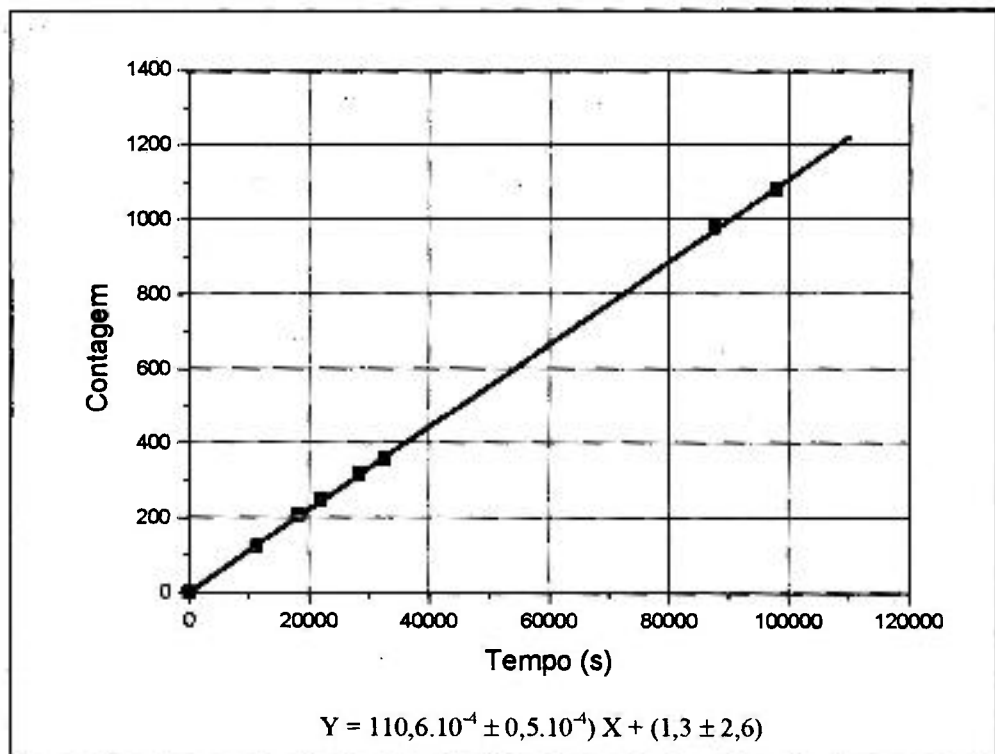
(2) intervalo de confiança



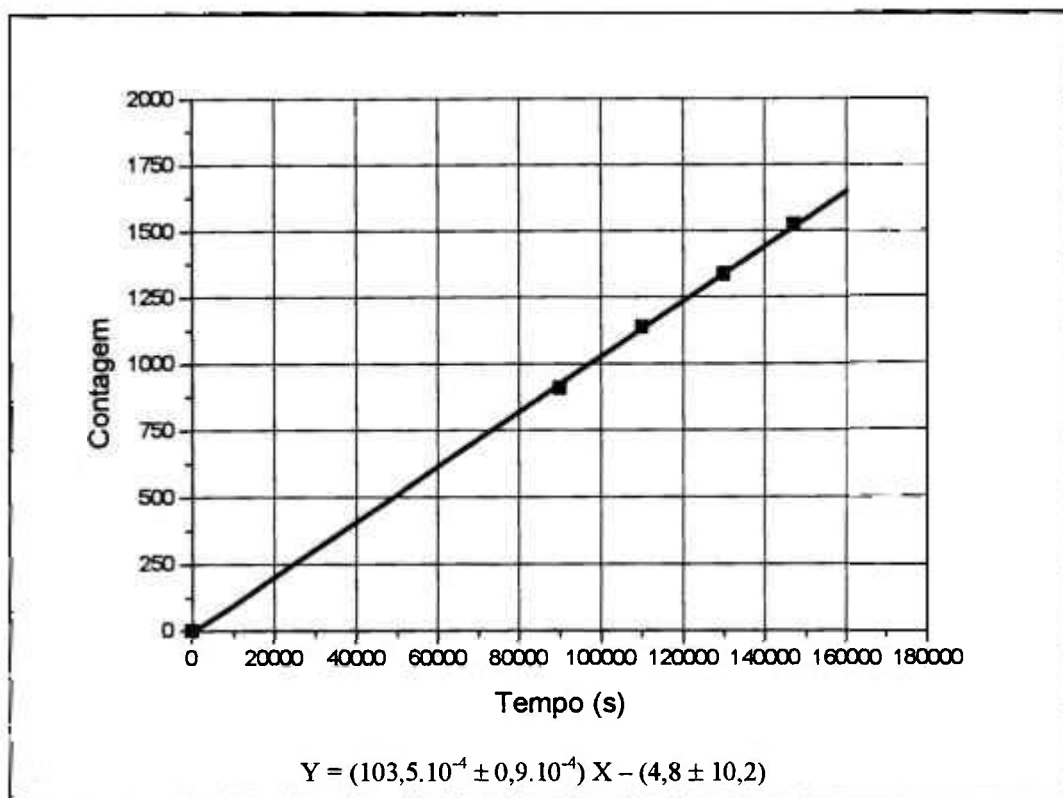
**Figura III.2:** Contagens de Cs-137 no material de referência IAEA-307 em função do tempo.



**Figura III.3:** Contagens de Cs-137 no material de referência Soil-6 em função do tempo.



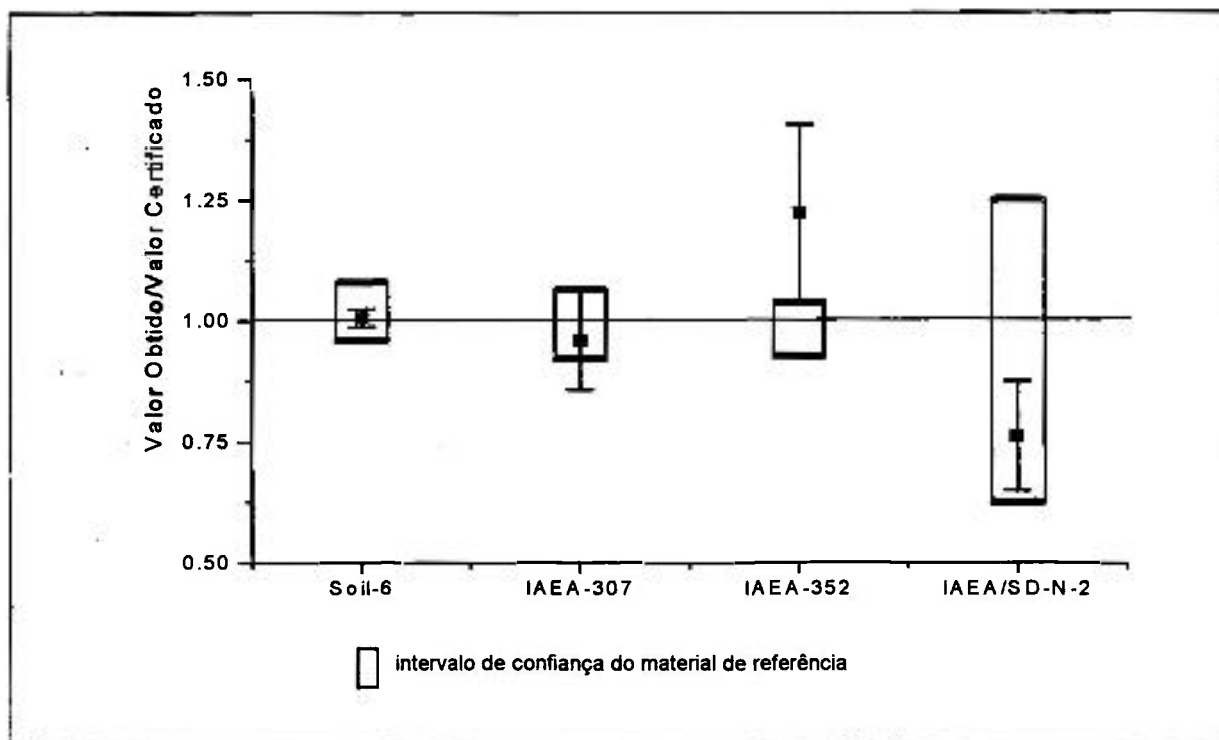
**Figura III.4:** Contagens de Cs-137 no material de referência IAEA-352 em função do tempo.



**Figura III.5:** Contagens de Cs-137 no material de referência IAEA/SD-N-2 em função do tempo.

Os valores obtidos podem ser melhor visualizados na Figura III.6, que apresenta o gráfico da normalização da concentração de Cs-137 na amostra em relação à concentração deste radionuclídeo no material de referência. Pode-se verificar que os resultados apresentaram uma exatidão entre 0,7 e 23,8% e uma precisão de 1,8 a 14,7%, indicando que a metodologia desenvolvida é aplicável à determinação de Cs-137 em baixas concentrações. Pode-se observar que em amostras com níveis de Cs-137 até  $5 \text{ Bq.kg}^{-1}$ , o erro foi inferior a 4%.

Resumindo, o método de análise instrumental para o Cs-137 consta das seguintes etapas: determinação da eficiência de contagem do detector, contagem acumulada da radiação de fundo (BG) e da amostra em intervalos regulares de tempo, levantamento da equação da reta para a radiação de fundo e da amostra e determinação da atividade do Cs-137 pela equação III.3.



**Figura III.6:** Gráfico de normalização do valor obtido pelo valor certificado.

### **III.6.2 – Análise de Pu-238 e Pu-239+240 em sedimentos marinhos**

Inicialmente, para a análise de plutônio foram realizados estudos em água deionizada, verificando as melhores condições para uma recuperação quantitativa deste elemento.

#### **III.6.2.1 - Eletrodeposição do plutônio**

Para otimização das condições experimentais da etapa de eletrodeposição do plutônio, utilizou-se o traçador radioativo de Pu-238, o qual possui o mesmo comportamento químico do Pu-239+240.

Em uma solução contendo 10 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M, adicionaram-se 1 mL de traçador radioativo de Pu-238 (15,4 mBq/mL) e 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,3 M. A solução foi levada à secar e então 0,3 mL de ácido sulfúrico concentrado e 4 mL de água, foram adicionados, sob aquecimento. O pH da solução foi ajustado para 2 com hidróxido de amônio concentrado. A solução foi transferida para um frasco de eletrodeposição (frasco plástico descartável contendo na tampa disco de aço inoxidável com 25 mm de diâmetro). O plutônio foi eletrodepositado a partir do sulfato de amônio, empregando uma corrente que variou de 1 A a 2 A, por um período de 60 a 90 minutos.

No final da eletrodeposição, adicionou-se 1 mL de hidróxido de amônio concentrado e a corrente foi desligada após um minuto. O disco foi lavado com acetona e colocado em um detetor alfa para contagem. Os resultados obtidos para a recuperação do plutônio em função da variação do tempo de eletrodeposição e da corrente estão apresentados na Tabela III.4.

**Tabela III.4:** Resultados obtidos para os experimentos de eletrodeposição do Pu-238.

Experimento	Corrente (A)	Tempo Eletrodeposição (min)	Recuperação (%)
(1)	1,0	60	91,2
(2)	1,0	90	100,0
(3)	1,8	75	100,0
(4)	2,0	60	100,0

Os resultados obtidos mostraram que a metodologia utilizada para a eletrodeposição apresenta uma recuperação quantitativa de plutônio a partir de 90 minutos com corrente mínima de 1 A.

### III.6.2.2 - Comportamento do plutônio na resina AG-1X8

Após o estudo da eletrodeposição do plutônio, foram realizados experimentos com a resina AG-1X8, estudando as melhores condições para a retenção e posterior eluição do plutônio.

O experimento consistiu na purificação do plutônio por meio de duas colunas de troca iônica contendo resina AG-1X8. Inicialmente foi estudada a segunda coluna, contendo trocador até 50 mm de altura e 8 mm de diâmetro, cujo condicionamento foi feito com 25 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M a uma vazão de uma gota ( $\sim 0,3$  mL) a cada 5 segundos.

A solução carga constituída de 10 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M e 1 mL de traçador radioativo de Pu-238 foi levada ao aquecimento adicionando-se 0,2 g de  $\text{NaNO}_2$ , esta solução foi percolada controlando-se a vazão em uma gota a cada 5 segundos. Em seguida, foi feita a lavagem da coluna com 20 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M para eluição do amerício (este elemento está presente em um processo real) e depois 25 mL de  $\text{HCl}$  10 M para eluição do tório e demais interferentes. O plutônio foi eluído com 40 mL de  $\text{HCl}$  10 M contendo 0,6 g de  $\text{NH}_4\text{I}$ , a uma vazão de uma gota (0,3 mL) a cada 12 segundos. No eluído, procedeu-se à eletrodeposição do Pu-238 conforme descrito no item III.6.2.1. A recuperação do plutônio foi da ordem de 61%.

O experimento foi novamente repetido variando-se somente a vazão da solução carga e dos eluentes, para uma gota a cada 12 segundos. Os resultados obtidos foram superiores a 87%, indicando uma boa recuperação para o plutônio.

Depois de estudado as melhores condições de retenção e eluição do plutônio na segunda coluna de purificação foram realizados experimentos com a primeira coluna, que possuía o mesmo diâmetro, porém a altura do trocador foi de 100 mm. Esta coluna também foi condicionada com 50 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M a uma vazão de uma gota a cada 5 segundos.

A solução carga constituída de 10 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M e 1 mL de traçador radioativo de

Pu-238 foi levada ao aquecimento adicionando-se 0,2 g de  $\text{NaNO}_2$ , esta solução foi percolada na coluna controlando-se a vazão em uma gota a cada 12 segundos. Em seguida, foi feita a lavagem da coluna com 80 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M para simular a eluição do amerício, e depois 80 mL de  $\text{HCl}$  10 M para eluição do tório. O plutônio foi eluído com 80 mL de  $\text{HCl}$  1,2 M contendo 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrado, eletrodepositado e a seguir determinado por espectrometria alfa. O resultado obtido para a recuperação do plutônio neste processo foi de 100%.

### **III,6,2.3 - Determinação do Pu-239+240 em materiais de referência**

A partir dos bons resultados obtidos com o estudo realizado em água deionizada foram feitas análises de Pu-239+240 nos materiais de referência. Para a análise destes materiais foram utilizados de 1 a 12 g de amostra, dependendo do teor de plutônio presente. Às amostras, depois de secas em estufa a  $105^\circ\text{C}$ , foram adicionados de 50 a 100 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M com  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrado, para eliminação da matéria orgânica e 1 mL de traçador radioativo de Pu-238, sendo feita a lixiviação da amostra por 40 horas, sob aquecimento. Após este período, o resíduo foi separado do sobrenadante por filtração simples.

O sobrenadante foi levado quase à secura e retomado com água. A seguir foi adicionado 1 mL de carregador de ferro ( $10 \text{ mg de Fe.mL}^{-1}$ ), sob aquecimento. O pH da solução foi elevado a 8 com adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, precipitando então o hidróxido de ferro III, o qual foi filtrado e dissolvido com  $\text{HNO}_3$  concentrado. A próxima etapa consistiu na purificação por troca iônica, utilizando duas colunas contendo a resina aniônica AG-1X8. O plutônio foi retido na resina e a separação dos elementos interferentes foi realizada por meio de uma eluição seqüencial.

A primeira coluna foi condicionada com 80 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M, cuja vazão foi de uma gota a cada 5 segundos. A solução carga foi levada ao aquecimento adicionando-se 0,2 g de  $\text{NaNO}_2$ , convertendo o Pu(III) para Pu(IV). Após a percolação da solução carga, foi feita a lavagem da coluna com 80 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M para eluição do amerício, em seguida com 80 mL de  $\text{HCl}$  10 M para a eluição do tório e demais interferentes. O plutônio foi eluído com 80 mL de  $\text{HCl}$  1,2 M contendo 4 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nas etapas de lavagem e eluição adotou-se uma vazão de uma gota a cada 12 segundos.

O sobrenadante foi levado quase à secura sendo retomado com  $\text{HNO}_3$  8 M fazendo-se, então, nova purificação do plutônio na segunda coluna AG1-X8, que também foi condicionada com 50 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M.

A solução carga foi levada novamente ao aquecimento, adicionando-se 0,2 g de  $\text{NaNO}_2$ . Após a percolação, foi feita a lavagem da coluna com 25 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M para eluição do amerício, e depois 20 mL de  $\text{HCl}$  10 M para eluição do tório. O plutônio foi eluído com 40 mL de  $\text{HCl}$  10 M contendo 0,6 g de  $\text{NH}_4\text{I}$ . O controle da vazão foi similar ao da primeira coluna.

O sobrenadante foi levado quase à secura e o iodo presente foi eliminado com ácido nítrico concentrado. A solução foi retomada com 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,3 M, levada à secura e a seguir adicionou-se 0,3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 4 mL de água sob aquecimento. O pH da solução foi ajustado para 2 com hidróxido de amônio concentrado. A solução foi transferida para um frasco de eletrodeposição (frasco plástico descartável contendo na tampa disco de aço inoxidável). O plutônio foi eletrodepositado aplicando-se uma corrente de 1,8 A por 75 minutos.

No final da eletrodeposição, foi adicionado 1 mL de hidróxido de amônio concentrado e a corrente foi desligada após um minuto. O disco foi lavado com acetona e colocado em um detector alfa para contagem. As amostras foram contadas por um tempo que variou de 100.000 a 250.000 segundos e a atividade do Pu-239+240 foi determinada por meio da equação III.4:

$$A_{Pu-239+240} = \frac{C_{Pu-239+240}}{t \cdot R_{Pu} \cdot \varepsilon \cdot m} \quad (III.4)$$

em que,

$A_{Pu-239+240}$  = atividade do Pu-239+240 em Bq.kg<sup>-1</sup> ou Bq.L<sup>-1</sup>;

$C_{Pu-239+240}$  = contagem do Pu-239+240;

t = tempo de contagem, em segundos;

$R_{Pu}$  = recuperação do plutônio determinada pelos traçadores de Pu-238 ou Pu-242;

$\varepsilon$  = eficiência de contagem do detetor;

m = massa da amostra, em quilogramas, ou volume da amostra, em metros cúbicos.

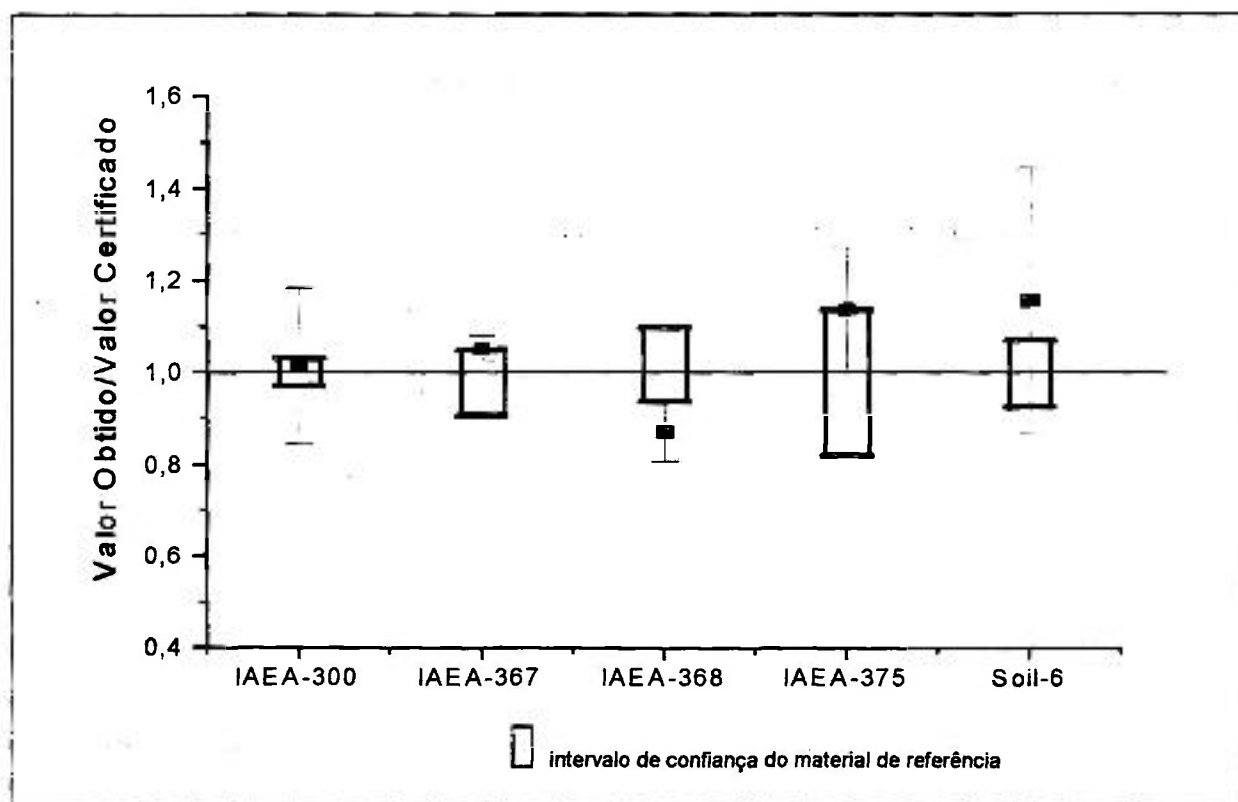
Os resultados obtidos para os diversos materiais de referência analisados estão apresentados na Tabela III.5. A Figura III.7 apresenta o gráfico de normalização dos valores obtidos com os valores certificados. Pode-se observar que a metodologia desenvolvida possui uma precisão que variou de 2,5 a 25%, e uma exatidão de 1,4% a 15,4%. A recuperação do plutônio variou de 30% a 75%, estando de acordo com os dados apresentados na literatura. A grande variação nestes valores está relacionado a vários fatores já descritos anteriormente, como perda do plutônio por volatilização, interferentes na deposição, entre outros. Deve-se ressaltar que mesmo amostras com níveis tão baixos, como 0,3 Bq.kg<sup>-1</sup> podem ser analisadas por esse método, com erros em torno de 14%.

**Tabela III.5** - Resultados obtidos dos níveis de Pu-239+240, em Bq.kg<sup>-1</sup>, nos materiais de referência.

Amostra	Massa (g)	Valor certificado	Valor obtido	C.V.(%)*	Erro (%)
IAEA-300 (sedimento marinho)	3 - 5	3,55 (3,44 - 3,65)	3,6 ± 0,6 (n = 6)	16,7	1,4
IAEA-367 (sedimento marinho)	1,3 - 1,5	38 (34,4 - 39,8)	40 ± 1 (n = 6)	2,5	5,2
IAEA-368 (sedimento marinho)	1,8 - 2,0	31 (29 - 34)	27 ± 2 (n = 2)	7,4	14,8
IAEA-375 (sedimento marinho)	10	0,299 (0,245 - 0,339)	0,34 ± 0,04 (n = 1)	11,8	13,7
SOIL-6 (solo)	10 - 11	1,04 (0,962 - 1,110)	1,2 ± 0,3 (n = 3)	25	15,4

n = número de determinações

(\*) = coeficiente de variação



**Figura III.7:** Normalização do valor obtido para o Pu-239+240 nos materiais de referência.

Para minimizar o tempo de análise e baseando-se em dados da literatura, o número de colunas para purificação do plutônio foi reduzido para uma coluna, mantendo-se as dimensões de

100 mm de altura de trocador e 8 mm de diâmetro. O procedimento utilizado foi o mesmo descrito anteriormente para a segunda coluna. Foram realizados testes com materiais de referência, utilizando-se o traçador de Pu-242, possibilitando desta forma, a determinação do Pu-238. Os resultados estão apresentados na Tabela III.6, indicando que a adaptação na metodologia não causou problema algum na determinação da atividade do plutônio.

**Tabela III.6:** Resultados obtidos para o Pu-238 e Pu-239+240 nos materiais de intercomparação.

Amostra	Valor certificado	Valor obtido	C.V.(%)*	Erro (%)
EML-9804SO (solo) (Pu-239+240)	5,305 ± 1,167	4,3 ± 0,4 (n = 3)	9,3	18,9
IAEA-384 (sedimento marinho) (Pu-239+240)	107,0 (105,4 – 108,9)	95 ± 8 (n = 4)	8,4	11,2
IAEA-384 (sedimento marinho) (Pu-238)	38,95 (38,10 – 39,60)	36 ± 2 (n = 4)	5,5	7,6

n = número de determinações  
(\* ) = coeficiente de variação

#### **III.6.2.4 - Estudo da interferência do traçador de Pu-238 na atividade do Pu-239+240**

Devido aos baixos níveis de Pu-239+240 existentes nos sedimentos brasileiros, deve-se proceder a contagem da amostra por um longo tempo. Dependendo do traçador utilizado e da sua quantidade, este pode interferir na determinação do Pu-239+240.

Na primeira etapa do levantamento dos níveis de Pu-239+240 em sedimentos, a Divisão de Radioquímica do IPEN não possuía traçador radioativo de Pu-242, cuja principal energia da emissão alfa é da ordem de 4,90 MeV, ideal para a determinação de Pu-239+240, que emite partículas alfa com diversas energias, sendo a principal da ordem de 5,16 MeV. O Pu-242 é um

elemento fissionável, daí a dificuldade de adquirir este radionuclídeo no mercado internacional.

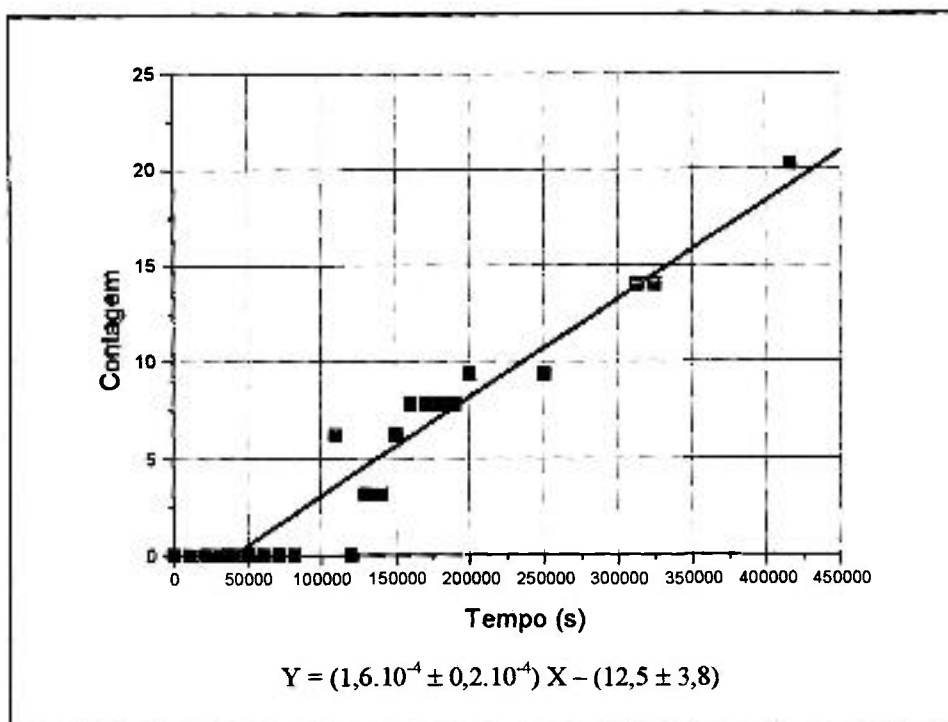
Assim, foi utilizado o traçador radioativo de Pu-238, que possui uma energia de emissão alfa da ordem de 5,50 MeV. Porém, foi observado que ao se empregar 1 mL de traçador radioativo de Pu-238, com atividade específica de  $(61,5 \pm 3,0)$  mBq, após um tempo de contagem que variou de 150.000 a 550.000 segundos havia contagens referentes ao traçador de Pu-238 na região do Pu-239+240, somadas a radiação de fundo do equipamento.

Para uma melhor observação da região espectral referente aos radionuclídeos de interesse, o detetor alfa foi novamente calibrado com uma fonte emissora de raios alfa e procedeu-se à análise de uma solução contendo Pu-238, na ausência de Pu-239. As etapas de análise foram as mesmas descritas no item III.6.2.3.

Nos 30 canais utilizados para o espectro de emissão alfa do Pu-239+240 foram observadas contagens referentes ao Pu-238. Fez-se então, um gráfico da contagem acumulada versus tempo e, um ajuste, obtendo-se uma equação da reta indicada na Figura III.8.

A radiação de fundo para a região do Pu-239+240 no detetor foi de  $1,6 \cdot 10^{-5}$  cps, podendo-se afirmar que a contagem medida não é uma radiação de fundo, mas sim, uma interferência da atividade do Pu-238 na região correspondente à emissão alfa do Pu-239+240.

A interferência medida contribui, em média, com 0,5% do total da contagem do Pu-238, podendo ser desprezada para o cálculo do rendimento de recuperação do plutônio. Entretanto, acarreta uma interferência significativa na atividade do Pu-239+240 e deve ser levada em consideração no cálculo da atividade deste.



**Figura III.8:** Gráfico ajustado da interferência do Pu-238 na região do Pu-239+240.

A atividade do Pu-238 na região do Pu-239+240 foi calculada por meio da equação III.5:

$$AP_{Pu-238} = \frac{C_{Pu-238}}{\varepsilon \cdot R_{Pu-238}} \quad (III.5)$$

em que,

$AP_{Pu-238}$  = atividade do Pu-238 na região do Pu-239+240 em Bq;

$C_{Pu-238}$  = contagem total do Pu-238 na região de emissão alfa do Pu-239+240, ajustada pela equação da reta (indicada na Figura III.8), em função do tempo de contagem da amostra;

$\varepsilon$  = eficiência de contagem do detetor alfa;

$R_{Pu-238}$  = recuperação do traçador radioativo de Pu-238, determinado pela equação III.6

$$R_{Pu-238} = \frac{C_{Pu-238}}{t \cdot \varepsilon \cdot A_{Pu-238}} \quad (III.6)$$

sendo,

$R_{Pu-238}$  = recuperação do traçador radioativo de Pu-238;

$C_{Pu-238}$  = contagem total do Pu-238;

t = tempo de contagem em segundos;

$A_{Pu-238}$  = atividade do traçador de Pu-238;

$\varepsilon$  = eficiência de contagem do detetor alfa;

Para verificar o grau desta interferência, 10 g de uma amostra que não possua Pu-239+240 e utilize 61,5 mBq de traçador de Pu-238, a atividade de Pu-239+240 medida após 500.000 segundos será de 0,016 Bq.kg<sup>-1</sup>. Comparando este valor com os obtidos para a costa brasileira tem-se que, em alguns casos, o valor obtido corresponde a mais que 100% do nível do radionuclídeo na amostra, indicando que a interferência medida deve ser levada em consideração no cálculo da atividade do Pu-239+240.

Para minimizar a interferência do Pu-238 em outros experimentos a atividade foi diminuída de 61,5 mBq para 15,4 mBq.

### **III.7 – Determinação de Sr-90 em sedimento marinho**

Na análise de Sr-90, seguiu-se a metodologia descrita nos trabalhos de FIGUEIRA (1994) e FIGUEIRA e CUNHA (1995). Para a análise de Sr-90 em sedimentos foram necessários de 30 a 50 g de amostra, na qual adicionaram-se carregador de estrôncio (20 mg de Sr. g de amostra<sup>-1</sup>),

1 mL de traçador radioativo de Sr-85, 100 mL de  $\text{HNO}_3$  8 M e gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, deixando-se sob aquecimento durante 20 horas com agitação periódica e adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. A solução foi filtrada em papel de filtro Whatman 40, evaporada a 50 mL, sendo adicionados água e 1 mL de carregador de ferro (10 mg de  $\text{Fe}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). A solução foi resfriada procedendo-se a precipitação do hidróxido de ferro III; neste momento, anotou-se a data e a hora para posterior correção do decaimento radioativo, já que se inicia o crescimento do Y-90 no Sr-90 ( $t_1$ ).

A solução contendo o estrôncio foi colocada em um pote plástico e o Sr-85 foi detectado por espectrometria gama, determinando-se a recuperação do Sr-85 por meio de um padrão de Sr-85 contendo o mesmo volume de amostra. A recuperação foi em média superior a 67%. Após esta etapa, a solução foi levada ao refrigerador permanecendo por no mínimo 14 dias, que é o tempo necessário para que o Y-90 cresça no Sr-90.

Decorridos os 14 dias, adicionou-se à amostra 1 mL de carregador de ítrio (10 mg de  $\text{Y}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), sob aquecimento. Em seguida, o ítrio foi precipitado na forma de hidróxido pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, neste momento, anotou-se o dia e a hora da separação para posterior correção do decaimento radioativo do Y-90 ( $t_2$ ). O Y-90 foi purificado de resíduos de Sr-90 por meio da dissolução do precipitado de Y-90 com  $\text{HCl}$  concentrado e re-precipitação do ítrio com hidróxido, centrifugou-se o precipitado e o sobrenadante foi descartado. Esta operação foi repetida por quatro vezes.

O hidróxido de ítrio foi dissolvido com  $\text{HCl}$  concentrado e adicionou-se 3 mL de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1 M, o pH da solução foi ajustado entre 3 e 4, com a precipitação do oxalato de ítrio. Este foi filtrado, em papel de filtro Whatman 42, previamente seco e pesado, sendo novamente seco sob a ação de luz infravermelho. O precipitado de oxalato de ítrio foi pesado, determinando-se a recuperação do ítrio por gravimetria. O rendimento de recuperação do ítrio variou de 70% a 100%.

O oxalato de ítrio foi colocado em suporte próprio para contagem beta e contado em um

detetor Geiger-Müller de baixa radiação de fundo. A determinação da atividade do Sr-90 a partir do Y-90 foi feita pela equação III.7:

$$A_{Sr-90} = \frac{cps - BG}{R_{Sr} \cdot R_Y \cdot E_Y \cdot (1 - e^{-\lambda t_1}) \cdot e^{-\lambda t_2} \cdot m} \quad (III.7)$$

em que,

$A_{Sr-90}$  = atividade do Sr-90 em Bq.kg<sup>-1</sup> ou Bq.L<sup>-1</sup>;

cps = contagem por segundo obtida para o Y-90;

BG = valor da radiação de fundo do equipamento (cps);

$R_{Sr}$  = rendimento de recuperação do estrôncio, determinado pela recuperação do Sr-85;

$R_Y$  = rendimento de recuperação do ítrio, determinado gravimetricamente;

$E_Y$  = eficiência de contagem para o Y-90;

$\lambda$  = constante de decaimento do Y-90;

$t_1$  = tempo de crescimento do Y-90, após a separação do Sr-90 na etapa de precipitação do Fe(OH)<sub>3</sub>;

$t_2$  = tempo de decaimento do Y-90, após a separação do Sr-90 na etapa de precipitação do Y(OH)<sub>3</sub>;

$m$  = massa da amostra, em quilogramas, ou volume, em metros cúbicos.

### **III.8 – Branco das análises de sedimento marinho**

Os brancos referentes à análise de Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 foram feitos utilizando-se a mesma quantidade de reagente da amostra original e procedeu-se à mesma metodologia de determinação dos radionuclídeos em estudo. Os valores de contagem do branco foram subtraídos dos valores de contagem medidos na amostra original.

### **III.9 - Determinação simultânea de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de água do mar**

Em 60 L de água do mar foram adicionados 500 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e os traçadores radioativos de Cs-134, Pu-242 e Sr-85, além de 1 mL de carregador de cério (10 mg de Cs.mL<sup>-1</sup>), 3,0 g de estrôncio [Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e 200 mg de carregador de Fe (FeCl<sub>3</sub>). A solução foi então deixada em agitação por duas horas.

O plutônio foi co-precipitado com o hidróxido de ferro III, adicionando-se NH<sub>4</sub>OH concentrado até o pH atingir 7, a solução foi agitada por aproximadamente quatro horas, deixando-se em decantação à noite. No dia seguinte, o sobrenadante foi retirado por sucção, o precipitado foi filtrado em papel de filtro Whatman 40, seco em estufa a 110°C e então dissolvido com HNO<sub>3</sub> 8 M, procedendo-se a purificação do Pu-238 e Pu-239+240, conforme descrito no item III.6.2.3. O rendimento de recuperação do Pu-242 foi, em média, da ordem de 33%.

Ao sobrenadante resultante da pré-concentração do plutônio foi adicionado HNO<sub>3</sub> concentrado até pH 2 e em seguida, foi feita a pré-concentração do cério com a adição de

fosfomolibdato de amônio (AMP) recém-preparado, conforme indicado no item III.2. Novamente a solução foi agitada por quatro horas, deixando-se decantar a noite. No dia seguinte, o sobrenadante foi retirado por sucção, a solução foi transferida para um béquer de 4 litros, deixando-se decantar, e o sobrenadante foi retirado por sucção. O AMP foi transferido para um pote plástico de aproximadamente 200 mL de capacidade e o Cs-137 determinado por espectrometria gama, conforme item III.6.1. O rendimento de recuperação do Cs-134 foi, em média, da ordem de 48%.

O Sr-90 foi determinado no sobrenadante resultante da determinação do Cs-137. Ao sobrenadante foram adicionados 500 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , o pH foi elevado para 7 adicionando-se então 1100 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , precipitando o carbonato de estrôncio, cálcio e pequena parte do magnésio. A solução foi agitada por quatro horas e deixada em decantação durante a noite. O sobrenadante foi retirado por sucção e descartado. Ao precipitado foi adicionado 10% (v/v) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, precipitando o sulfato de estrôncio e desta forma, eliminou-se o cálcio e o magnésio por diferença de solubilidade destes sais em relação ao estrôncio.

O sulfato de estrôncio foi filtrado em papel de filtro Whatman 40 e convertido a carbonato com a adição de 60 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , precipitando o carbonato de sódio. Esta solução foi agitada por duas horas, ficando em decantação durante a noite. Em seguida, o sobrenadante foi retirado por sucção e descartado, o carbonato de estrôncio foi colocado em um pote plástico e o Sr-85 analisado por espectrometria gama. O rendimento de recuperação do Sr-85 foi, em média, da ordem de 63%.

O carbonato de estrôncio foi estocado por no mínimo 14 dias para que Sr-90 e Y-90 entrassem em equilíbrio radioativo, sendo que o procedimento de determinação do Sr-90 nesta etapa foi semelhante ao utilizado para os sedimentos marinhos, conforme item III.7.

### **III.9.1 – Branco das análises de água do mar**

O branco foi feito com 60 L de água deionizada, procedendo-se a mesma metodologia empregada para determinação dos diferentes radionuclídeos em água do mar. Os valores de contagem obtidos para o branco foram subtraídos do valor de contagem da amostra original.

*Nunca mais, oh bomba atômica  
Nunca, em tempo algum, jamais  
Seja preciso que mates  
Onde houver morte demais:  
Fique apenas tua imagem  
Aterradora miragem  
Sobre as grandes catedrais:  
Guarda de uma nova era  
Arcanjo insigne da paz!*

*Vinicius de Moraes  
("A Bomba Atômica")*

## **CAPÍTULO IV**

### **DETERMINAÇÃO E RESULTADOS DOS NÍVEIS DE Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 EM AMOSTRAS MARINHAS BRASILEIRAS**

A partir das metodologias para análise de Cs-137, Pu-238 e Pu-239+240 em amostras marinhas, foram feitas determinações destes elementos e do Sr-90 em amostras de sedimento marinho e água do mar coletadas ao longo do litoral sul brasileiro, na região que compreende parte da Margem Continental Sudeste Brasileira, a Plataforma Continental do Estado de São Paulo.

#### **IV.1 - Área de estudo**

A região de estudo compreende a Plataforma Continental do Estado de São Paulo, que está inserida na Margem Continental Sudeste Brasileira, estendendo-se do Cabo de Santa Marta Grande, em Santa Catarina (28°40' S) a Cabo Frio, no Rio de Janeiro (23°00' S), compreendendo uma área aproximada de 320.000 km<sup>2</sup> e um volume de água de aproximadamente 8.10<sup>13</sup> m<sup>3</sup>.

A plataforma continental brasileira possui uma largura de 50 km aumentando para 250 km ao longo do litoral paulista. A sua quebra ocorre, em média, a uma profundidade de 160 m. A topografia da área atualmente observada, resulta da superimposição de eventos geológicos que se estenderam do Cretáceo ao Pleistoceno, havendo o soerguimento da Serra do Mar e a subsidência da Bacia de Santos, com o abaixamento do nível do mar de aproximadamente 125 a 120 m no último máximo regressivo (~ 18.000 anos). As feições morfológicas da área costeira e da plataforma continental são então produtos de eventos tectônicos do final do Cretáceo e início do Terciário (ALMEIDA, 1976) e processos transgressivos-regressivos, ligados ao Quaternário (SUGUIO, 1994; RODRIGUES e col., 1999).

A sedimentação desta região foi estudada por FURTADO e MAHIQUES (1990) que associaram dados sedimentológicos com informações sobre circulação da área. Basicamente o fundo é constituído predominantemente por areias finas e muito finas, sendo a contribuição continental restrita basicamente às proximidades das fontes costeiras nas enseadas (RODRIGUES e col., 1999).

Quanto às massas d'águas presentes na Plataforma Continental do Estado de São Paulo, tem-se a mistura entre a Água Tropical, quente e salina (temperatura maior que 20°C e salinidade superior a 36,4), transportada sobre o talude continental para sul-sudoeste, na camada superficial (0 – 200 m) da Corrente do Brasil; a Água Central do Atlântico Sul (temperatura menor que 20°C e salinidade menor que 36,4) também transportada para sul-sudoeste ao longo do talude continental, porém na camada inferior da Corrente do Brasil (200 – 500 m); e por fim, a Água Costeira, resultante da mistura da descarga continental de água doce com as águas da plataforma continental, tendo a menor salinidade das águas presentes na plataforma (RODRIGUES e col., 1999).

## **IV.2 - Coleta das amostras**

A coleta das amostras foi feita pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. No total foram coletados, no período de novembro a dezembro de 1997, 600 L de água do mar e 15 sedimentos marinhos, os restantes foram coletados nos seguintes anos: 1976 (5 amostras), 1980 (11 amostras), 1984 (6 amostras) e 1986 (3 amostras) totalizando 40 amostras, o que permitiu um levantamento histórico da contaminação radioativa artificial desta região da costa brasileira.

As amostras de água foram coletadas na superfície do mar por meio de bomba e baldes plásticos. Em cada ponto foram coletados cerca de 120 L de água, que foram armazenados em bombonas plásticas. Ao chegar no laboratório, essas amostras foram acidificadas e armazenadas para posterior análise. Os sedimentos marinhos foram coletados na superfície de fundo, com um pegador do tipo “Van Veen”. A Figura IV.1 apresenta os pontos de coleta das amostras de água do mar e sedimento marinho.

## **IV.3 - Caracterização granulométrica e teor de carbonato nas amostras de sedimento marinho**

### **IV.3.1 - Caracterização granulométrica**

A caracterização granulométrica foi realizada no Instituto Oceanográfico. Esta análise foi feita pesando-se uma certa quantidade de amostra, previamente seca em estufa à 60°C por dois dias, para eliminar a água. Os teores de silte e areia foram determinados nas amostras pelo método do peneiramento e a análise das frações silte e argila foi feita pelo método da

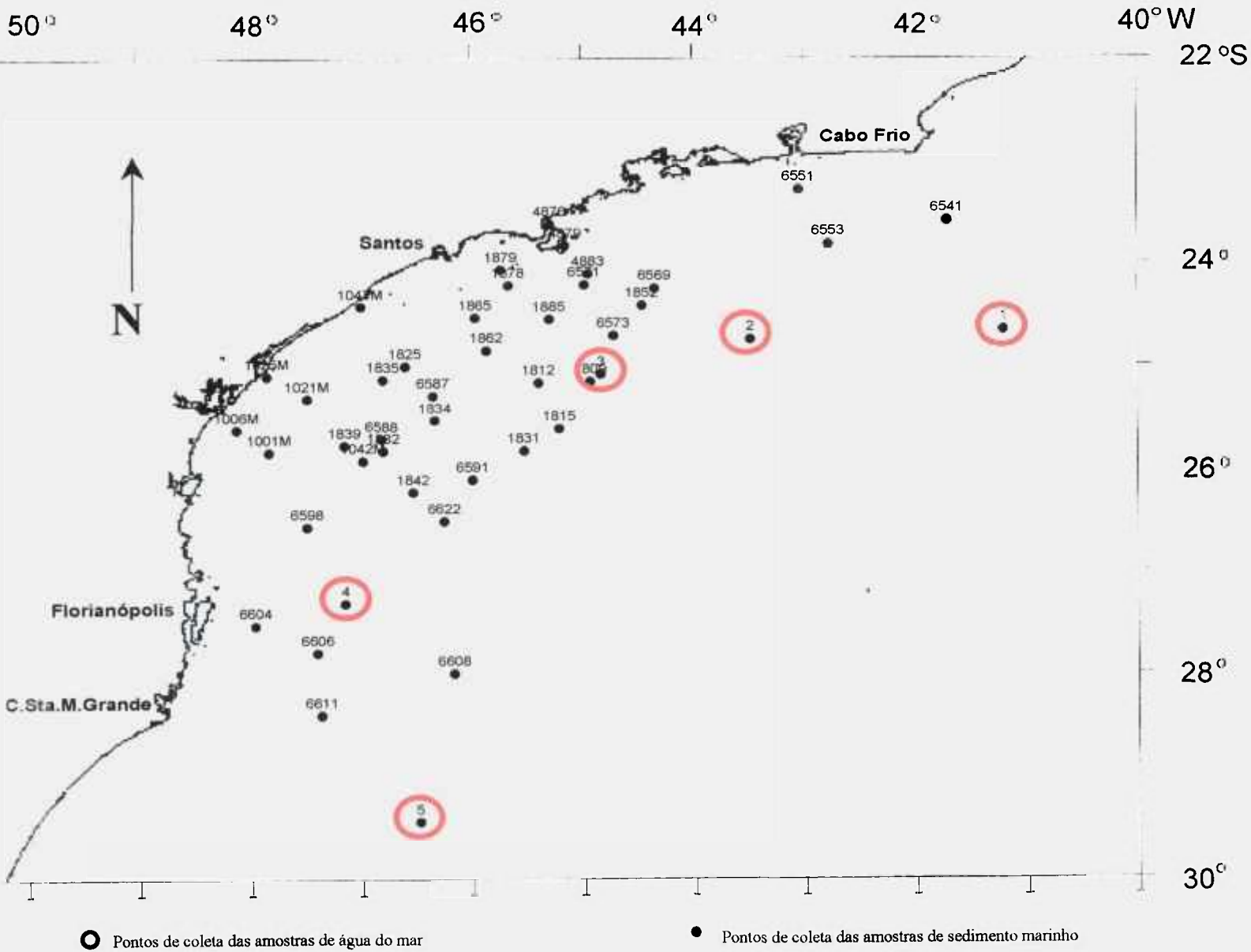
“pipetagem”, conforme descrito em SUGUIO (1985).

#### **IV.3.2 - Teor de carbonato**

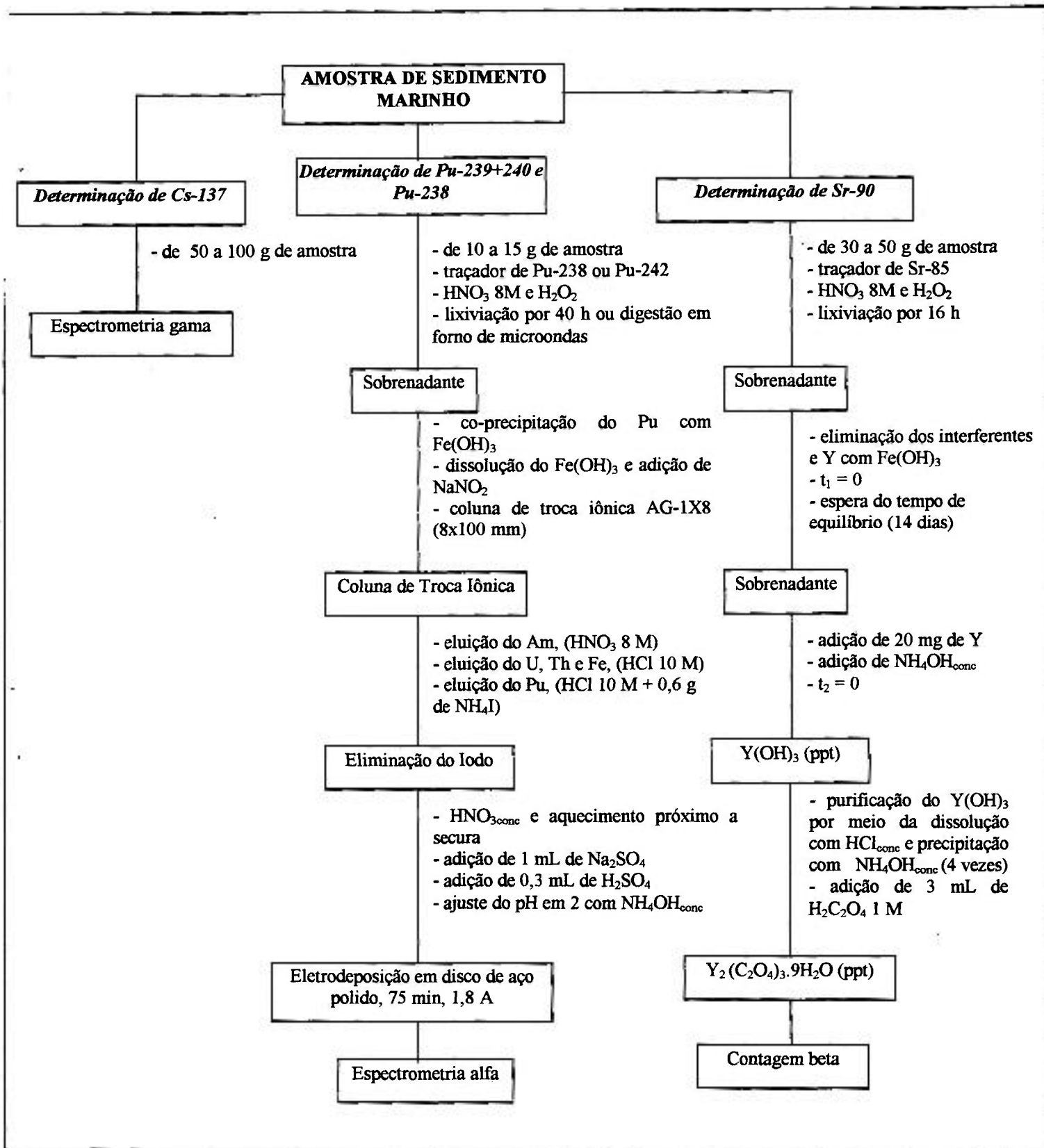
Para determinação do teor de carbonato, realizou-se um ataque ácido na amostra previamente seca e pesada, com HCl 10%, sendo então filtrada e novamente seca em estufa. O teor de carbonato foi determinado pela diferença de massa, os resultados obtidos para a granulometria e carbonato estão apresentados na Tabela IV.1.

#### **IV.3.3 - Determinação de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de sedimento marinho**

As amostras foram inicialmente secas em estufa a 80°C por dois dias. Os sedimentos foram moídos em almofariz de porcelana e armazenados em potes plásticos, procedendo-se a determinação da atividade dos radionuclídeos Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90, conforme descrito nas metodologias apresentadas no capítulo anterior. A Figura IV.2 apresenta o esquema sumarizado de determinação de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em amostras de sedimento marinho. Os níveis dos radionuclídeos estão indicados na Tabela IV.1.



**Figura IV.1:** Pontos de coleta das amostras de água do mar e sedimento marinho.



**Figura IV.2:** Esquema de determinação de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em amostra de sedimento marinho.

Tabela IV.1: Níveis de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240, Sr-90, granulometria e carbonato nos sedimentos marinhos coletados no litoral sul brasileiro.

Amostra	Ano	Prof. (m)	Latitude	Longitude	Cs-137 (Bq.kg <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	Cs-137 (Bq.kg <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>	Pu-238 (mBq.kg <sup>-1</sup> )	Pu-239+240 (mBq.kg <sup>-1</sup> )	Sr-90 (Bq.kg <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	Sr-90 (Bq.kg <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	CO <sub>2</sub> (%)
4876	1986	14	23°37,4'	45°17,7'	1,74 ± 0,06	1,35 ± 0,05	NA	38 ± 4	3,0 ± 1,3	2,3 ± 1,0	81,29	17,55	1,17	6,6
1025M	1984	15	25°06,0'	47°50,7'	0,88 ± 0,09	0,65 ± 0,07	NA	34 ± 2	0,6 ± 0,3	0,6 ± 0,3	99,90	0,10	0,00	1,5
1047M	1984	15	24°25,5'	47°19,6'	1,34 ± 0,04	0,99 ± 0,03	NA	46 ± 3	0,7 ± 0,5	0,7 ± 0,5	99,30	0,70	0,00	13,0
1006M	1984	20	25°37,7'	48°07,3'	0,50 ± 0,05	0,37 ± 0,04	NA	138 ± 10	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	99,41	0,59	0,00	3,0
1879	1976	34	24°04,0'	45°44,0'	1,35 ± 0,13	0,83 ± 0,08	NA	40 ± 5	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	100,00	0,00	0,00	7,5
1021M	1984	35	25°19,2'	47°29,0'	0,97 ± 0,08	0,72 ± 0,06	NA	37 ± 3	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	99,91	0,09	0,00	6,7
4879	1986	41	23°50,2'	45°09,0'	1,84 ± 0,08	1,43 ± 0,06	NA	227 ± 18	3,3 ± 1,9	2,5 ± 1,5	61,65	27,20	11,13	14,4
1001M	1984	45	25°51,0'	47°49,8'	1,47 ± 0,07	1,09 ± 0,05	NA	62 ± 3	1,0 ± 0,6	1,0 ± 0,6	94,70	3,10	2,20	11,2
1042M	1984	45	25°56,0'	46°59,0'	0,42 ± 0,17	0,31 ± 0,13	NA	135 ± 11	0,9 ± 0,8	0,9 ± 0,8	99,07	0,74	0,19	9,7
1825	1980	51	25°00,0'	46°36,0'	1,47 ± 0,07	0,99 ± 0,05	NA	62 ± 5	1,5 ± 0,9	1,0 ± 0,6	91,08	6,33	2,53	17,0
1878	1976	55	24°13,0'	45°40,0'	1,09 ± 0,10	0,67 ± 0,06	NA	56 ± 5	2,2 ± 2,0	1,3 ± 1,2	99,88	0,12	0,00	15,5
1835	1980	59	25°08,0'	46°48,0'	1,16 ± 0,12	0,78 ± 0,08	NA	< CMD <sup>(3)</sup>	1,5 ± 1,4	1,0 ± 0,9	83,48	13,97	2,54	17,9
1865	1976	65	24°32,0'	45°58,0'	1,18 ± 0,08	0,73 ± 0,05	NA	8 ± 2	1,5 ± 1,7	0,9 ± 1,0	78,90	17,15	3,96	19,4
1839	1980	70	25°47,0'	47°09,0'	1,23 ± 0,07	0,83 ± 0,05	NA	28 ± 5	4,2 ± 2,1	2,8 ± 1,4	69,32	25,35	5,34	18,9
1862	1976	73	24°51,0'	45°52,0'	2,03 ± 0,13	1,25 ± 0,08	NA	90 ± 8	3,3 ± 1,5	2,0 ± 0,9	46,71	37,69	15,60	18,5
1885	1976	79	24°33,0'	45°18,0'	0,86 ± 0,10	0,53 ± 0,06	NA	52 ± 3	3,7 ± 1,7	2,2 ± 1,0	91,74	5,47	2,79	28,4
6571	1997	79	24°12,7'	44°59,0'	0,44 ± 0,11	0,44 ± 0,11	38 ± 2	112 ± 5	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	74,60	7,99	5,99	65,6
4883	1986	82	24°06,4'	44°56,9'	1,00 ± 0,10	0,78 ± 0,08	NA	108 ± 9	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	89,53	4,76	5,71	48,0
6587	1997	84	25°17,4'	46°21,1'	1,79 ± 0,10	1,79 ± 0,10	28 ± 2	82 ± 4	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	11,02	75,29	13,13	20,2
6598	1997	97	26°34,5'	47°29,4'	1,52 ± 0,17	1,52 ± 0,17	38 ± 1	18,2 ± 0,6	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	2,33	56,35	41,32	26,3
6604	1997	98	27°32,1'	47°57,7'	1,39 ± 0,07	1,39 ± 0,07	15 ± 1	44 ± 2	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	7,57	61,62	30,81	17,2
6551	1997	99	23°17,5'	43°02,6'	1,65 ± 0,23	1,65 ± 0,23	53 ± 3	228 ± 10	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	26,60	38,86	34,54	28,3
6588	1997	100	25°43,0'	46°48,9'	1,44 ± 0,12	1,44 ± 0,12	27 ± 1	63 ± 3	0,7 ± 0,4	0,7 ± 0,4	0,52	73,53	25,95	26,6
1812	1980	111	25°10,0'	45°24,0'	1,54 ± 0,12	1,04 ± 0,08	NA	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	72,67	21,12	6,21	14,6
1834	1980	123	25°32,0'	46°20,0'	1,66 ± 0,21	1,12 ± 0,14	NA	76 ± 7	4,7 ± 2,7	3,1 ± 1,8	3,31	64,04	32,65	20,0
6541	1997	143	23°35,8'	41°42,4'	0,55 ± 0,09	0,55 ± 0,09	91 ± 4	58 ± 3	2,6 ± 0,8	2,6 ± 0,8	28,89	47,36	23,68	52,1
6569	1997	147	24°14,9'	44°21,0'	0,30 ± 0,09	0,30 ± 0,09	61 ± 3	44 ± 2	4,8 ± 1,3	4,8 ± 1,3	76,69	7,94	7,94	85,3
6573	1997	155	24°42,6'	44°43,4'	0,62 ± 0,07	0,62 ± 0,07	79 ± 4	59 ± 3	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	84,78	7,99	2,00	96,3
1815	1980	159	25°37,0'	45°13,0'	1,72 ± 0,24	1,16 ± 0,16	NA	133 ± 10	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	20,47	63,63	15,91	80,8
1842	1980	159	26°14,0'	46°32,0'	0,37 ± 0,18	0,25 ± 0,12	NA	37 ± 3	8,2 ± 2,6	5,4 ± 1,7	11,83	69,80	18,37	71,3
1852	1980	160	24°25,0'	44°28,0'	0,87 ± 0,12	0,59 ± 0,08	NA	4 ± 2	2,6 ± 2,1	1,7 ± 1,4	22,41	43,10	34,48	86,7
1809	1980	166	25°09,2'	44°56,0'	1,42 ± 0,19	0,96 ± 0,13	NA	117 ± 10	3,3 ± 2,4	2,2 ± 1,6	33,53	45,92	21,15	64,0
1831	1980	169	25°50,0'	45°32,0'	0,68 ± 0,12	0,46 ± 0,08	NA	22 ± 3	1,1 ± 2,3	0,7 ± 1,5	74,17	22,36	3,44	33,5
6606	1997	176	27°48,1'	47°24,0'	0,56 ± 0,07	0,56 ± 0,07	83 ± 4	113 ± 5	1,0 ± 0,6	1,0 ± 0,6	89,68	0,48	8,00	77,7
1832	1980	180	25°50,0'	46°48,0'	0,74 ± 0,15	0,50 ± 0,10	NA	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	21,58	65,87	12,55	66,1
6611	1997	197	28°24,4'	47°21,8'	0,51 ± 0,11	0,51 ± 0,11	88 ± 4	69 ± 3	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	4,09	55,62	39,20	58,7
6553	1997	225	23°49,1'	42°46,8'	0,50 ± 0,08	0,50 ± 0,08	< CMD <sup>(3)</sup>	96 ± 4	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	84,87	10,31	4,12	76,6
6591	1997	450	26°06,7'	45°59,8'	0,87 ± 0,10	0,87 ± 0,10	131 ± 6	77 ± 3	0,5 ± 0,7	0,5 ± 0,7	2,24	72,41	25,34	32,6
6622	1997	474	26°31,0'	46°15,3'	1,18 ± 0,08	1,18 ± 0,08	150 ± 5	117 ± 4	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	14,57	49,46	35,97	34,8
6608	1997	500	28°00,0'	46°09,9'	0,83 ± 0,09	0,83 ± 0,09	< CMD <sup>(3)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>	5,3 ± 2,2	5,3 ± 2,2	61,95	20,02	18,02	55,2

(1) Médias e desvios para 3 dias de contagem; (2) Valores ajustados para a data de análise (1997); (3) CMD - concentração máxima detectável (4,2 mBq.kg<sup>-1</sup>); (4) CMD - 0,1 Bq.kg<sup>-1</sup>; (5) N.A. - não analisado.

#### **IV.3.4 – Análise dos resultados para o sedimento marinho**

A partir dos dados apresentados na Tabela IV.1 foram realizados estudos com o objetivo de correlacionar os níveis de Cs-137, Pu-239+240 e Sr-90 em função das características das amostras e profundidade de coleta. Primeiramente, foram feitos gráficos de distribuição de frequência e de frequência acumulada para se observar a variação dos teores obtidos para os radionuclídeos analisados, conforme apresentados na Figura IV.3. Os dados mostram que os níveis para o Cs-137 variaram de 0,25 a 1,79 Bq.kg<sup>-1</sup>, para o Pu-238, de 15 a 150 mBq.kg<sup>-1</sup>, para o Pu-239+240, de 4 a 227 mBq.kg<sup>-1</sup> e para o Sr-90, de 0,5 a 5,4 Bq.kg<sup>-1</sup>. Estes valores foram comparados com outras regiões do mundo e estão apresentados na Tabela IV.2

**Tabela IV.2:** Níveis dos radionuclídeos nos sedimentos marinhos, em Bq.kg<sup>-1</sup>, em comparação com outras regiões do mundo.

Região	Autor	Profundidade de coleta (m)	Cs-137	Sr-90	Pu-239+240 (Pu-238)
Costa sul do Brasil	Este trabalho	Superfície do fundo (10 - 500)	0,30 - 1,79	<0,5 - 5,4	<0,004 - 0,228 (<0,015 - 0,150)
Antartica	Marzano e col., 1999	superfície do fundo	0,14 - 0,26	<0,10 - 0,36	0,0056 - 0,0908
Atol de Mururoa (lagoa)	Milles-Lacroix e col., 1999	core (0 - 2)	87 - 4710	251 - 11800	709 - 21400 (282 - 11700)
Baía da Argélia	Benamar e col., 1996 <sup>(a)</sup> ; Noureddine e Baggoura, 1999 <sup>(b)</sup>	20 <sup>(a)</sup> core (0 - 0,15) <sup>(b)</sup>	0,95 - 9,5	1,5 - 7,4	0,3 - 0,6 (0,02 - 0,05)
Costa da Coreia	Lee e col., 1998	core (0 - 0,14)	0,92 - 18,33-	-	0,06 - 2,5 (0,025 - 0,249)
Costa da Espanha	Gascó e col., 1992	superfície do fundo (50 - 1000)	-	-	0,67 - 5,22
Costa da Guatemala	Pérez-Sabino e col., 1999	superfície do fundo	1,09 <sup>(1)</sup>	-	0,164 - 0,348 <sup>(1)</sup> (0,0028 - 0,0113)
Costa da Síria	Othman e col., 1994	superfície do fundo	0,75 - 1,39	-	0,147 - 0,720
Golfo de Lion	Baxter e col., 1995	200 - 1000	-	-	1,92 - 8,45
Golfo da Arábia	Bou-Rabee e Bem, 1997	superfície do fundo (0 - 0,05)	<0,1 - 8,0	-	-
Mar da Irlanda	Mitchell e col., 1995	superfície do fundo	7,7 - 179	-	0,012 - 1,4
Mar Negro	IAEA, 1995; Strezov e col., 1996; Bologna e col., 1999	superfície do fundo (0 - 70)	6,6 - 249	1,53 - 7,64	0,07 - 0,68 (0,01 - 0,4)
Mar de Kara e Barents	Baskaran e col., 1995; Krosshavn e col., 1999	superfície do fundo (0 - 3)	6,5 - 15,3	0,6 - 0,7	0,009 - 0,627 (<0,265)
Mediterrâneo	IAEA, 1995; Marzano e col., 1999	superfície de fundo	1,0 - 31,3	<0,16 - 5,8	0,08 - 1,23 (0,004 - 0,03)
Reino Unido	McDonald e col., 1991	superfície do fundo	0,2 - 130	-	0,044 - 373

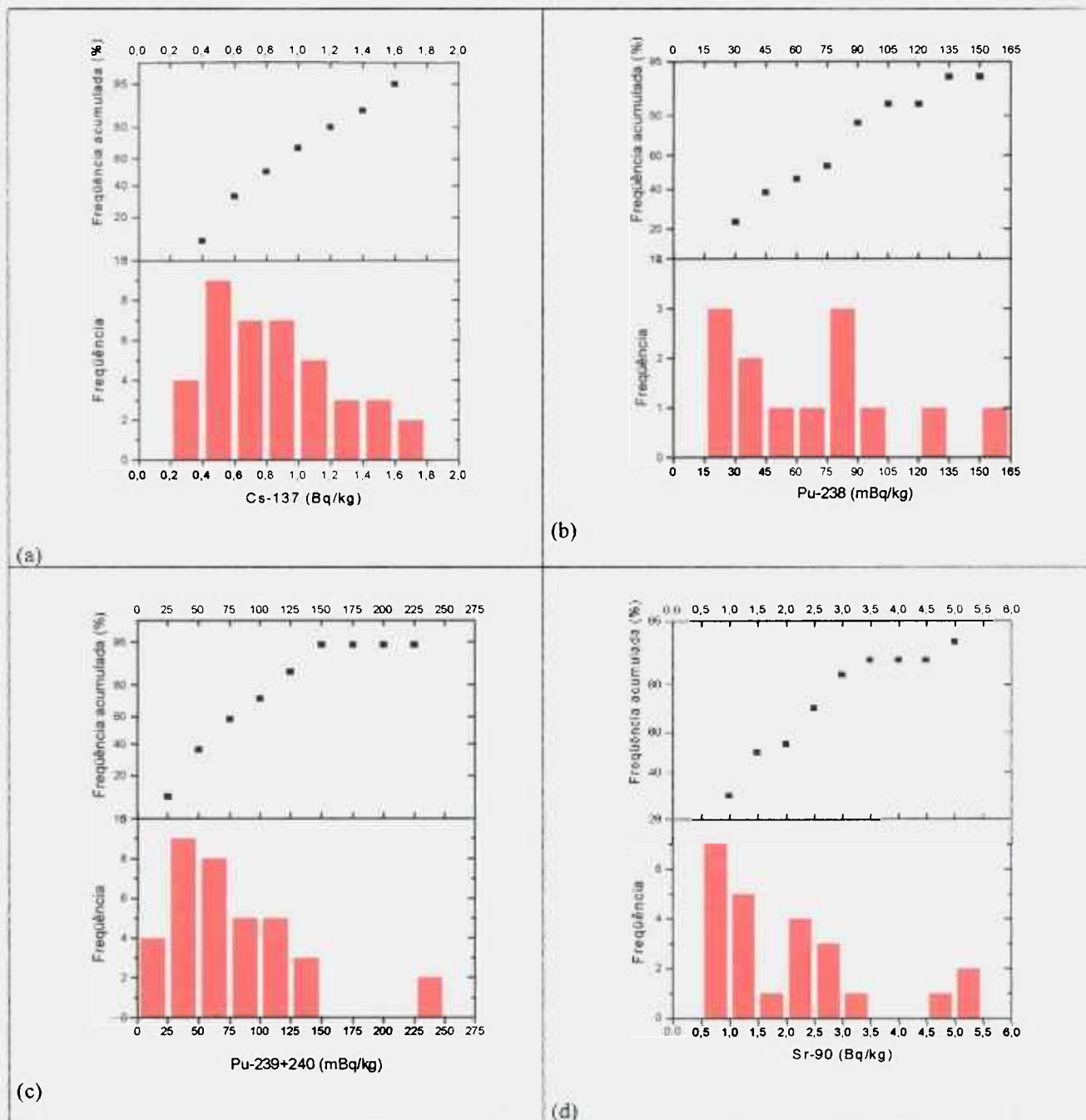
(1) Região do Oceano Pacífico

Pode-se observar na Tabela IV.2 que os níveis da costa brasileira são da mesma ordem de grandeza de regiões como a Baía da Argélia, Costa da Guatemala e da Síria, ou seja, de regiões não sujeitas a contaminação radioativa direta proveniente principalmente da descarga de rejeitos de instalações nucleares ou deposição de rejeitos radioativos como o Mar da Irlanda, o Reino Unido, o Mar Negro, o Mar Mediterrâneo, o Mar de Kara e Barents, o Atol de Mururoa, em alguns casos, como os mares europeus, o acidente de Chernobyl contribuiu em muito para o aumento dos níveis de radionuclídeos artificiais nesta região.

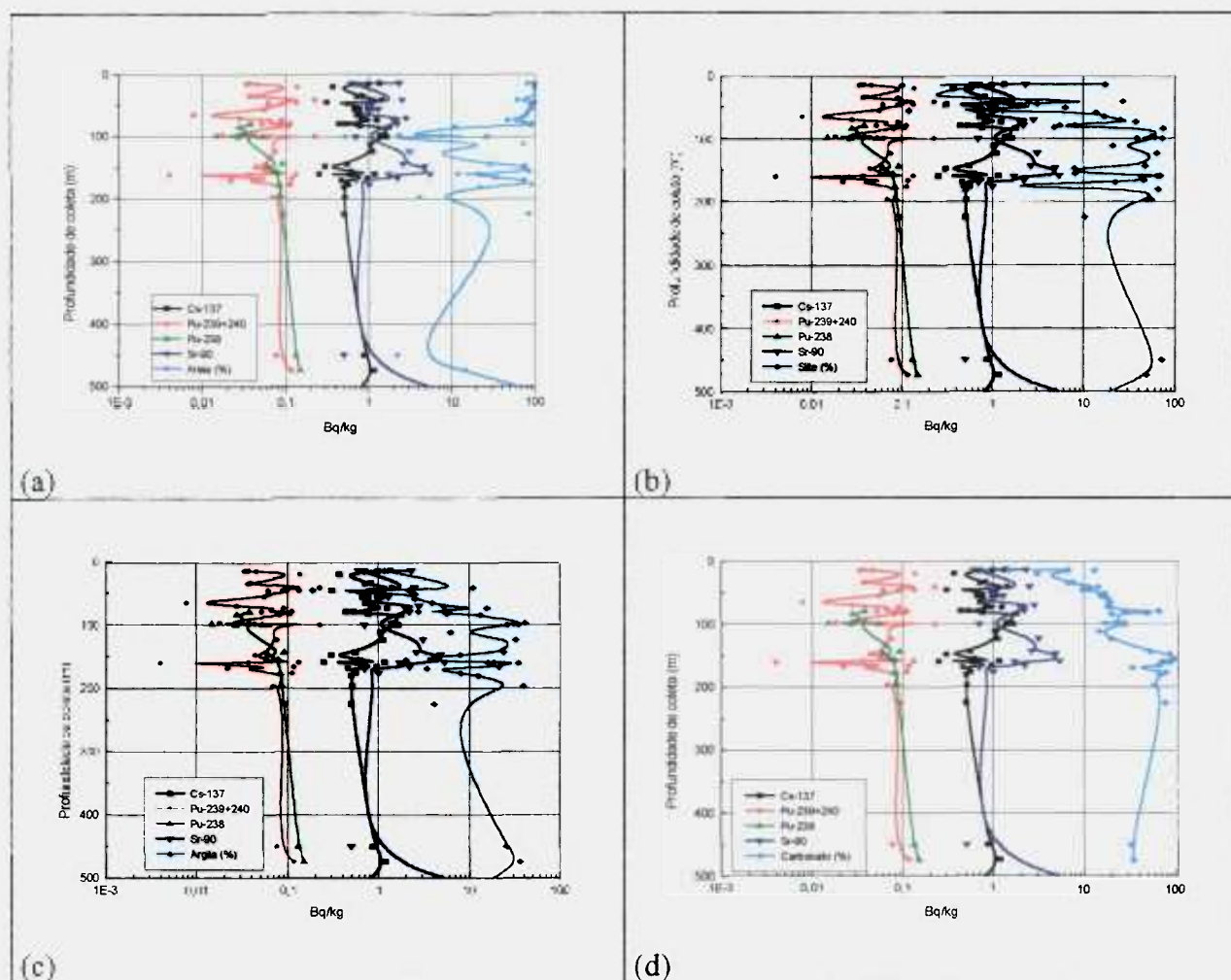
Foi também realizado um estudo dos níveis de Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240 em função das características granulométricas e do teor de carbonato, conforme indicado na Figura IV.4. A análise destes gráficos não mostraram de maneira clara como as características das amostras influenciaram no comportamento dos radionuclídeos, indicando somente a variação dos níveis em função da profundidade.

Ao analisar a Figura IV.4 observa-se a variação da concentração dos radionuclídeos ao longo da profundidade. O Cs-137 atingiu um máximo na região dos 70 m. No caso do Sr-90 ocorreu um máximo na faixa dos 150 m e o Pu-239+240 apresentou máximos na faixa dos 50, 70 e 150 m.

Enquanto isso, os teores de areia alcançaram um máximo na faixa de até 82 m, após esta profundidade ocorreram grandes variações. O silte e argila também apresentaram grande variação, apesar de tenderem a um aumento com a profundidade, o mesmo foi verificado para o carbonato. Estes valores são esperados, já que, na faixa acima dos 80 m, não se observam grandes movimentações de fundo oceânico e, as partículas finas tendem a se depositar mais facilmente, assim como as carapaças de animais marinhos mortos, o que explicaria uma tendência de aumento tanto do material fino (lama) como do carbonato.



**Figura IV.3:** Distribuição de frequência da concentração dos radionuclídeos no sedimento marinho: (a) Cs-137, (b) Pu-238, (c) Pu-239+240 e (d) Sr-90.



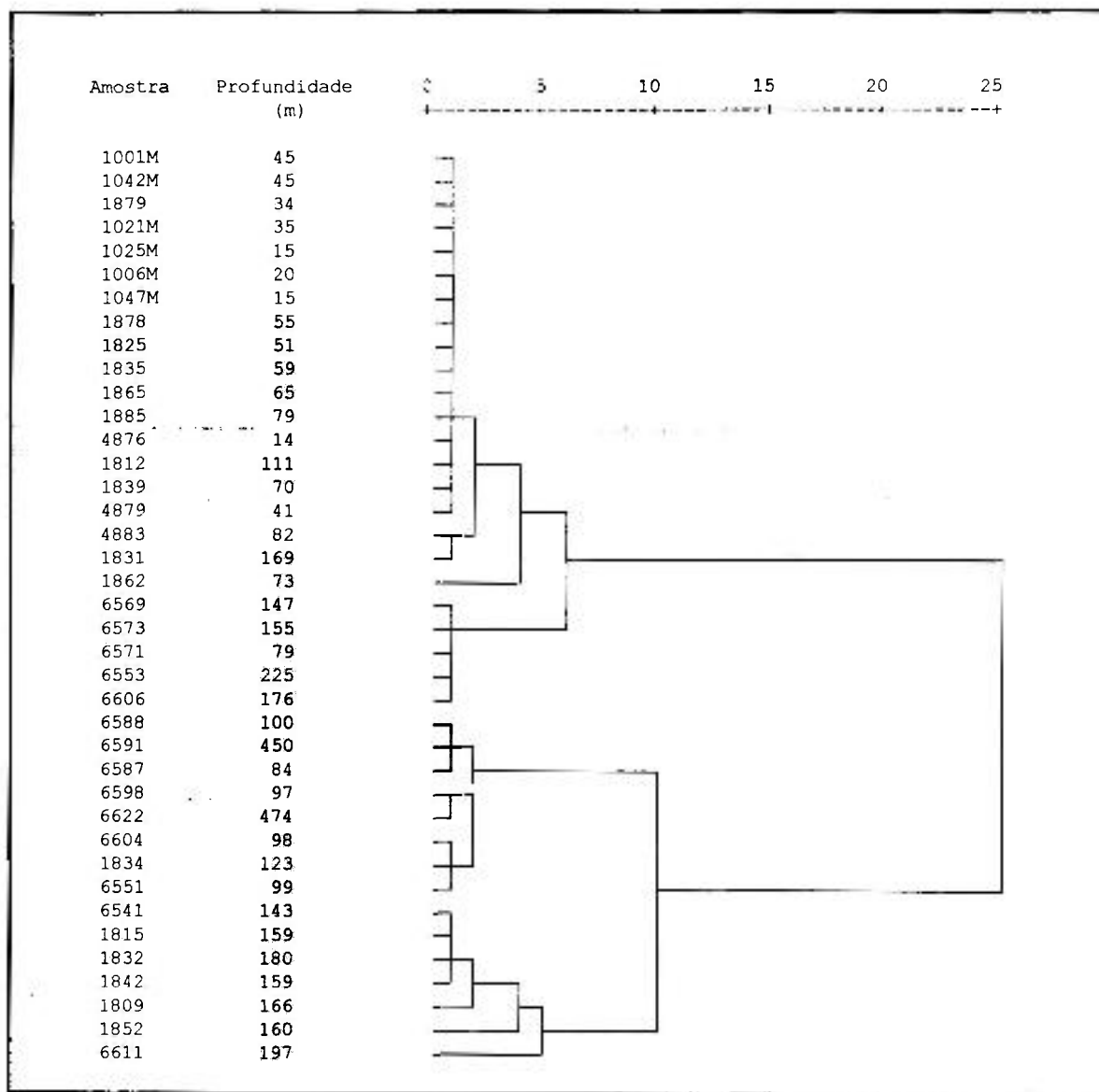
**Figura IV.4:** Variação dos níveis de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em função da profundidade e dos teores de: areia (a), silte (b), argila (c) e carbonato (d).

A partir dos dados obtidos foram realizados outros testes estatísticos para uma melhor compreensão dos resultados. Foi aplicado o teste de correlação de Pearson para os dados granulométricos e dos teores de carbonato entre as amostras, a fim de verificar se estas possuíam comportamento análogo. Os resultados estão apresentados na Tabela IV.3. Nesta tabela, os valores de  $r$  superiores a 0,75 (indicados em *itálico*) mostram que as amostras possuem uma correlação forte, enquanto que valores maiores ou menores que 0,5 indicam uma média e fraca correlação, respectivamente (FILHO, 1999).

Tabela IV.3: Coeficientes de correlação (r de Pearson) para os dados granulométricos e de carbonato entre as amostras de sedimento marinho.

Amostra	4876	1025M	1047M	1006M	1879	1021M	4879	1001M	1042M	1825	1878	1835	1865	1839	1862	1885	6571	4883	6587	6598	6604	
1025M	0,9823																					
1047M	0,9719	0,9938																				
1006M	0,9826	0,9999																				
1879	0,9778	0,9983	0,9989																			
1021M	0,9788	0,9987	0,9993	0,9989																		
4879	0,9923	0,9527	0,9560	0,9524	1,0000	0,9459	0,9436															
1001M	0,9773	0,9971	0,9994	0,9979	0,9998	0,9996	0,9436															
1042M	0,9765	0,9970	0,9994	0,9979	0,9998	0,9996	0,9403	1,0000														
1825	0,9740	0,9910	0,9994	0,9927	0,9996	0,9963	0,9403	0,9982	0,9981	0,9993	0,9916											
1878	0,9664	0,9904	0,9996	0,9920	0,9996	0,9961	0,9403	0,9980	0,9981	0,9921	0,9868	0,9986										
1835	0,9859	0,9857	0,9926	0,9875	0,9904	0,9901	0,9283	0,9922	0,9918	0,9928	0,9520	0,9835	0,9886									
1865	0,9870	0,9807	0,9879	0,9827	0,9855	0,9831	0,9675	0,9875	0,9870	0,9835	0,9915	0,9830	0,9793	0,9406								
1839	0,9884	0,9545	0,9854	0,9562	0,9554	0,9537	0,9875	0,9575	0,9565	0,9628	0,9915	0,9830	0,9793	0,9406	0,6734							
1862	0,9623	0,7549	0,7237	0,7540	0,7375	0,7405	0,9183	0,7368	0,7345	0,7358	0,7110	0,7907	0,8069	0,6780	0,3180	0,8395						
1885	0,9394	0,9644	0,9878	0,9676	0,9781	0,9764	0,8970	0,9818	0,9819	0,9905	0,9915	0,9830	0,9793	0,9406	0,3180	0,9702	0,7421					
6571	0,6225	0,6665	0,7454	0,6757	0,7090	0,7032	0,5389	0,7216	0,7220	0,7571	0,7632	0,7402	0,7402	0,6780	0,3180	0,9702	0,9132	0,9303				
4883	0,8326	0,8734	0,9231	0,8792	0,9004	0,8968	0,7754	0,9079	0,9083	0,9278	0,9324	0,9135	0,9091	0,8537	0,5237	0,9702	0,9132	0,9303				
6587	-0,2426	-0,4172	-0,4509	-0,4182	-0,4386	-0,4351	-0,1215	-0,4409	-0,4409	-0,4301	-0,4635	-0,3462	-0,3163	-0,1706	0,2811	-0,4771	0,7421	0,9303				
6598	-0,4876	-0,6223	-0,6793	-0,6552	-0,8524	-0,8740	-0,6869	-0,8822	-0,8835	-0,8928	-0,9064	-0,8562	-0,8432	-0,7564	-0,3638	-0,9335	0,9132	0,9303				
6604	-0,4876	-0,6534	-0,7245	-0,6605	-0,6930	-0,6873	-0,4581	-0,7018	-0,7034	-0,7249	-0,7425	-0,6091	-0,5883	-0,4639	0,0027	-0,7370	0,9132	0,9303				
6551	-0,5524	-0,6860	-0,7172	-0,6876	-0,7038	-0,7027	-0,4342	-0,7058	-0,7083	-0,7014	-0,7275	-0,6339	-0,6092	-0,4834	-0,1229	-0,7370	0,9132	0,9303				
6588	-0,5423	-0,6860	-0,7172	-0,6876	-0,7038	-0,7027	-0,4342	-0,7058	-0,7083	-0,7014	-0,7275	-0,6339	-0,6092	-0,4834	-0,1229	-0,7370	0,9132	0,9303				
1812	0,9985	0,9793	0,9744	0,9801	0,9776	0,9781	0,9901	0,9780	0,9773	0,9781	0,9701	0,9911	0,9931	0,9944	0,8602	0,9500	0,9132	0,9303				
1834	-0,3728	-0,6996	-0,7495	-0,7038	-0,7288	-0,7245	-0,4687	-0,7328	-0,7350	-0,7408	-0,7655	-0,6829	-0,6629	-0,5450	-0,0928	-0,7963	0,9132	0,9303				
6541	-0,3255	-0,4309	-0,3611	-0,4210	-0,3972	-0,4016	-0,2755	-0,3809	-0,3829	-0,3282	-0,3476	-0,2730	-0,2469	-0,1785	-0,0580	-0,2474	0,9132	0,9303				
6569	0,4686	0,5194	0,6112	0,5297	0,5685	0,5618	0,4004	0,5830	0,5837	0,6245	0,6326	0,6065	0,6044	0,5361	0,1646	0,7258	0,9132	0,9303				
6573	0,4667	0,5087	0,6014	0,5193	0,5581	0,5513	0,4036	0,5736	0,5736	0,6164	0,6227	0,6028	0,6024	0,5407	0,1847	0,7180	0,9132	0,9303				
1815	-0,4175	-0,5060	-0,4318	-0,4960	-0,4698	-0,4746	-0,3771	-0,4534	-0,4551	-0,4008	-0,4165	-0,3540	-0,3306	-0,2749	-0,1795	-0,2474	0,9132	0,9303				
1842	-0,3282	-0,6370	-0,5843	-0,6293	-0,6125	-0,6157	-0,4667	-0,5992	-0,6011	-0,5550	-0,5743	-0,4999	-0,4744	-0,3962	-0,1973	-0,4902	0,9132	0,9303				
1852	-0,5734	-0,5664	-0,4716	-0,5359	-0,5178	-0,5246	-0,3937	-0,5017	-0,5015	-0,4520	-0,4482	-0,4522	-0,4446	-0,4649	-0,0835	-0,3286	0,9132	0,9303				
1809	-0,1977	-0,2617	-0,1684	-0,2497	-0,2149	-0,2211	-0,1842	-0,1960	-0,1973	-0,1369	-0,1485	-0,1009	-0,0808	-0,0526	-0,0835	-0,0282	0,9132	0,9303				
1831	0,9295	0,9144	0,9448	0,9192	0,9309	0,9290	0,9096	0,9374	0,9367	0,9357	0,9489	0,9686	0,9729	0,9635	0,7617	0,9706	0,9132	0,9303				
6606	0,6097	0,6694	0,7072	0,6781	0,7117	0,7038	0,7234	0,7234	0,7324	0,7561	0,7653	0,7333	0,7282	0,6543	0,2684	0,8386	0,9132	0,9303				
1832	-0,3366	-0,4600	-0,4030	-0,4514	-0,4334	-0,4357	-0,2715	-0,4186	-0,4209	-0,3700	-0,3930	-0,3066	-0,2782	-0,1927	-0,0089	-0,3032	0,9132	0,9303				
6611	-0,9366	-0,9366	-0,9043	-0,9327	-0,9220	-0,9241	-0,8411	-0,9146	-0,9154	-0,8894	-0,8963	-0,8643	-0,8504	-0,8043	-0,6060	-0,8370	0,9132	0,9303				
6553	0,6120	0,6497	0,7303	0,6591	0,6929	0,6870	0,5519	0,7060	0,7064	0,7434	0,7483	0,7318	0,7310	0,6734	0,3241	0,8275	0,9132	0,9303				
6591	-0,5656	-0,7086	-0,7290	-0,7090	-0,7228	-0,7205	-0,4607	-0,7210	-0,7235	-0,7108	-0,7367	-0,6431	-0,6175	-0,4945	-0,0728	-0,7331	0,9132	0,9303				
6622	-0,7933	-0,8898	-0,9098	-0,8912	-0,9031	-0,9012	-0,7118	-0,9032	-0,9047	-0,8996	-0,9154	-0,8559	-0,8387	-0,7482	-0,3760	-0,9133	0,9132	0,9303				
6588	0,8879	0,5431	0,5847	0,3591	0,2637	0,9487	0,2975										6591					
1812	-0,5777	0,9772	-0,2799	-0,8001	0,3056	0,2591	0,2975										6553					
1834	0,1057	0,5427	-0,6547	-0,7705	0,9923	0,9916	0,9403										6611					
6569	-0,9290	-0,6547	-0,5096	-0,3461	0,9645	0,9645	0,9645										6606					
6573	-0,9101	-0,6176	0,5091	-0,3717	0,9923	0,9916	0,9403										6611					
1815	0,0989	0,5227	-0,3717	0,3461	0,9923	0,9916	0,9403										6553					
1842	0,3386	0,7122	-0,4911	0,5640	0,9645	0,9645	0,9645										6591					
1852	-0,1524	0,1849	-0,5282	0,0433	0,9923	0,9916	0,9403										6622					
1809	-0,2114	0,2464	-0,1438	0,0454	0,9645	0,9645	0,9645										6588					
1831	-0,7326	-0,5717	-0,6705	-0,0357	0,9480	0,9480	0,9480										6591					
6606	-0,9687	-0,7601	0,6429	-0,8797	0,9923	0,9916	0,9403										6588					
1832	0,2275	0,6463	-0,2953	0,4733	0,9923	0,9916	0,9403										6591					
6611	0,4402	0,7352	-0,8627	0,6742	0,9923	0,9916	0,9403										6588					
6553	-0,9291	-0,6726	0,6491	-0,8123	0,9923	0,9916	0,9403										6591					
6591	0,8429	0,9949	-0,5611	0,9541	0,6213	0,5845	0,9848										6588					
6622	0,8715	0,9416	-0,7941	0,9404	0,5104	0,5328	0,6464										6591					

Para facilitar a visualização dos resultados obtidos foi feita uma análise de agrupamento (“cluster analysis”), que resultou no dendograma apresentado na Figura IV.5. Neste dendograma pode-se observar que as amostras estão divididas em quatro grupos principais, no qual o Grupo 1 e o Grupo 2 possuem uma pequena distância, neles estão incluídas, em sua maioria, as amostras coletadas na região compreendida entre 10 e 150 m. Nos Grupos 3 e 4 estão, em sua maioria, as amostras da faixa abaixo dos 150 m. Com isto foi possível fazer um estudo isolado do comportamento das variáveis em função da profundidade de coleta.



**Figura IV.5:** Análise de agrupamento entre as características granulométricas e químicas.

A região de estudo foi então dividida em três níveis de profundidade de coleta: 10 a 60 m, de 60 a 150 m e abaixo de 150 m, de modo que cada nível contivesse, dentro do possível, uma mesma quantidade de amostra a ser correlacionada.

Na região de 10 a 60 metros, cuja correlação é apresentada na Figura IV.6, pode-se observar uma correlação positiva entre os radionuclídeos presentes na amostra e a fração menor que 62  $\mu\text{m}$  ( silte e argila) e, negativa com a fração areia, essencialmente composta por silicatos. Este comportamento foi devido às características granulométricas das frações mais finas, as quais apresentam uma maior tendência de associação a elementos traço por mecanismos distintos como a co-precipitação, a complexação orgânica, a troca catiônica, entre outros.

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9899				
Argila	-,9176	,8521			
Carbonato	-,3888	,3620	,4189		
Profundidade	-,1650	,1210	,2686	,7569	
Cs-137	-,7276	,7298	,6406	,3287	-,0750

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9903				
Argila	-,9271	,8660			
Carbonato	-,3245	,2746	,4249		
Profundidade	-,0657	-,0080	,2570	,6969	
Pu-239+240	-,6362	,5718	,7479	,1978	,2267

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9883				
Argila	-,9089	,8347			
Carbonato	-,2561	,2187	,3245	...	
Profundidade	-,0947	,0441	,2197	,7565	
Sr-90	-,8420	,8619	,6847	,0718	-,0575

Correlation Similarity Coefficient Matrix		
Variable	Cs-137	Pu-239+240
Pu-239+240	,0681	
Sr-90	,7248	0,5262

**Figura IV.6:** Resultados da correlação entre os radionuclídeos e as amostras de sedimento (n = 12; profundidade: 10 a 60 m)

Somente o Cs-137 apresentou uma correlação positiva com a fração mais fina a partir de 60 m de profundidade (Figura IV.7). O Sr-90, em contrapartida, mostrou estar associado ao carbonato; tal comportamento é esperado para um metal alcalino-terroso, uma vez que o seu produto de solubilidade com o carbonato é muito baixo. Outra característica deste radionuclídeo é a sua presença em carapaças de animais marinhos mortos, ricas em carbonato de cálcio, tendendo a acumular Sr-90 e a se depositar no fundo dos oceanos.

O Pu-239+240 não apresentou correlação com nenhum componente. Uma possível causa foi a variação na composição do sedimento, nesta profundidade, quando comparados a profundidade anterior, inferior a 60 m.

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9634				
Argila	-,8819	,7379			
Carbonato	,3586	-,4716	-,2411		
Profundidade	-,2783	,1832	,3500	,4721	
Cs-137	-,7570	,7804	,6390	-,6568	-,1812

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9634				
Argila	-,8759	,7293			
Carbonato	,4329	-,5338	-,3128		
Profundidade	-,3237	,2147	,4012	,5320	
Pu-239+240	-,0651	-,0272	,2010	,0928	,0052

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9863				
Argila	-,9712	,9256			
Carbonato	,1894	-,3157	-,0883		
Profundidade	-,3741	,2332	,5063	,7855	
Sr-90	,2135	-,3468	-,0633	,7100	,6331

Correlation Similarity Coefficient Matrix		
Variable	Cs-137	Pu-239+240
Pu-239+240	,2909	
Sr-90	-,5909	0,0902

**Figura IV.7:** Resultados da correlação entre os radionuclídeos e as amostras de sedimento (n = 13; profundidade: 60 a 150 m)

Na Figura IV.8 estão apresentadas as correlações das amostras coletadas em profundidades abaixo de 150 m. Excetuando o Sr-90, que mostrou estar associado à fração silte e ao carbonato, nenhum dos elementos em estudo exibiu uma correlação com os parâmetros geoquímicos das amostras.

O elevado teor de carbonato presente nas amostras desta profundidade deve, provavelmente, ter influenciado no comportamento do Cs-137 e Pu-239+240, pois observando-se a Figura IV.8, verifica-se que o Cs-137 possui uma correlação negativa com este componente, sugerindo que o carbonato desempenha um papel de diluente deste radionuclídeo nas amostras de sedimento. GASCÓ e colaboradores (1992) afirmam que o carbonato atua de maneira semelhante na adsorção de Pu-239+240 pelo sedimento, o que justificaria os resultados obtidos nesta profundidade. WINDOW e colaboradores (1989) comentam que dos materiais presentes nos sedimentos marinhos, quartzo, feldspato e carbonatos são relativamente pobres em elementos de origem antropogênica, servindo, assim, para diminuir a sua concentração nos sedimentos.

Além das correlações entre os radionuclídeos e as características granulométricas, também estão apresentadas nas Figuras IV.6, IV.7 e IV.8 as correlações entre o Cs-137, Pu-239+240 e Sr-90. Novamente, observa-se uma influência do carbonato sobre a concentração destes elementos nos sedimentos, principalmente sobre o Sr-90. Entre 10 e 60 m, onde os níveis de carbonato são baixos, o Sr-90 obteve uma correlação positiva com o Cs-137 e o Pu-239+240. Entretanto, entre 60 e 150 m, o Sr-90 exibiu uma correlação negativa com o Cs-137 e positiva com o carbonato. A correlação entre carbonato e Cs-137 foi negativa. Abaixo de 150 m, não houve correlação entre o Sr-90 e os demais radionuclídeos, embora o Cs-137 e o Pu-239+240 tenham se correlacionado. O Sr-90 e o carbonato mantiveram uma correlação positiva nesta profundidade.

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9510				
Argila	-,8095	,5906			
Carbonato	,3495	-,3431	-,2995		
Profundidade	-,3704	,2874	,4301	-,6932	
Cs-137	-,2916	,2315	,3264	-,2360	,5135

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9580				
Argila	-,8503	,6660			
Carbonato	,3567	-,3638	-,3000		
Profundidade	-,3966	,3384	,4206	-,6962	
Pu-239+240	,0188	-,0063	-,0328	-,0315	,2779

Correlation Similarity Coefficient Matrix					
Variable	Areia	Silte	Argila	Carbonato	Profundidade
Silte	-,9668				
Argila	-,7940	,6127			
Carbonato	,0498	-,2190	,3551		
Profundidade	-,4662	,4918	,2588	-,6172	
Sr-90	-,4046	,4625	,1458	,4297	-,4144

Correlation Similarity Coefficient Matrix		
Variable	Cs-137	Pu-239+240
Pu-239+240	,6857	
Sr-90	-,2093	-,1797

**Figura IV.8:** Resultados da correlação entre os radionuclídeos e as amostras de sedimento (n = 15; profundidade: abaixo dos 150 m)

#### IV.3.5 - Análise da razão entre os radionuclídeos

No estudo do comportamento dos radionuclídeos no sedimento marinho foi calculada a razão entre as suas atividades a fim de verificar eventuais variações na região de estudo. Os valores estão apresentados na Tabela IV.4. A Figura IV.9 apresenta um gráfico do tipo *Box plot* para os resultados obtidos. Neste gráfico estão indicados a média, a mediana, o 1º e 3º quartis, além dos valores máximo e mínimo.

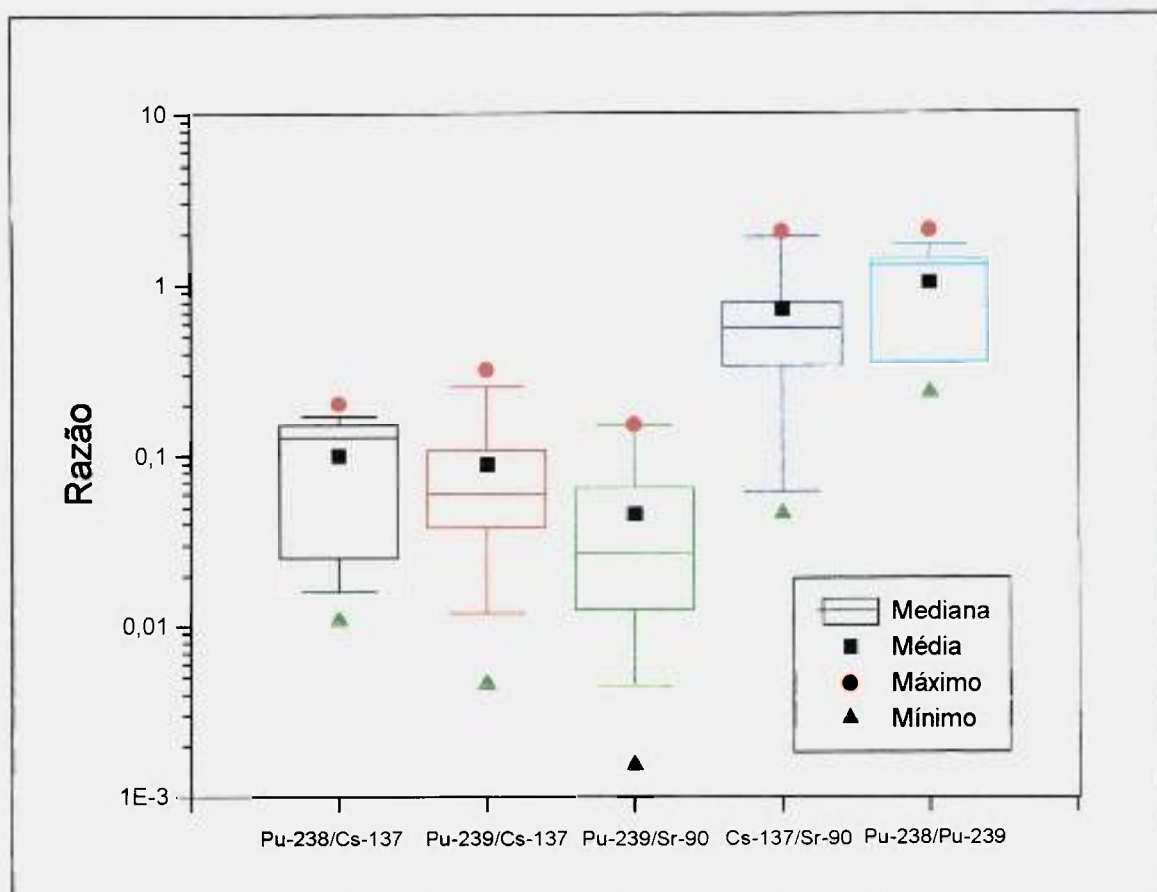
**Tabela IV.4:** Resultados de razão entre os radionuclídeos nas amostras de sedimento.

Amostras	Profundidade (m)	Pu-238/Cs-137	Pu-239+240/Cs-137	Cs-137/Sr-90	Pu-239/Pu-239+240	Pu-239+240/Sr-90
4876	14	-	0,022 ± 0,002	0,58 ± 0,25	-	0,013 ± 0,005
1025M	15	-	0,039 ± 0,005	1,47 ± 0,75	-	0,057 ± 0,028
1047M	15	-	0,034 ± 0,002	1,91 ± 0,36	-	0,066 ± 0,047
1006M	20	-	0,276 ± 0,034	-	-	-
1879	34	-	0,030 ± 0,005	-	-	-
1021M	35	-	0,038 ± 0,004	-	-	-
4879	41	-	0,123 ± 0,011	0,56 ± 0,32	-	0,069 ± 0,040
1001M	45	-	0,042 ± 0,003	1,47 ± 0,88	-	0,062 ± 0,037
1042M	45	-	0,321 ± 0,132	0,47 ± 0,46	-	0,150 ± 0,133
1825	51	-	0,042 ± 0,004	0,98 ± 0,59	-	0,041 ± 0,025
1878	55	-	0,051 ± 0,007	0,50 ± 0,45	-	0,025 ± 0,023
1835	59	-	-	0,77 ± 0,72	-	-
1865	65	-	0,007 ± 0,002	0,79 ± 0,90	-	0,005 ± 0,006
1839	70	-	0,023 ± 0,004	0,29 ± 0,14	-	0,007 ± 0,003
1862	73	-	0,044 ± 0,005	0,62 ± 0,28	-	0,027 ± 0,012
1885	79	-	0,060 ± 0,008	0,23 ± 0,11	-	0,014 ± 0,006
6571	79	0,086 ± 0,022	0,254 ± 0,064	-	0,339 ± 0,023	-
4883	82	-	0,108 ± 0,014	-	-	-
6587	84	0,016 ± 0,001	0,046 ± 0,003	-	0,341 ± 0,029	-
6598	97	0,025 ± 0,003	0,012 ± 0,001	-	2,088 ± 0,088	-
6604	98	0,0108 ± 0,0009	0,032 ± 0,002	-	0,341 ± 0,027	-
6551	99	0,032 ± 0,005	0,138 ± 0,020	-	0,232 ± 0,017	-
6588	100	0,0188 ± 0,002	0,044 ± 0,004	2,06 ± 1,19	0,428 ± 0,025	0,090 ± 0,050
1812	111	-	-	-	-	-
1834	123	-	0,046 ± 0,007	0,35 ± 0,20	-	0,016 ± 0,009
6541	143	0,165 ± 0,028	0,105 ± 0,018	0,21 ± 0,07	1,569 ± 0,106	0,022 ± 0,007
6569	147	0,203 ± 0,062	0,147 ± 0,044	0,06 ± 0,02	1,386 ± 0,092	0,009 ± 0,002
6573	155	0,127 ± 0,016	0,095 ± 0,012	-	1,339 ± 0,096	-
1815	159	-	0,077 ± 0,012	-	-	-
1842	159	-	0,100 ± 0,049	0,05 ± 0,03	-	0,004 ± 0,001
1852	160	-	0,005 ± 0,002	0,33 ± 0,27	-	0,001 ± 0,001
1809	166	-	0,082 ± 0,013	0,43 ± 0,32	-	0,035 ± 0,026
1831	169	-	0,032 ± 0,007	0,62 ± 1,30	-	0,020 ± 0,041
6606	176	0,148 ± 0,020	0,201 ± 0,027	0,56 ± 0,34	0,734 ± 0,048	0,113 ± 0,068
1832	180	-	-	-	-	-
6611	197	0,172 ± 0,038	0,135 ± 0,030	-	1,275 ± 0,080	-
6553	225	-	0,192 ± 0,032	-	-	-
6591	450	0,150 ± 0,019	0,088 ± 0,011	1,74 ± 2,44	1,701 ± 0,102	0,154 ± 0,215
6622	474	0,127 ± 0,010	0,099 ± 0,007	-	1,282 ± 0,061	-
6608	500	-	-	0,16 ± 0,07	-	-

Ao observar a Tabela IV.4 e Figura IV.9, nota-se que houve uma grande variação na razão dos radionuclídeos em estudo, isto pode estar relacionado a vários fatores como características granulométricas e químicas das amostras, teor de carbonato, profundidade de coleta, características físico-químicas dos radionuclídeos entre outros.

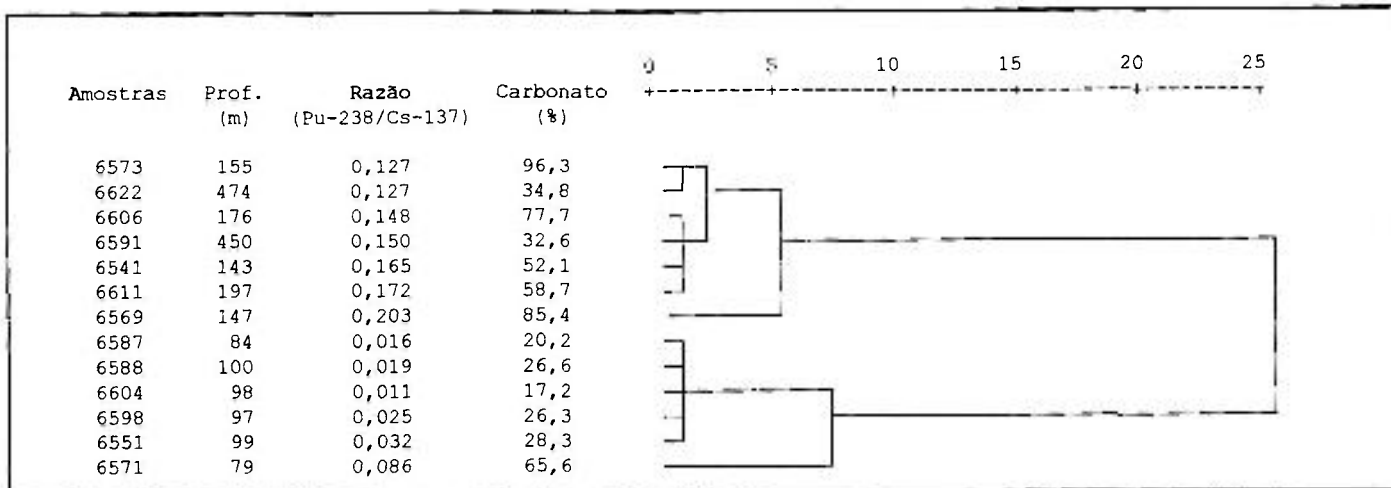
Relacionando os valores de razão obtidos com as características da amostra, conclui-se que o carbonato foi o fator determinante na retenção dos radionuclídeos pelo sedimento, como já havia sido verificado na análise de correlação. Para uma melhor visualização deste

comportamento, foram também realizadas análises de agrupamento, que estão apresentadas nas Figuras IV.10 a IV.14.



**Figura IV.9:** Box plot dos resultados da razão entre os níveis de radionuclídeos nas amostras de sedimento marinho.

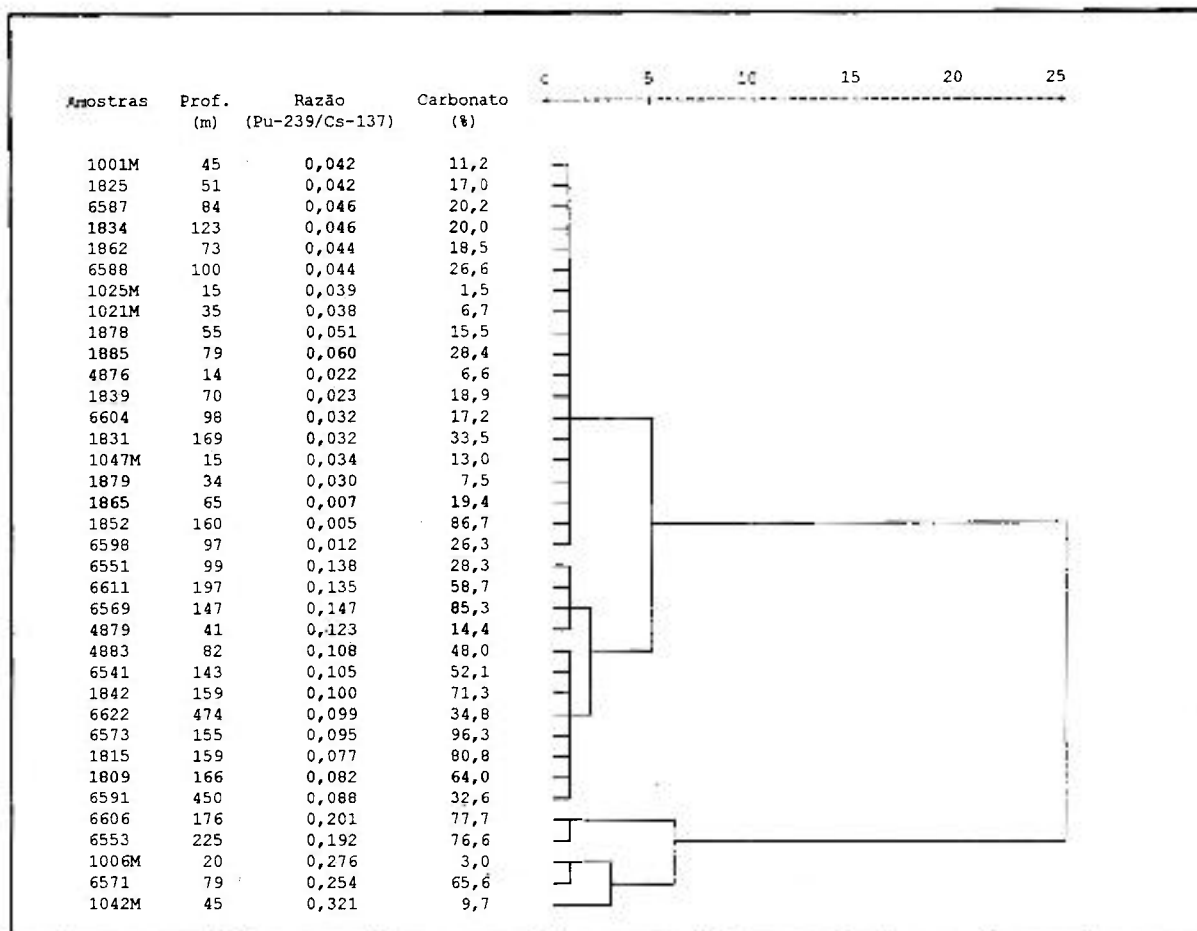
As Figuras IV.10 e IV.11 apresentam os dendogramas relativos às razões do Pu-238/Cs-137 e do Pu-239+240/Cs-137, que indicam que os maiores valores de razão são apresentados pelas amostras com teor de carbonato superior a 30%, excetuando-se a razão Pu-239+240/Cs-137, as amostras 1006M, 1042M e 4879. Este resultado foi concordante com os valores obtidos anteriormente das correlações entre os radionuclídeos e as características granulométricas, indicando que o carbonato funciona como um diluente para o Cs-137.



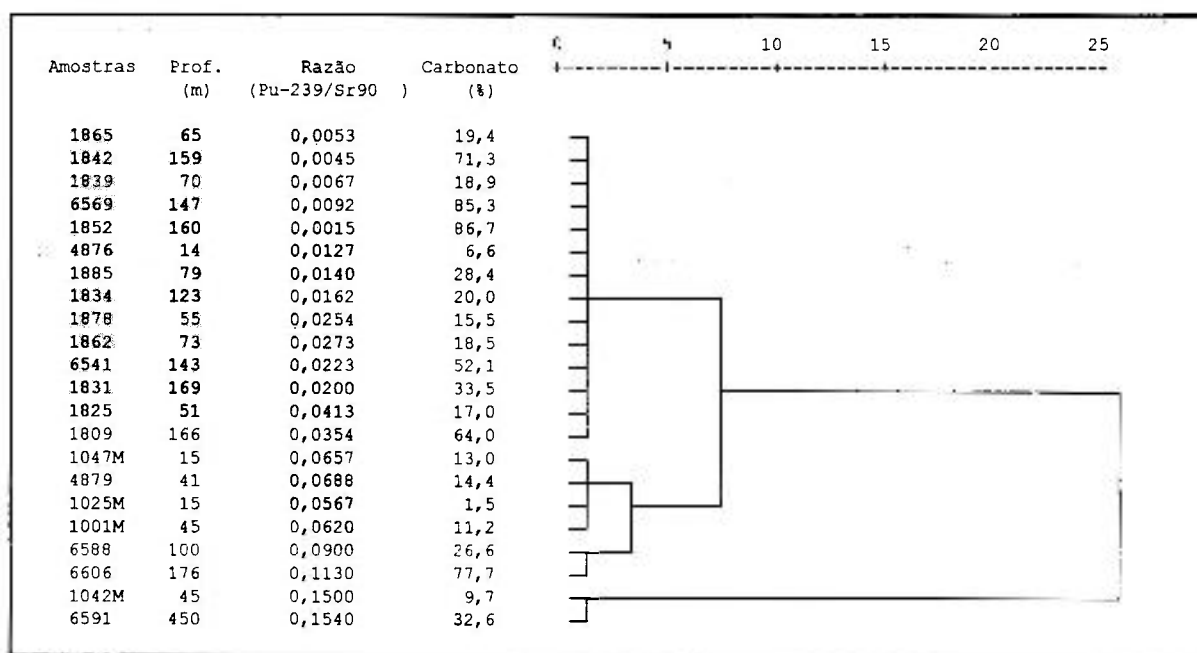
**Figura IV.10:** Dendograma da razão entre Pu-238/Cs-137.

Outra observação no dendograma da razão Pu-239+240/Cs-137 foi a formação de quatro grupos, ao se fazer a média do Grupo 1 (Figura IV.11), correspondente as amostras 1001M até a 6598, cuja profundidade, em sua maioria, foi inferior a 100 m; obteve-se um valor de  $(0,034 \pm 0,015)$ , concordante com o valor estimado para a contribuição do fallout no Hemisfério Sul, que deve estar no intervalo de 0,02 a 0,03 (BAXTER e col., 1995). A mesma observação foi feita para a razão Pu-239+240/Sr-90 (Figura IV.12), analisando o Grupo 1 do dendograma, que contém em sua maioria, amostras em profundidade inferior a 70 m e na faixa dos 120 a 150 m. Ao se efetuar a média da razão deste grupo, tem-se um valor de  $(0,0173 \pm 0,0120)$  concordante também com o valor estimado para o fallout no Hemisfério Sul, de 0,0172.

Na análise de agrupamento da razão do Cs-137/Sr-90 (Figura IV.13), verifica-se que as amostras com teor de carbonato superior a 55%, foram as que obtiveram a menor razão, excetuando-se as amostras 6606, 6588 e 6591. Estes valores também foram concordantes com a correlação e estão dentro do esperado, pois o Sr-90 tende a acompanhar o carbonato, enquanto que para o Cs-137 este funciona como diluente, então seria de se esperar que as amostras com maior teor de Sr-90 apresentassem uma menor concentração de Cs-137, o que foi observado.

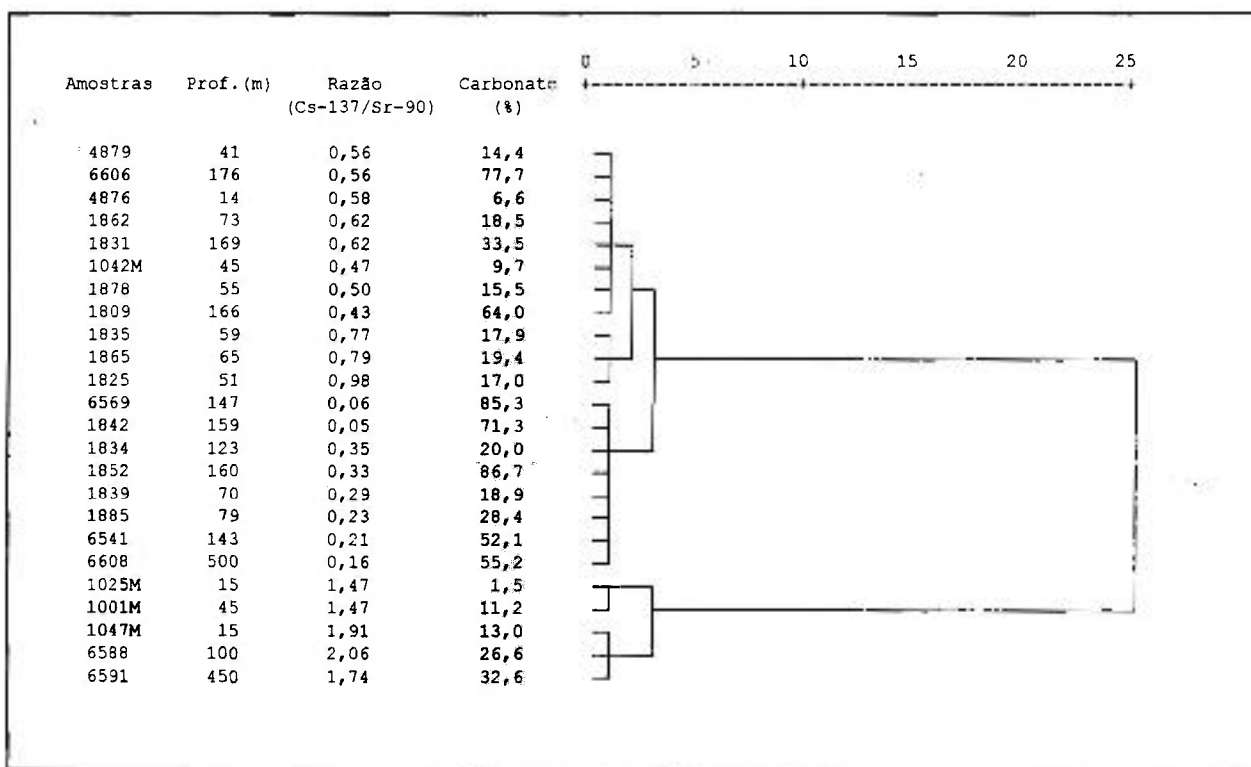


**Figura IV.11:** Dendrograma da razão Pu-239+240/Cs-137

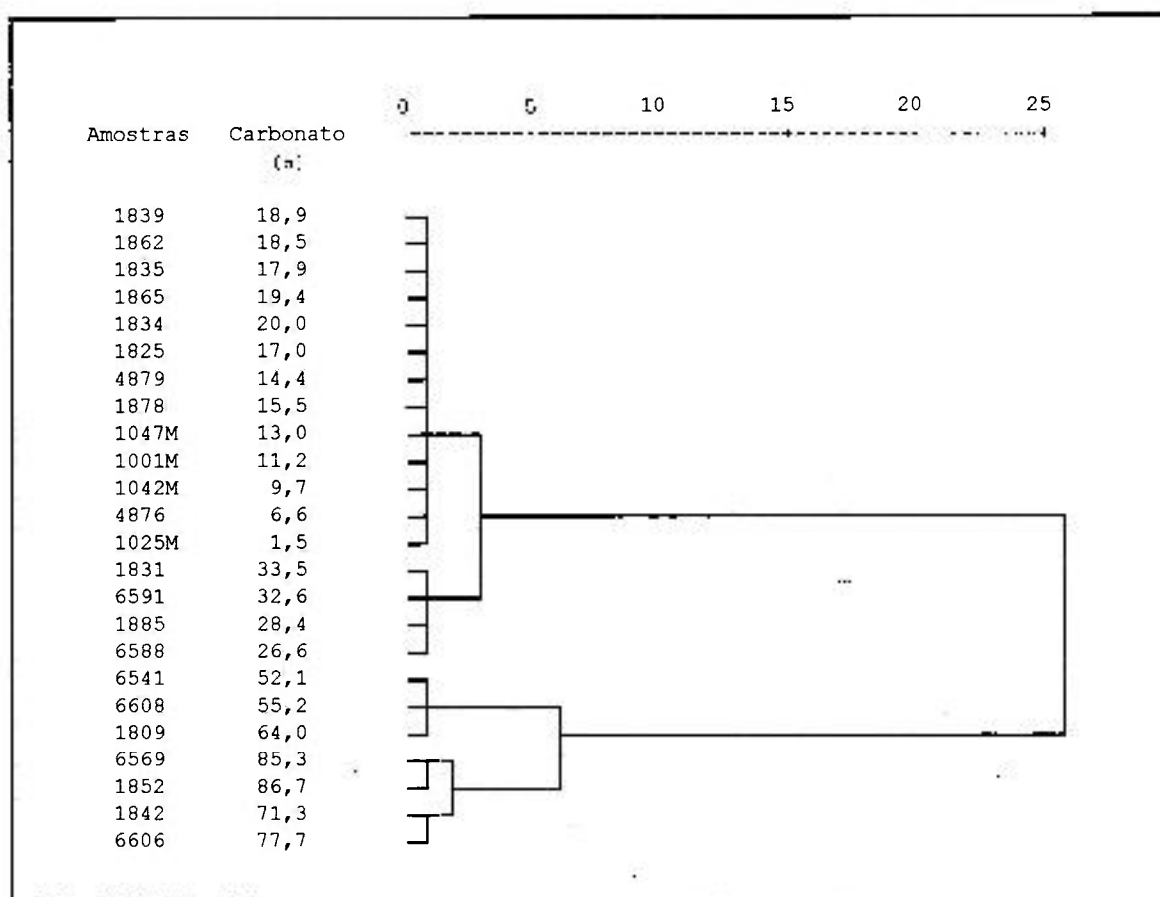


**Figura IV.12:** Dendrograma da razão Pu-239+240/Sr-90.

Com o objetivo de estudar a influência do carbonato na razão Cs-137/Sr-90 foi feita uma análise de agrupamento dos teores de carbonato nas amostras (Figura IV.14). A partir dela foi calculada a média da razão nas amostras com teor de carbonato inferior a 35%, o que correspondeu ao Grupo 1 no dendograma e o valor obtido foi de  $(0,9 \pm 0,6)$ . Estima-se que a razão do Cs-137/Sr-90 correspondente ao fallout seja de  $(1,0 \pm 0,2)$  (STEPANETS e col., 1992), sendo este valor indicado principalmente para água do mar, visto que o Cs-137, devido às suas características químicas, mantém-se em solução, enquanto que o Sr-90 tende a acompanhar o material particulado e formar compostos com o carbonato, o que justificaria a diminuição da razão em amostras com alto teor deste componente. Portanto, ao se utilizar o valor da razão somente para amostras com teores de carbonato inferiores a 30%, observa-se que o valor obtido foi concordante com o esperado.



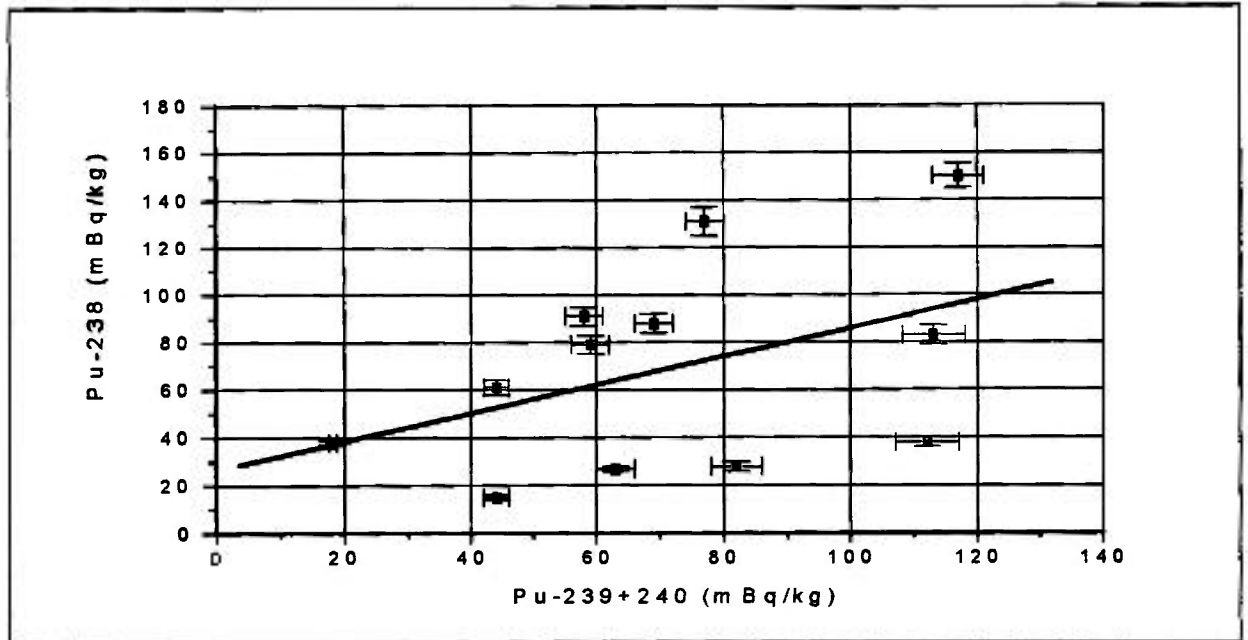
**Figura IV.13:** Dendograma da razão Cs-137/Sr-90.



**Figura IV.14:** Dendrograma do teor de carbonato das amostras referentes a razão Cs-137/Sr-90.

Para a razão Pu-238/Pu-239+240, calculou-se o coeficiente de correlação (Figura IV.15), obtendo-se um  $r$  de 0,43. Apesar deste valor ser baixo, ele sugere haver uma correlação positiva entre o Pu-238 e o Pu-239+240, o que seria esperado, uma vez que esta correlação tem sido observada por diversos pesquisadores, tais como BASKARAN e colaboradores (1995).

Outro problema encontrado na razão Pu-238/Pu-239+240 foi que os valores obtidos (de 0,232 a 2,088) estiveram distante do valor esperado para o fallout. De acordo com a UNSCEAR, em 1982, a razão Pu-238/Pu-239+240 pelo fallout global é de 0,0254, entretanto este valor não inclui os acidentes com satélites espaciais ocorridos na atmosfera, que liberaram Pu-238 e Pu-239+240 no Hemisfério Sul.



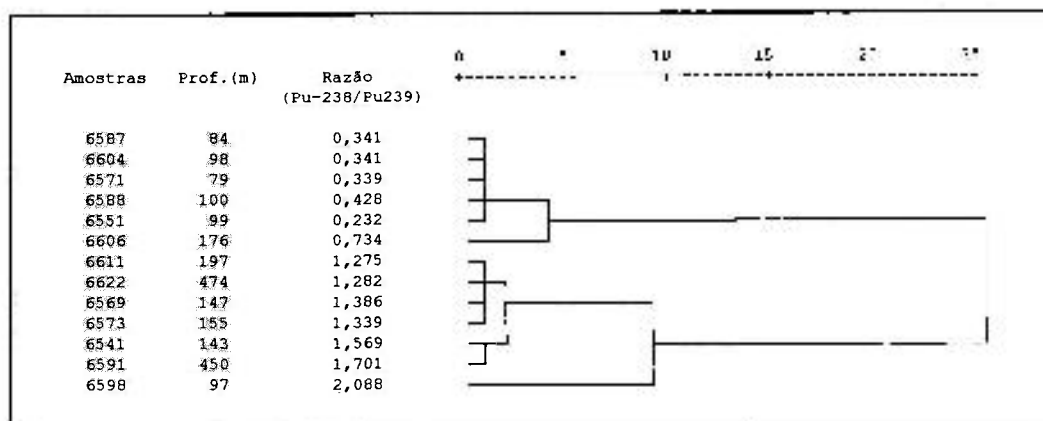
**Figura IV.15:** Gráfico ajustado dos níveis de Pu-238 e Pu-239+240.

O acidente com o satélite espacial SNAP-9A em 1964, liberou cerca de 0,51 PBq de Pu-238 no Hemisfério Sul, ou seja, duas vezes a quantidade liberada pelos testes nucleares. Aproximadamente 22% do Pu-238 liberado foi para o Hemisfério Norte (LINSALATA e col., 1980), enquanto o restante liberado foi para o Hemisfério Sul. Isto mudou o fallout global no Hemisfério Norte para 0,036 e no Hemisfério Sul para 0,182 (AARKROG, 1988).

O acidente ocorrido com a Cosmos 954, em 1978, depositou cerca de 1,7 PBq de Pu-238 e 1,2 TBq de Pu-239+240 no fundo do Pacífico Sul, próximo a ilha de Tonga acredita-se que os invólucros contendo o material radioativo não romperam durante a re-entrada e tenham permanecido intacto no fundo do oceano.

Devido aos acidentes nucleares com satélites e a falta de dados relativos à concentração de Pu-238 no Hemisfério Sul, há uma dificuldade no levantamento da razão Pu-238/Pu-239+240. Para as amostras coletadas em profundidade inferior aos 100 m, correspondente ao Grupo 1 do dendograma da Figura IV.16, a média da razão Pu-238/Pu-239+240 foi de  $(0,336 \pm 0,069)$ , ou seja duas vezes o valor estimado de 0,182. Deve-se lembrar que este valor não computa uma

possível contaminação por Pu-238 proveniente do acidente com o Cosmos 954, o que aproximaria esses dois valores.



**Figura IV.16:** Dendrograma da razão Pu-238/Pu-239+240.

#### **IV.4 - Determinação de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de água do mar**

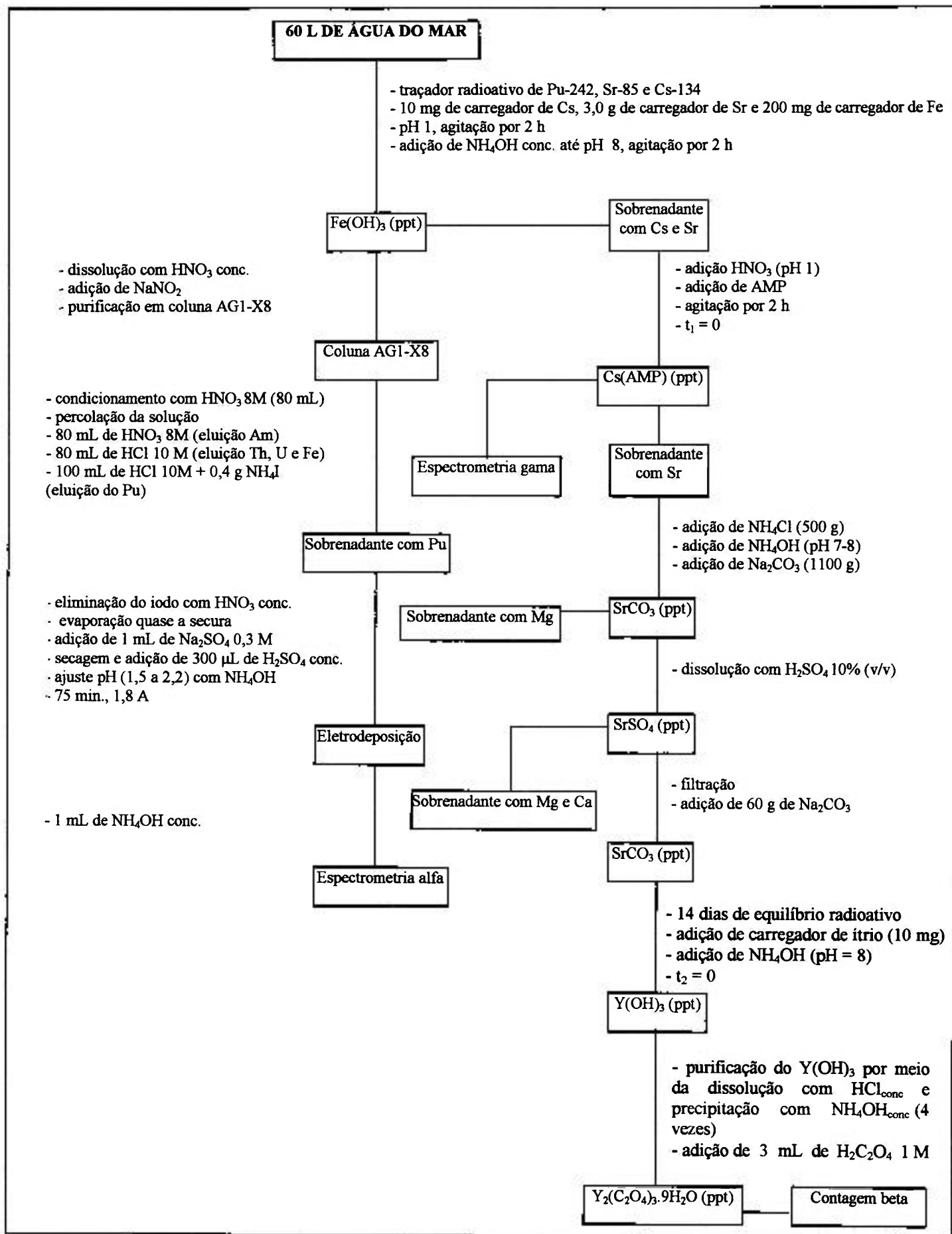
A determinação simultânea de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em água do mar da costa sul brasileira foi feita conforme descrito no item III.9. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela IV.5. A Figura IV.17 apresenta o esquema de determinação destes radionuclídeos nesta matriz.

**Tabela IV.5:** Níveis de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240, Pu-238 e Sr-90 em amostras de água do mar (ano da coleta: 1997).

Amostra	Latitude	Longitude	Cs-137 (Bq.m <sup>-3</sup> )	Pu-239+240 (mBq.m <sup>-3</sup> )	Pu-238 (mBq.m <sup>-3</sup> )	Sr-90 (Bq.m <sup>-3</sup> )
1	24°39'25''S	41°12'00''W	< CMD <sup>(1)</sup>	< CMD <sup>(2)</sup>	< CMD <sup>(2)</sup>	4,7 ± 1,7
2	24°45'05''S	43°29'08'' W	< CMD <sup>(1)</sup>	1,3 ± 7,5	< CMD <sup>(2)</sup>	< CMD <sup>(3)</sup>
3	25°05'04''S	44°50'18''W	1,4 ± 0,8	13 ± 8	1,9 ± 0,8	2,0 ± 0,9
4	27°19'20''S	47°09'00''W	4,7 ± 0,9	3,4 ± 0,2	< CMD	2,0 ± 0,5
5	29°27'00''S	46°29'00''W	4,7 ± 0,5	4,5 ± 0,5	< CMD	8,6 ± 0,2
<b>Média e desvio padrão</b>			<b>3,6 ± 1,9</b>	<b>5,6 ± 5,1</b>	<b>1,9 ± 0,8</b>	<b>4,3 ± 3,1</b>

(1) CMD - concentração mínima detectável (1,0 Bq.m<sup>-3</sup>)

(2) CMD - concentração mínima detectável (0,8 mBq.m<sup>-3</sup>) (3) CMD - concentração mínima detectável (2,0 Bq.m<sup>-3</sup>)



**Figura IV.17:** Esquema de determinação simultânea de Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 em amostras de água do mar.

Comparando os níveis dos diferentes radionuclídeos ao longo da costa sul brasileira com os de outras regiões do mundo (Tabela IV.6), os níveis da costa brasileira são da mesma ordem de regiões como a Costa da Guatemala, o Mar de Bohai e a Costa da Síria e inferiores aos mares europeus sujeitos à contaminação radioativa de diversas fontes como as instalações nucleares, deposição de rejeitos radioativos e o acidente de Chernobyl que contribuiu em muito para o aumento dos níveis dos radionuclídeos na Europa, conforme observado para o sedimento marinho. Outra observação importante é o pequeno número de análises de Sr-90 efetuadas pelos laboratórios internacionais, isto se deve principalmente aos procedimentos laboriosos necessários para determinação deste elemento, daí a preferência na determinação do Cs-137 e Pu-239+240.

Ao se fazer a razão dos radionuclídeos na água do mar, o valor obtido para o Cs-137/Sr-90 foi de  $(0,8 \pm 0,7)$ , apresentando um grande desvio devido à variação dos resultados analíticos. Esta variação deve-se à baixa concentração dos radionuclídeos nas amostras. Apesar disso, observa-se que o valor obtido está próximo ao esperado para o Hemisfério Sul, que é de  $(1,0 \pm 0,2)$ .

Na razão Pu-239+240/Cs-137 e Pu-239+240/Sr-90, foram encontrados os valores de  $(0,0016 \pm 0,0017)$  e  $(0,0013 \pm 0,0015)$  respectivamente; estes valores estão distantes dos esperados para o Hemisfério Sul, que são de 0,02 a 0,03 para a razão Pu-239+240/Cs-137 e 0,0172 para a razão Pu-239+240/Sr-90. Mas, ao se comparar o valor do Pu-239+240/Cs-137 com o valor de  $(0,0025 \pm 0,0008)$  obtido por Kim e colaboradores (1997), na costa da Coreia, cuja região possui valores próximos aos da costa brasileira, observa-se que o resultado obtido foi bastante concordante. Um dos motivos para a discrepância entre os valores de razão para o plutônio está relacionado à sua química complexa, pois o plutônio é facilmente adsorvido pelo material particulado, podendo também se envolver em alguns processos biológicos na superfície da água, sendo removido da solução com maior facilidade que o céσιο ou mesmo o estrôncio.

**Tabela IV.6:** Níveis dos radionuclídeos na água do mar, em  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ , em comparação com outras regiões do mundo.

Região	Autor	Profundidade de coleta (m)	Cs-137	Sr-90	Pu-239+240 (Pu-238)
Costa sul do Brasil	Este trabalho	superfície	<1,4 - 4,7	<2,0 - 8,6	<0,0013 - 0,013 ( $\leq 0,0019$ )
Antartica	Marzano e col., 1999	superfície	0,44 - 0,83	-	0,0058 - 0,0071 (0,00013)
Ártico	Mitchell e col., 1999	superfície	10,4 - 15,0	-	14,0 - 23,0 (1,5 - 3,0)
Atol de Murora	Jacobsen, e col., 1998		11.000	16.000	
Costa da Coréia	Kim e col., 1997	superfície	1,64 - 4,47	-	3,99 - 14,4
Costa da Guatemala	Pérez-Sabino e col., 1999	superfície	2,2	-	-
Costa da Síria	Othman e col., 1994	superfície	6,1 - 8,4	6 - 7	0,03 - 0,05
Golfo de Lion	Baxter e col., 1995	1000 - 4800	<0,1 - 0,58	-	0,007 - 0,020 (0,00021 - 0,0016)
Mar de Armara	Mitchell, 1998		10,4 - 15,0		0,0140 - 0,0198
Mar Báltico	Styro e col., 1992	superfície	61 - 174	27 - 64	-
Mar Báltico <sup>(2)</sup>	Valokulovsky e col., 1998		900	500	
Mar de Bohai (China)	Fulong, 1998	superfície	2,5 - 5,5	2,2 - 6,2	-
Mar Egeu	Florou e Kritidis, 1994	-	10 - 118	-	-
Mar da Irlanda	Mitchell e col., 1995	-	88 - 91	-	0,026 - 0,283 (0,006 - 0,058)
Mar Negro	IAEA, 1995; Strezov e col., 1996; Bologna e col., 1999	superfície	53	19,18 - 21,83	
Mar de Kara e Barents	Baskaran e col., 1995; Krosshavn e col., 1999	superfície e fundo	3,2 - 8,6	1,4 - 3,3	0,012 - 0,015
Mediterrâneo	IAEA, 1995; Marzano e col., 1999	superfície	5,0 - 11,8	-	0,013 - 0,025 (0,0009 - 0,0074)
NE do Atlântico	IAEA, 1995	superfície	2,8 - 125	-	-
Oceano Índico	IAEA, 1995	superfície	0,6 - 7,6	-	-
Oceano Pacífico	IAEA, 1995	superfície	0,3 - 5,4	-	-
Reino Unido	McDonald e col., 1991	-	8,5 - 982	-	0,032 - 8,6

- (1) Região do Oceano Pacífico  
(2) Após o acidente de Chernobyl

HIROSE e colaboradores (1992) reportaram que a porcentagem de plutônio associado com o material particulado na superfície da água variou de 1,6 a 17% do total, enquanto que, a quantidade de Cs-137 foi inferior a 1% do total. SHOLKOVITZ (1983) também discutiu a remoção de plutônio por partículas biogênicas na superfície da água, concluindo que os menores valores de razão do Pu-239+240/Cs-137 em relação aos valores esperados do fallout global ocorre devido ao comportamento muito diferente de dois radionuclídeos na água do mar.

#### IV.5 - Inventário e histórico da contaminação radioativa no litoral sul brasileiro

O inventário dos radionuclídeos nos sedimentos foi calculado pela seguinte fórmula (GASCÓ e col.,1992):

$$I = \frac{A_A \cdot m}{S} \quad (\text{IV.1})$$

em que,

I = inventário em  $\text{Bq.m}^{-2}$

$A_A$  = atividade da amostra em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ ;

m = massa, em quilogramas;

S = área da amostra em  $\text{m}^2$ .

Os resultados da média e os valores de mínimo e máximo estão apresentados na Tabela IV.6.

**Tabela IV.6:** Inventário de radionuclídeos artificiais no sedimento do litoral sul brasileiro.

Radionuclídeo	Sedimento Marinho ( $\text{Bq.m}^{-2}$ )		
	Mínimo	Máximo	Média
Cs-137	$2,79 \pm 0,08$	$16,6 \pm 0,9$	$8 \pm 4$
Sr-90	$5 \pm 6$	$50 \pm 16$	$18 \pm 14$
Pu-239+240	$0,038 \pm 0,019$	$2,138 \pm 0,009$	$0,7 \pm 0,5$
Pu-238	$0,141 \pm 0,009$	$1,41 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,4$

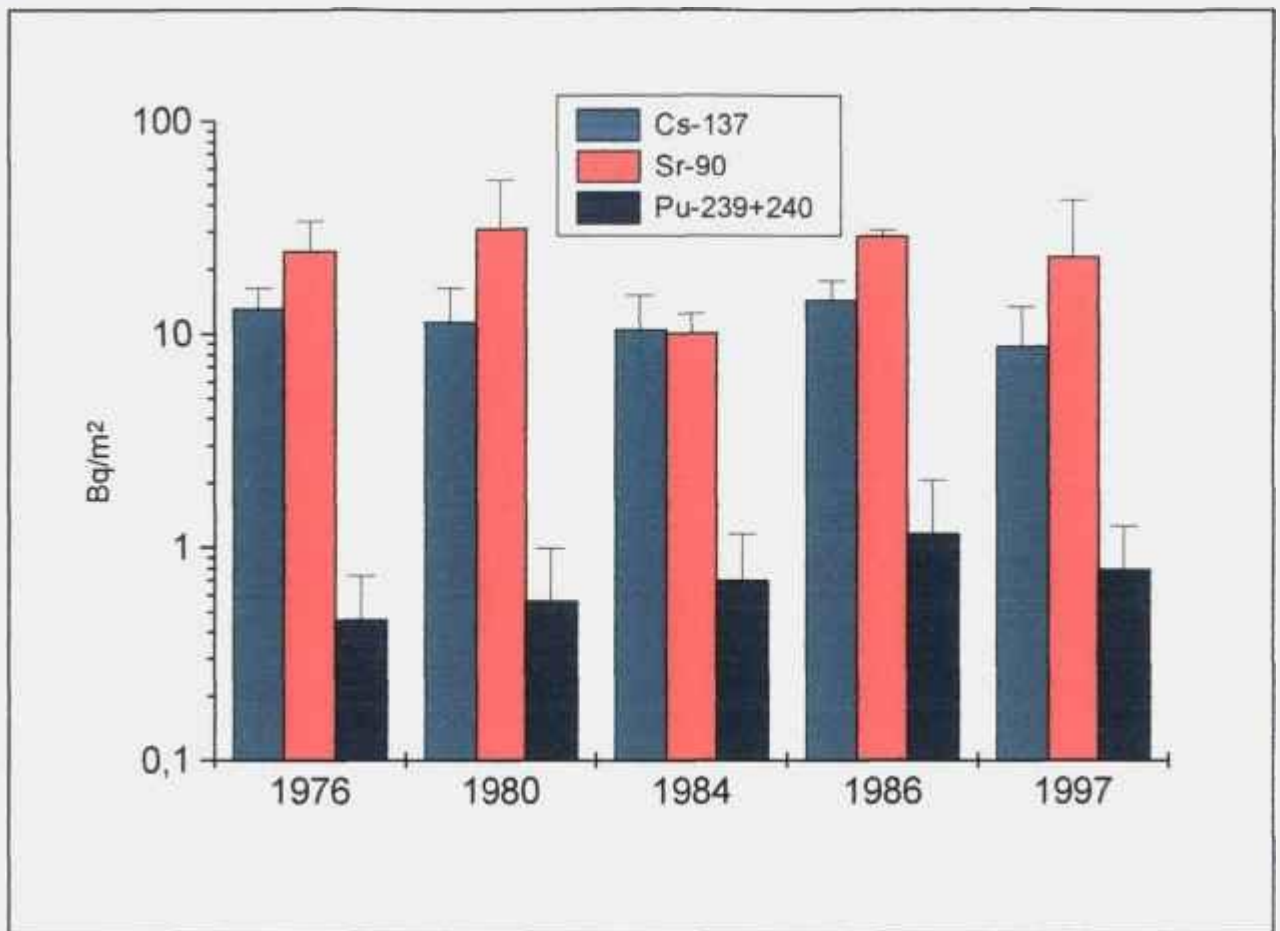
Os valores obtidos para o sedimento marinho são inferiores aos de outras regiões do mundo sujeitas a contaminação radioativa artificial como o Mar Báltico com 40 a 50  $\text{Bq.m}^{-2}$

de Pu-239+240 (HOLM, 1995), a região de Palomares na Espanha, com 0,5 a 529 Bq.m<sup>-2</sup> para o Pu-239+240 e 94 a 748 Bq.m<sup>-2</sup> para o Cs-137 (GASCÓ e col., 1992), o Mar de Kara com 2,61 a 14,4 Bq.m<sup>-2</sup> de Pu-239+240 (BASKARAN e col., 1995) e o Mar do Japão, no estreito da Coreia, com 18 Bq.m<sup>-2</sup> de Pu-239+240 e 99 Bq.m<sup>-2</sup> de Cs-137, e o Mar Báltico, que em 1996, teve um valor máximo encontrado da ordem de 116.000 Bq.m<sup>-2</sup> de Cs-137 (ILUS e col., 1998), decorrente do acidente de Chernobyl.

Foi calculado um inventário geral da quantidade de radionuclídeos artificiais para a região levando-se em consideração a área de aproximadamente 320.000 km<sup>2</sup>, os valores estimados foram: (2,6 ± 1,3) TBq de Cs-137, (5,8 ± 4,5) TBq de Sr-90, (0,22 ± 0,16) TBq de Pu-239+240 e (0,19 ± 0,13) TBq de Pu-238.

No caso da água do mar, levou-se em consideração o volume de aproximadamente 8.10<sup>13</sup> m<sup>3</sup> de água, obtendo-se as seguintes estimativas: (0,29 ± 0,15) PBq de Cs-137, (0,34 ± 0,25) PBq de Sr-90, (0,45 ± 0,41) TBq de Pu-239+240 e (0,15 ± 0,06) TBq de Pu-238.

Com os valores de deposição para o sedimento marinho, foi realizado um histórico da contaminação radioativa na costa sul brasileira, ao longo de 1976 a 1997. A Figura IV.18 apresenta o gráfico deste histórico, a partir do qual pode-se observar que não houve variação significativa nos níveis dos radionuclídeos encontrados desde o ano de 1976. Porém estes valores podem sofrer alteração no futuro com uma conseqüente diminuição, visto que a principal fonte de contaminação radioativa, que são as explosões nucleares na atmosfera estão, até o momento, proibidas por acordos internacionais. No entanto, outras fontes de contaminação como os acidentes nucleares e a deposição de rejeitos radioativos no mar podem, no futuro, de acordo com a sua ocorrência, colaborar para um aumento dos níveis de contaminação nesta região.



**Figura IV.18:** Histórico dos níveis de Cs-137, Pu-239+240 e Sr-90 nos sedimentos marinhos brasileiros.

**IV.6 - Determinação do limite inferior de detecção (LID) e da concentração mínima detectável (CMD).**

O limite inferior de detecção (LID) corresponde à atividade que possui um grau de confiança de 95% de certeza da sua presença (IAEA, 1989). O LID foi calculado pela seguinte equação IV.2:

$$\text{LID} = \frac{4,66 \cdot \sigma_{BG}}{t \cdot \varepsilon} \quad (\text{IV.2})$$

em que,

$\sigma_{BG}$  = desvio padrão da taxa de contagem para o BG;

t = tempo de contagem da amostra;

$\varepsilon$  = eficiência de contagem do detetor.

O LID indica somente a capacidade de operação do sistema de detecção, enquanto que a concentração mínima detectável (CMD) leva em consideração a massa ou volume da amostra, conforme indicado na equação IV.2:

$$\text{CMD} = \frac{4,66 \cdot \sigma_B}{t \cdot \varepsilon \cdot m} \quad (\text{IV.3})$$

sendo,

$\sigma_B$  = desvio padrão da taxa de contagem para o branco;

t = tempo de contagem ;

$\varepsilon$  = eficiência de contagem do detetor;

m = massa da amostra, em quilogramas, ou volume, em metros cúbicos.

A Tabela IV.7 apresenta os valores de LID e CMD obtidos para os radionuclídeos em estudo.

**Tabela IV.7:** Valores de LID e CMD obtidos para os radionuclídeos Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 e Sr-90 nas amostras de sedimento marinho e água do mar.

Radionuclídeo	LID (mBq)	CMD	
		Sedimento marinho (Bq.kg <sup>-1</sup> )	Água do mar (Bq.m <sup>-3</sup> )
Cs-137	10	0,3	1,0
Pu-239+240 e Pu-238(*)	0,03	4,2.10 <sup>-3</sup>	7,8.10 <sup>-4</sup>
Sr-90	50	0,7	1,3

(\*) O traçador radioativo utilizado foi o Pu-242.

Os limites de detecção foram baixos, mostrando que as metodologias são adequadas à determinação de radionuclídeos artificiais em amostras ambientais. Os valores obtidos para o Pu-238 e Pu-239+240 em sedimentos foram comparados com a técnica que utiliza o ICP-MS, nesta os níveis foram de 0,63 a 6,3 Bq.kg<sup>-1</sup> para o Pu-238, 2,3 a 23 Bq.kg<sup>-1</sup> para o Pu-239 e de 8,2 a 82 Bq.kg<sup>-1</sup> para o Pu-240 (JEROME e col., 1995), indicando assim que a espectrometria alfa é a técnica mais indicada para níveis extremamente baixos da ordem de mBq.kg<sup>-1</sup>.

Em relação ao Cs-137, os níveis obtidos por DAS e COMANS (1990), que utilizaram detectores de Ge(Li) e sistemas de anticoincidência para diminuir a radiação de fundo, foram de 10 Bq.kg<sup>-1</sup> para amostras de sedimento e de 1 mBq.kg<sup>-1</sup> para amostras de água. Comparando com o CMD obtido para o Cs-137, apresentado na Tabela IV.7, verifica-se que no sedimento marinho a metodologia desenvolvida apresentou um limite bem inferior, mostrando que a técnica desenvolvida é aplicável também a amostras com baixos níveis deste radionuclídeo.

*Tristes tempos os nossos! É mais fácil quebrar um átomo que um preconceito.*

*Albert Einstein*

*O átomo vai sobreviver à espécie humana.*

*Millôr Fernandes*

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÃO

O trabalho realizado conseguiu alcançar os seus principais objetivos, uma vez que, dentro de um contexto de preservação ambiental, é de grande importância o desenvolvimento de métodos radioquímicos para a análise dos radionuclídeos antropogênicos, levantamento dos níveis de radionuclídeos artificiais em amostras marinhas e cálculo do inventário dos radionuclídeos na costa brasileira. A poluição do ambiente se reflete em uma contaminação direta no homem, pois os elementos poluentes podem ser absorvidos pelo organismo humano por meio da cadeia alimentar, inalação ou exposição direta. Esses elementos no organismo, mesmo em baixas concentrações, podem causar danos à saúde.

As metodologias estabelecidas para o Cs-137 e Pu-239+240 possibilitaram a análise destes radionuclídeos em níveis extremamente baixos e os resultados obtidos com os materiais de referência mostraram a precisão e exatidão da técnica desenvolvida. Isto, em conjunto com a metodologia para determinação de Sr-90 em amostras marinhas, possibilitou a capacitação do nosso laboratório para análise dos principais radionuclídeos artificiais do ponto de vista de impacto ambiental. Com essa capacitação foi possível dar suporte técnico-científico a outros pesquisadores da USP, desenvolvendo trabalhos na área de Oceanografia (datação de sedimentos pelo Pb-210), Geologia (migração de radionuclídeos no solo) e Nutrição (análise de dietas).

Os resultados obtidos para os teores de radionuclídeos nos sedimentos indicam que os níveis da costa brasileira são relativamente menores do que outras regiões do mundo, visto que no Brasil, a principal fonte de contaminação radioativa é o fallout atmosférico, proveniente das explosões nucleares ocorridas no passado, enquanto que em outras regiões do mundo há uma contribuição significativamente maior da energia nuclear, principalmente da produção de energia elétrica e dos armamentos e, em menor escala, da propulsão de navios e submarinos, acarretando para estas regiões níveis maiores de contaminação radioativa.

A contaminação dos radionuclídeos por fallout atmosférico no Brasil pôde ser confirmada pelas razões obtidas entre os radionuclídeos nas amostras de sedimento marinho, da ordem de  $(0,034 \pm 0,015)$  para Pu-239+240/Cs-137, de  $(0,0173 \pm 0,0120)$  para Pu-239+240/Sr-90 e de  $(0,9 \pm 0,6)$  para Cs-137/Sr-90, concordantes com os valores de fallout para o Hemisfério Sul, cujos valores estão entre 0,02 a 0,03 para Pu-239+240/Cs-137, 0,0172 para Pu-239+240/Sr-90 e  $(1,0 \pm 0,2)$  para Cs-137/Sr-90.

Quanto às características granulométricas e químicas, os radionuclídeos mostraram uma correlação com a fração mais fina do sedimento (silte e argila) na região de 10 a 60 m de profundidade. Em regiões com maior profundidade, o grande responsável pela acumulação dos radionuclídeos no sedimento foi o carbonato. Este componente teve grande influência, atuando como diluente para Pu-239+240 e Cs-137 e como agente complexante no caso do Sr-90 (quimicamente o estrôncio possui uma forte capacidade de formar compostos insolúveis com carbonato, devido ao baixo produto de solubilidade, da ordem de  $9,3 \cdot 10^{-10}$ ).

O inventário dos radionuclídeos foi a principal contribuição deste trabalho. Os resultados indicaram que os níveis na costa brasileira são inferiores aos estimados para o Hemisfério Sul, pois estes valores eram baseados, em sua maioria, nos níveis do Hemisfério Norte e não em valores obtidos em análises *in situ*.

Outra contribuição importante deste trabalho foi o histórico da contaminação radioativa ao longo dos últimos 20 anos, obtendo-se um banco de dados para os radionuclídeos e mostrando que não houve uma variação significativa dos teores de Cs-137, Sr-90 e Pu-239+240 na costa sul brasileira. Assim, os dados obtidos servem como valores de referência, pois a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) periodicamente faz um levantamento dos níveis de radionuclídeos em todo o mundo e qualquer alteração destes níveis pode ser atribuída a uma causa específica.

Atualmente o Brasil possui uma usina nuclear em funcionamento e duas em construção, localizadas em uma região costeira (Angra dos Reis, RJ), com previsão de funcionamento para os próximos anos, com isso, a energia nuclear é uma realidade presente no nosso cotidiano. O déficit energético na produção de energia e a limitação quanto aos recursos hídricos e petrolíferos fazem com que a energia nuclear seja uma opção para geração de eletricidade nos países em desenvolvimento, e conseqüentemente, as instalações nucleares têm que se preocupar com o controle ambiental sem riscos à população, assumindo que somente uma monitoração adequada e o registro dos níveis proporcionam uma estatística conveniente para avaliar as condições ambientais de uma região. Neste contexto, este trabalho apresenta contribuições importantes quanto ao estabelecimento de metodologias para análise de radionuclídeos antropogênicos, as quais auxiliam no estudo de impacto ambiental. O emprego desses métodos analíticos possibilitou a criação de um banco de dados sobre os níveis de contaminação do litoral sul brasileiro.

O conhecimento do comportamento dos principais elementos radioativos produzidos, suas formas de contaminação, suas características físico-químicas, seu comportamento na biota e na população são de extrema importância para o uso pacífico e benéfico da energia nuclear, sem o qual os resultados podem ser desastrosos e danosos para o meio ambiente durante anos. Outros fatores como as usinas nucleares existentes na Argentina, os milhares de satélites ao redor do

globo terrestre, os testes nucleares subterrâneos no Hemisfério Sul e os navios e submarinos nucleares que viajam diariamente ao redor do mundo também são possíveis fontes de contaminação radioativa que indiretamente poderiam atingir o litoral brasileiro e este, pela sua grande extensão, é uma justificativa a somar na importância do estudo dos radionuclídeos no meio marinho e, principalmente, no nosso país.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARKROG, A.; BOELSKIFTE, S.; DAHLGAARD, H.; DUNIEC, S.; HOLM, E.; SMITH, J.N.  
Studies of transuranics in Arctic marine environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.*,  
v.115, n.1, p.39-50, 1987.
- AARKROG, A. Worldwide data on fluxes of Pu-239, Pu-240 and Pu-238 to the oceans. In:  
INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inventory of selected radionuclides  
in oceans*. Vienna: IAEA, 1988. (IAEA-TECDOC-481).
- AARKROG, A. Global radioecological impact of nuclear activities in the former Soviet Union.  
In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL IMPACT OF  
RADIOACTIVE RELEASES. 8-12 May, 1995, Vienna, Austria. *Proceedings ...*. Vienna:  
IAEA, 1995. (IAEA-SM-339/174)
- ALAM, M.N.; CHOWDHURY, M.I.; KAMAL, M.; GHOSE, S.; MAHMOOD, N.; A-MATIN,  
A.K.M.; SAIKAT, S.Q. Radioactivity of Cs-134, Cs-137 and K-40 in seawater of the Bay  
of Bengal. *Appl. Radiat. Isot.*, v.47, n.1, p.33-35, 1996.
- ALAM, M.N.; CHOWDHURY, M.I.; KAMAL, M.; GHOSE, S.; MAHMOOD, N.; A-MATIN, A.K.M.; SAIKAT,  
S.Q. Radioactivity in sediments of the Karnaphuli river estuary and the Bay of Bengal. *Health Phys.*, v.73,  
n.2, p.385-87, 1997.
- ALMEIDA, F.F.M. The systems of continental rifts bordering the Santos basin, Brazil. *Anais Acad. Bras. Cien.*,  
48(supl.), p.15-26, 1976.
- ARNOLD, D.; KOLB, W. Determination of plutonium content and isotopic ratios in  
environmental samples by L x-ray and  $\alpha$ -particle measurements. *Appl. Radiat. Isot.*, v.46,  
n.11, p.1151-57, 1995.
- ASKBRANT, S.; MELIN, J.; SANDALLS, J.; RAURET, G.; VALLEJO, R.; HINTON, T.;  
CREMERS, A.; VANDECASTELLE, C.; LEWYCKYJ, N.; IVANOV, Y.A.;  
FIRSAKOVA, S.K.; ARKHIPOV, N.P.; ALEXAKHIN, R.M. Mobility of radionuclides  
in undisturbed and cultivated soils in Ukraine, Belarus and Russia six years after the  
Chernobyl fallout. *J. Environ. Radioactivity*, v.31, n.3, p.287-312, 1996.
- BAEZA, A.; DEL RIO, M.; PANIAGUA, J.M.; NAVARRO, E.; RODRIGUEZ, M.J.;  
SANCHEZ, F. Radioactive concentrations of the Livingston Island soils (Antarctica).  
Dosimetry considerations. *Appl. Radiat. Isot.*, v.45, n.6, p.675-81, 1994.

- BARCI-FUNEL, G.; DALMASSO, J.; ARDISSON, G. Comparative identification and quantification of transuranium elements and fission nuclides in a contaminated sediment sample. *Appl. Radiat. Isot.*, v.43, n.1/2, p.37-48, 1992.
- BASKARAN, M.; ASBILL, S.; SANTSCHI, P.; DAVIS, T.; BROOKS, J.; CHAMP, M.; MAKEYEV, V. KHLEBOVICH, V. Distribution of Pu-239+240 and Pu-238 concentrations in sediments from Ob and Yenisey rivers and the Kara sea. *Appl. Radiat. Isot.*, v.46, p.1109-19, 1995.
- BAXTER, M.S.; FOWLER, S.W.; POVINEC, P.P. Observations on plutonium in the oceans. *Appl. Radiat. Isot.*, v.46, p.1213-23, 1995.
- BENAMAR, M.A.; ZERROUKI, A; TOBBECHE, S. *Radioactivity levels in superficial sediments of Algiers Bay*. Centre de Développement des Techniques Nucléaires, France, 1996. (INIS-mf--14719).
- BLAND, C.J.; TRUFFY, J. Alpha-particle emission probabilities for Pu-239 and Pu-240. *Appl. Radiat. Isot.*, v.43, n.10, p.1241-45, 1992.
- BOJANOWSKI, R.; KNAPINSKA-SKIBA, D. Determination of low-level Sr-90 in environmental materials: a novel approach to the classical method. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v.138, n.2, p.207-218, 1990.
- BOLOGA, A.S.; APAS, M.; COCIASU, A.; CUINGIOGLU, E.; PATRASCU, V.; PECHEANU, I.; PIESCU, V.; POPA, L. Present level of contaminants in the Romania Black Sea sector. In: MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- BOU-RABEE, F.; BEM, H. Natural radionuclides and cesium-137 content in Arabian Gulf bottom sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.222, n.1/2, p.219-21, 1997.
- BUIKOV, M.V.; GARGER, E.K.; TALERKO, N.N. Estimation of radioactive contamination of water reservoir surfaces near the Chernobyl Nuclear Power Plant after a possible accident at the Sarcophagus. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL IMPACT OF RADIOACTIVE RELEASES. 8-12 May, 1995, Vienna, Austria. *Proceedings ...* Vienna: IAEA, 1995. (IAEA-SM-339/29)
- BURKART, W. Radioepidemiology in the aftermath of nuclear program of the former Soviet Union: unique lessons to be learnt. *Radiat. Environ. Biophys.*, v.35, p.65-73, 1996.

- BUSHUEV, A.V.; ZUBAREV, V.N.; PETROVA, E.V.; POPOV, V.I.; PROSHIN, I.M.; YAROSHEVICH, O.I.; ZHUK, I.V.; LOMONOSOVA, E.M.; KIEVTS, M.K.; GLUBOKII, N.N.; BONDAR, I.Y.; MIRONOV, V.P.; KUDRYASHOV, V.P.; GRUSHEVICH, L.E.; BULYGA, S.F.; SHKOL'NIK, V.S.; TYUPKINA, O.G.; AKHMETOV. Development of gamma-ray/x-ray spectrometric methods for monitoring the contamination of soil with Am-241 and Pu. *Atom. Energ.*, v.82, n.2, p.116-23, 1997.
- CALMET, D.; FERNANDEZ, J.M. Caesium distribution in northwest Mediterranean seawater, suspended particles and sediments. *Cont.Shelf Res.*, v.10, n.9-11, p.895-913, 1990.
- CALMET, D.; SJOEBLOM, K. Inventory of radioactive material entering the marine environment. *IAEA Bull.*, v.3, p.25-28, 1992.
- CAPOZOLI, U. Fracasso russo complica conquista de Marte. *O Estado de São Paulo*. São Paulo: Domingo, 24 de novembro, p.D3, 1996.
- CARLTON, W.H.; MURPHY Jr., C.E.; EVANS, A.G. Plutonium in the Savannah river site environment. *Health Phys.*, v.71, n.3, p.290-99, 1996.
- CHOPIN, G.R.; BOND, A.H.; HROMADKA, P.M. Redox speciation of plutonium. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.219, n.2, p.203-10, 1997.
- CONDREN, O.M.; DOWNES, A.B.; LÉON, L.; MITCHELL, P.I. Radioecological studies of the behaviour and long-term fate of plutonium in the marine environment. *The Irish Scientist*, October, p.41, 1995.
- COOPER, L.W.; GREBMEIER, J.M.; LARSEN, I.L.; SOLIS, C.; OLSEN, C.R. Evidence for re-distribution of Cs-137 in Alaskan tundra, lake, and marine sediments. *Sci.Tot.EnvIRON.*, v.160/161, p.295-306, 1995.
- CUNHA, I.I.L.; MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P.; TEIXEIRA, A. Levels of Cs-137 in seawater and fish from the Brazilian coast. *Sci.Tot.EnvIRON.*, v.139-140, p.431-35, 1993.
- CUNHA, I.I.L.; FIGUEIRA, R.C.L.; FABRA, E.L.; MARCHESI, S.R.M. Estudos de radioatividade ambiental desenvolvidos no LARELI. In: V GENERAL CONFERENCE ON NUCLEAR ENERGY. 28 August to September 2, Rio de Janeiro Brazil. *Proceedings...* Rio de Janeiro: ABEN, 1994.
- CUNHA, I.I.L.; FIGUEIRA, R.C.L.; SAITO, R.T. Application of radiochemical methods and dispersion model in the study of environmental pollution in Brazil. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.239, n.3, p. 477-82, 1999.

- DAS, H.A.; COMANS, R.N.J. On the limits of low level measurements of Cs-137 as a natural radiotracer. *J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles*, v.138, n.2, p. 407-16, 1990.
- DAS, H.A. Release of Cs-137 from anoxic lacustrine sediment measurement and formulation. *J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles*, v.156, n.1, p.129-49, 1992.
- DAVIES, L.M.; BOOTHROYD, A.D. Nuclear power: keeping the option open. *IAEA Bull.*, v.2, p.14-17, 1995.
- DAWSON, D. *The role of fungi in the immobilisation and translocation of Cs-137 in the organic horizons of a conifer forest in Ireland*. Thesis submitted to Trinity College Dublin in partial fulfilment of the requirements for Degree of Master of Science, 1995.
- EDGINGTON, D.N.; NELSON, D.M. The chemical behaviour of long-lived radionuclides in the marine environment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE BEHAVIOUR OF LONG-LIVED RADIONUCLIDES IN THE MARINE ENVIRONMENT. 28-30 September, 1983, La Spezia, Italy. *Proceedings ...*.Luxembourg: Office for Publications of the European Communities, 1984. (EUR-9214-en).
- EG&G ORTEC. *Maestro II software model A64-BI operator's manual*. USA, 1992.
- FIGUEIRA, R.C.L. *Determinação de Sr-90 em amostras ambientais*. São Paulo: 1994.  
Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1994.
- FIGUEIRA, R.C.L.; CUNHA, I.L.L. Strontium-90 levels in seawater samples in Brazil. *Fres.Environ.Bull.*, v.4, p.163-67, 1995a.
- FIGUEIRA, R.C.L.; CUNHA, I.L.L. Strontium-90 determination in fish from the Brazilian coast. *J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters*, n° 200, v.6, p.497-507, 1995b.
- FILHO, U.D. *Introdução à bioestatística*. Negócio Editora Ltda., 152 p., 1999.
- FLAVIN, C.; LESSEN, N. Nuclear power browning out. *The Bulletin of Atomic Scientists*, May/June, 1996
- FLOROU, H.; KRITIDIS, P. The dispersion of Cs-137 in the Aegean sea. *Radiochimica Acta*, v.66-67, p.415-17, 1994. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.226, n.1/2, p.55-60, 1997.
- FOLSON, T.R.; SREEKUMARAN, C. *Some reference methods for determining radioactive and natural caesium for marine studies*. In: REFERENCE METHODS FOR MARINE RADIOACTIVITY STUDIES. Technical Reports Series n° 118. IAEA, Vienna, 1970.

- FRIBERG, I. Development and application of a method for determination of Sr-90 in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.226, n.1-2, p.55-60, 1997.
- FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.; MACIAS, E.S.; MILLER, J.M. *Nuclear and radiochemistry*. 3<sup>rd</sup> Edition., John Wiley & Sons, Inc., 684 p., Singapore, 1981.
- FULONG, C. Radioactivity in the coastal waters of China. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON THE USE OF ISOTOPES TECHNIQUES IN MARINE ENVIRONMENT STUDIES. 11-12 November, 1996, Athens, Greece. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1998. (IAEA-SR-1994).
- FURTADO, V.V.; MAHIQUES, M.M. Distribuição de sedimentos em regiões costeiras e plataforma continental norte do Estado de São Paulo. *Publicação ACIESP*, v.71, n.1, p.20-29, 1990.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. *Methods of seawater analysis*. 2 Ed., Verlag Chemie, 419 p., Weinheim, 1983.
- GASCÓ, C.; ROMERO, L.; MINGARRO, E.; LOBO, A.M. Geochemical aspects and distributions of long-lived radionuclides in marine sediments from Palomares. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v.161, n.2, p.389-400, 1992.
- GUOGANG, J.; TESTA, C.; DESIDERI, D.; GUERRA, F.; ROSELLI, C. Sequential separation and determination of plutonium, americium-241 and strontium-90 in soils and sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.23, n.1/2, p.21-7, 1998.
- HARVEY, B.G. *Química nuclear*. Editora Edgard Blücher Ltda., 163 p., São Paulo, 1969.
- HELGERSON, J. *Nuclear accidents*. Franklin Watts, 128 p., New York, USA, 1988.
- HIROSE, K.; AOYAMA, M.; SUGIMURA, Y. Plutonium and cesium isotopes in rivers waters in Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v.141, n.1, p.191/202, 1990.
- HIROSE, K.; SUGIMURA, Y.; AOYAMA, M. Plutonium and Cs-137 in the western-north Pacific – Estimation of residence time of plutonium in surface of waters. *Appl. Radiat. Isot.*, v.43, p.349-56, 1992.
- HOLBY, O.; EVANS, S. The vertical distribution of Chernobyl - derived radionuclides in a Baltic sea sediment. *J. Environm. Radioactivity*, v.33, n.2, p.129-145, 1996.
- HOLM, E.; RIOSECO, J.; PETTERSSON, H. Fallout of transuranium elements following the Chernobyl accident. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v.156, n.1, p.183-200, 1992.
- HOLM, E. Plutonium in Baltic Sea. *Appl. Radiat. Isot.*, v.46, n.11, p.1225-229, 1995.

- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Reference methods for marine radioactivity studies*. Technical Reports Series n° 118. IAEA, Vienna, 1970.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Decay data of transactinium nuclides*. Technical Reports Series n° 261. IAEA, Vienna, 1986.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Measurement of radionuclides in food and in the environment*. Technical Reports Series n° 295, IAEA, Vienna, 1989.
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Sources of radioactivity in the marine environment and their relative contributions to overall dose assessment from marine radioactivity (MARDOS)*. IAEA, Vienna, 1995. (IAEA-TECDOC-838)
- IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Ten years after Chernobyl: What do we really know ?* International Atomic Energy Agency – Division of Public Information, Vienna, Austria, 1997.
- ILUS, E.; MATTILA, J.; IKÄHEIMONEN, T.K.; KANKAANPÄÄ, H.; LAINE, A.  
Caesium-137 in sediments of the northern Baltic Sea since the Chernobyl accident. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...*, IAEA, 1998. (IAEA-SM-354/64P)
- JACOBSEN, G.E.; HOTCHKIS, M.A.C.; FINK, D.; LEVINS, D.; CHILD, D.P.; TUNIZ, C.; SACCHI, E. AMS measurement of Cl-36, I-129 and C-14 in waters from Muroroa and Fantagafana atolls. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...*, IAEA, 1998. (IAEA-SM-354/156P).
- JAMES, R.O.; HEALY, T.W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. *J.Coll.Inter.Sci.*, vol.4, p.42-81, 1972 *apud* EDGINGTON, D.N.; NELSON, D.M. The chemical behaviour of long-lived radionuclides in the marine environment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE BEHAVIOUR OF LONG-LIVED RADIONUCLIDES IN THE MARINE ENVIRONMENT. 28-30 September, 1983, La Spezia, Italy. *Proceedings ...*.Luxembourg: Office for Publications of the European Communities, 1984. (EUR-9214-en).
- JEONG, C.; KIM, C.; KIM, S.; PARK, S. Affinity of radioactive cesium and strontium for illite and smectite clay in the presence of groundwater ions. *J.Environ.Sci.Health*, v.A31, n.9, p.2173-92, 1996.
- JEROME, S.M.; SMITH, D.; WOODS, M.J.; WOODS, S.A. Metrology of plutonium for environmental measurements. *Appl.Radiat.Isot.*, v.46, n.11, p.1145-50, 1995.

- LIVINGSTON, H.D.; BOWEN, V.T. Pu-239+240 and Cs-137 in coastal sediments. *Earth and Planet.Sci., letters*, v.43, p.29-45, 1979.
- KAPLAN, I. *Física nuclear*. 2 Ed., Aguillar, S.A. de Ediciones, 728 p, Madrid, 1962.
- KATHEREN, R.L. *Radioactivity in the environment: sources, distribution and surveillance*. Harwood Academic Publisehrs, 397 p., New York, USA, 1984.
- KEKKI,T.; ROSENBERG, R.J.; JAAKKOLA, T. Physico-chemical forms of radiostrontium in simulated freshwaters. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.224, n.1/2, p.77-81, 1997.
- KELLER, C. *Chemistry of radionuclides and their behaviour in air, water and soil*. In: REGIONAL TRAINING COURSE ON DETERMINATION OF RADIONUCLIDES IN FOOD AND ENVIRONMENTAL SAMPLES. 6-24 November, Rio de Janeiro, Brazil. IAEA: Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), 1988.
- KERSHAW, P.J.; WOODHEAD, D.S.; LOVETT, M.B.; LEONARD, K.S. Plutonium from european reprocessing operations - its behaviour in the marine environment. *Appl.Radiat.Isot.*, v.46, p.1121-34, 1995.
- KIM, C.K.; KIM, C.S.; YUN, J.Y.; KIM, K.H. Distribution of H-3, Cs-137 and Pu-239+240 in the surface seawater around Korea. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.218., p.33-40, 1997.
- KONOPLEV, A.V.; VICTOROVA, N.V.; VIRCHENKO, E.P.; POPOV, V.E. BULGAKOV, A.; DESMENT, G.B. Influence of agricultural countermeasures on the ratio of different chemical forms of radionuclides in soil and soil solution. *Sci.Total Environm.*, n.137, p.147-62, 1993.
- KRANE, K.S. *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 845 p., USA, 1988
- KROSSHAVN, M. Speciation of Cs-137 and Sr-90 in discharges from the pulp industry and the marine recipient. *J.Environm.Radioactivity*, v.32, n.1/2, p.157-164, 1996.
- KROSSHAVN, M.; ENGØY, T.; CARROLL, J.; JOHNSON, D.; KING, S.E.; VARSKOG, P. Transport of radionuclides in the Kara Sea and Eastern Barents Sea. In: MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- KUDO, A.; MAHARA, Y.; SANTRY, D.C.; SUZUKI, T.; MIYAHARA, S.; SUGAHARA, M.; ZHENG, J. GARREC, J-P. Plutonium massa balance released from the Nagasaki A-bomb and the applicability for the future environmental research. *Appl.Radiat.Isot.*, v.46, n.11, p.1089-92, 1995.

- KUNG, K.S.; LI, B.W.; LONGMIRE, P.A.; FOWLER, M.M. *Sorption and desorption of cesium and strontium on TA-2 and TA-41 soils and sediments*. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, United States, 1996. (LA-13108-MS)
- KUZNETSOV, Y.V. *Monitoring of radioactive contamination of water systems after Chernobyl accident*. Department of Radiologica Monitoring and Waste Management V.G.Khlopin Radium Institute, St.Petesburg, Russia, 1996.
- KULLENBERG, G. *Pollutant transfer and transport in the sea – Vol. 1*. CRC Press, Inc., Boca Raton, 227 p., Florida, United States, 1982.
- LEE, M.H.; LEE, C.W.; MOON, D.S.; KIM, K.H.; BOO, B.H. Distribution and inventory of fallout Pu and Cs in the sediment of the East Sea of Korea. *J. Environ. Radioactivity*, v.41, n.2, p.99-110, 1998.
- LINSALATA, P.; WRENN, M.E.; COHEN, N.; SINGH, N.P. Pu-239+240 and Pu-238 in sediments of Hudson River estuary, *Environ.Sci Technol.*, v.14, 1519-23.
- LIVENS, F.R.; HORRILL, A.D.; SINGLETON, D.L. Sampling and measurement of transuranic elements in interstitial waters of sediments. *Appl. Radiat. Isot.*, v.43, n.1/2, p.361-69, 1992.
- MACÁSEK, F.; MÁTLE, L.; RAJEC, P.; KOSTIAL, J.; DRAHOSOVÁ, L.; NEMCOVIC, V.; MATUSEK, I. Determination of Sr-90 and Pu-239+240 in environmental samples from the surroundings of the Jaslovské Bohunice Nuclear Power Plant. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL IMPACT OF RADIOACTIVE RELEASES. 8-12 May, 1995, Vienna, Austria. *Proceedings ...*. Vienna: IAEA, 1995. (IAEA-SM-339/89P)
- MADIC, C. *Le plutonium dans la nature*. CEA - Centre d'Etudes de la Valee du Rhone. Dept. des Procédés de Retraitement, 41 p., Marcoule, France, 1994. (CEA-CONF—11972).
- MAFRA, O.Y. *Técnicas e medidas nucleares*. Editora Edgar Blüecher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo, 110 p. São Paulo, 1973.
- MAHARA, Y.; KUDO, A. Plutonium released by the Nagasaki A-bomb: mobility in the environment. *Appl. Radiat. Isot.* v.46, n.11, p.1191-1201, 1995.
- MANJÓN, G.; GARCÍA-LÉON, M.; BALLESTRA, S.; LOPEZ, J.J. The presence of man-made radionuclides in the marine environment in the south of Spain. *J. Environ. Radioactivity*, vo.28, n.2, p.171-89, 1995.

- MANJÓN, G.; EL-DAOUSHY, F.; GARCÍA-TENORIO, R. Sr-90 in lake sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.219, n.1, p.95-8, 1997.
- MARTELL, E.A. *Absolute assay of strontium-90 in biological materials: soils, waters and air filters*. The Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies. Chicago, USA, 1956
- MARZANO, N. & TRIULZI, C. Sr-90, Cs-137, Pu-238, Pu-239+240 and Am-241 in matrices of the Terra Nova Bay ecosystem (Antarctica). In: MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- MATSUOKA, N.; OKAMURA, M.; HIRAI, E.; TAKASHIMA, Y. Study on the environmental behaviour of Chernobyl – derived radionuclides in Kyushu Island, Japan. *Appl. Radiat. Isot.*, v.43, n.5, p.651-57, 1992.
- MATTHEWS, K.M. *Radioactivity fallout in the south Pacific – A History – Part 1: Deposition in New Zealand*. National Radiation Laboratory, Christchurch, New Zealand, 1989. (NRL 1989/2)
- MATTHEWS, K.M. *Radioactivity fallout in the south Pacific – A History – Part 2: Radioactivity measurements in the Pacific islands*. National Radiation Laboratory, Christchurch, New Zealand, 1992. (NRL 1992/3)
- McCORMICK, A. Thermal-ionization mass spectrometry for small sample analysis of uranium and plutonium. *Appl. Radiat. Isot.*, v.43, n.5, p.271-78, 1992.
- McDONALD, P.; COOK, G.T.; BAXTER, M.S. *Natural and Artificial Radioactivity in Coastal Regions of UK*. Scottish Universities Research and Reactor Centre, Glasgow, UK and IAEA - International Laboratory of Marine Radioactivity, Monaco, 1991.
- MIHAI, S.; HURTGEN, C. Plutonium and americium in sediment samples along the Romanian sector of the Danube river and the Black Sea coast. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.222, n.1-2, p.275-78, 1997.
- MILLER, C. *Cesium removal from liquid acidic wastes with the primary focus on ammonium molybdophosphate as a ion exchanger: a literature review*. Idaho National Engineering Laboratory, HWL Engineering and Projects and Lockheed Idaho Technologies Company, Idaho Falls, United States, 1995.
- MILLES-LACROIX, J.C.; CHIAPPIN, R.; LE PETIT G. Lagoon sediment radioactivity in Polynesian French nuclear tests sites. In: MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)

- MITCHELL, P.I.; BATTLE, J.V.; RYAN, T.P.; McENRI, C.; LONG, S. O'COLMAIN, M.; CUNNINGHAN, J.D.; CAULFIED, J.J.; LARMOUR, R.A.; LEDGERWOOD, F.K. Plutonium, americium and radiocesium in sea water, sediments and coastal soils in Carlingford Lough. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIONUCLIDES IN THE STUDY OF MARINE PROCESSES. 10-13 September, 1991, Norwich. *Proceedings...* London: Elsevier Applied Science, 1991.
- MITCHELL, P.I.; BATTLE, J.V.I.; DOWNES, A.B.; CONDREN, O.M.CONDREN; VINTRÓ, L.L.; SÁNCHEZ-CABEZA, J.A. Recent observations on the physico-chemical speciation of plutonium in the Irish Sea and the western Mediterranean. *Appl. Radiat. Isot.*, v.46, n.11, p.1175-90, 1995.,
- MITCHELL, P.I.; HOLM, E.; DAHLGAARD, H.; NIELSEN, S.P.; BOPUST, D.; LEONARD, K.S.; PAPUCCI, C.; SALBU, B.; STRAND, P.; SÁNCHEZ-CABEZA, J.A.; RISSANEN, K.; POLLARD, D.; GASCÓ, C.; CHRISTENSEN, G.C.; LEÓN-VINTRÓ, L.; McMAHO, C.A.; HERRMANN, J.; NIES, H. Results and analysis of the Armara Sea water intercomparison for Cs-137, Pu-238 and Pu-239,240. In: MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- MORENO, J.; VAJDA, N.; DANESI, P.R.; LAROSA, J.J.; ZEILLER, E.; SINOJMERI, M. Combined procedure for determination of Sr-90, Am-241 and Pu radionuclides in soil samples. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.226, n.1/2, p.279-84, 1997.
- MUNITA, C.S.; CUNHA, I.I.L.; PAIVA, R.P.; FIGUEIRA, R.C.L. Trace elements and artificial radionuclides in brazilian environmental samples. *Fres.Envir.Bull.*, v.4, p.97-102, 1995.
- MURRAY, C.N.; AVOGADRO, A. Effect of a long-term release of plutonium and americium into an estuarine and coastal sea ecosystem. In: TECHNIQUES FOR IDENTIFYING TRANSURANIC SPECIATION AQUATIC ENVIRONMENTS. 24-28 March, 1980, Ispra, Italy. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1981.
- MYASOEDOV, B.F.; PAVLOTSKAYA, F.I. Measurement of radioactive nuclides in the environment. *Analyst*, v.114, p.255-63, 1989.
- NECHAEV, A.F.; VASILIEV, I.A. Identification and characterization of radioactively contaminated sites in Russia. In: PLANNING FOR ENVIRONMENTAL RESTORATION OF RADIOACTIVELY CONTAMINATED SITES IN CENTRAL AND EASTERN EUROPE. VOL.1: IDENTIFICATION AND CHARACTERIZATION OF

- CONTAMINATED SITES. 4-8 October, 1993, Budapest, Hungary. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1996. (IAEA-TECDOC-865)
- NELSON, D.M.; ORLANDINI, K.A. *Identification of Pu(V) in natural waters*. Radiological and Environmental Research Division Annual Report, ANL-79-65, Part III, p.57-59, 1979 apud EDGINGTON, D.N.; NELSON, D.M. The chemical behaviour of long-lived radionuclides in the marine environment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE BEHAVIOUR OF LONG-LIVED RADIONUCLIDES IN THE MARINE ENVIRONMENT. 28-30 September, 1983, La Spezia, Italy. *Proceedings* ...Luxembourg: Office for Publications of the European Communities, 1984. (EUR-9214-en).
- NIESTSCHE, H.; GATTI, R.C.; LEE, S.C. Low-level determination of plutonium by gamma and L X-ray spectroscopy. *J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles*, v.161, n.2, p.401-11, 1992.
- NIRS – NATIONAL INSTITUTE OF RADIOLOGICAL SCIENCES. *Radioactivity survey data in Japan – part 1 – Environmental Materials*. National Institute of Radiological Sciences, october, n.94, Chiba, Japan, 1991. (NIRS-RSD-94).
- NORRIS, R.S.; ARKIN, W.M. Know nuclear tests worldwide, 1945-1995. *Bull.Atom.Sci.*, may-june, p.61-63, 1996.
- NOSHKIN, V.E.; MOTT, N.S. Separation of strontium from large volumes of calcium, with application to radiostrontium analysis. *Talanta*, n.14, p.45-51, 1967.
- NOUREDDINE, A.; BAGGOURA, B. Radioactivity of some alpha, ebta and gamma emitting radionuclides in surface marine sediments of different bays in Algeria. In: MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- OECD/NEA – ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT & NUCLEAR ENERGY AGENCY. *Chernobyl ten years on radiological and health impact*. Head of Publications Service, OECD, Paris, France, 1996.
- ØLGAARD, P.L. *Accidents in nuclear ships*. 85 p. Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1996. (NKS/RAK-2(96)TR-C3)
- OZMIDOV, R.V. *Diffusion de contaminants in the ocean*. Kluwe Academic Publishers, 283 p., The Netherlands, 1986.

- OTHMAN, I; YASSINE, T.; BHAT, I.S. The measurement of some radionuclides in the marine coastal environment of Syria. *Sci. Total Environ.*, v.153, p.57-60, 1994.
- PÉREZ-SABINO, J.F.; OLIVA DE SANDOVAL, B.E.; OROZCO-CHILEL, R.M.; AGUILAR-SANDOVAL, E. Radioactive contamination of the Guatemalan marine environment. In: MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...* Vienna, IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1094)
- PILLAI, K.C. *Determination of plutonium in marine environment*. In: REFERENCE METHODS FOR MARINE RADIOACTIVE STUDIES II. Technical Reports Series n° 169, IAEA, Vienna, 1975.
- PINDER III, J.E.; BOWLING, J.W.; LIDE, R.F.; BEATTY, L.M. The distribution of Cs-137 in sediments of the littoral zone of a former reactor cooling pond. *J. Environm. Radioactivity*, v.28, n.1, p.57-71, 1995.
- PNUMA – PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE.  
*GESAMP: El estado del medio marinho – Informes y estudios del Programa de Mares Regionales del PNUMA n° 115*. Oceans and Coastal Program Activity Centre United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, 1990.
- POLLARD, D. Protecting agriculture from effects of nuclear accidents. *The Irish Scientist*, September, 1994.
- POVINEC, P.P.; FOWLER, S.; BAXTER, M. Chernobyl & the marine environment: The radiological impact in context. *IAEA Bull.*, v.1, p.18-22, 1996.
- POVINEC, P.P.; TOGAWA, O. Worldwide marine radioactivity studies: Assessing the picture. *IAEA Bull.*, v.40, n.3, p.11-16, 1998.
- PRANDLE, D.; BEECHEY. The dispersion of Cs-137 from Sellafield and Chernobyl in the NW european shelf seas. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIONUCLIDES IN THE STUDY OF MARINE PROCESSES. 10-13 September, 1991, Norwich, United Kingdom. *Proceedings...* London: Elsevier Applied Science, 1991.
- REMEZ, V.P.; SAPZHNIKOV, Y.A. The rapid determination of caesium radionuclides in water system using composite sorbents. *Appl. Radiat. Isot.*, v.47, n.9-10, p.885-886, 1996.
- ROBISON, W.L.; NOSHKIN, V.E.; CONRADO, C.L.; EAGLE, R.J.; BRUNK, J.L.; T.A.JOKELA; MOUNT, M.E.; PHILIPS, W.A.; STOKER, A.C.; STUART, M.L.; WONG, K.M. The northern Marshall islands radiological survey: data and dose assessments. *Health Phys.*, vol.73, n.1, p.37-48, 1997.

- ROSÉN, K. *Field studies on the behaviour of radiocesium in agricultural environments after the Chernobyl accident*. Dissertation, Institutionen för radioekologi. Swedish University of Agricultural Sciences. Department of radioecology, Uppsala, Sweden, 1996. (SLU-REK-78)
- RODRIGUES, M.; FURTADO, V.V.; TESSLER, M.G.; MAHIQUES, M.M. *Atlas sedimentológico da plataforma continental – estado de São Paulo (Texto explicativo e mapas)*. Em fase de publicação, São Paulo, 1999.
- SALBU, B.; BJØRNSTAD, H.E.; LYNDERSEN, E.; PAPPAS, A.C. Determination of radionuclides associated with colloids in natural waters. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.115, p.113-23, 1987.
- SALBU, B.; OUGHTON, D.H.; RATNIKOV, A.V.; ZHIGAREVA, T.L.; KRUGLOV, S.V.; PETROV, K.V.; GREBENSHAKIKOVA, N.V.; FIRSAKOVA, S.K.; ASTASHEVA, N.P.; LOSHCHILOV, N.A.; HOVE, K.; STRAND, P. The mobility of Cs-137 and Sr-90 in agricultural soils in the Ukraine, Belarus, and Russia, 1991. *Health Phys.*, v.67, n.5, p.520-28, 1994.
- SALVATORES, M. Medium and long term options for plutonium and long-lived radioactive waste management in France. *Energia Nucleaire*, ano 12, n.2, 1995.
- SAMPSON, K.E.; SCOTT, R.D.; BAXTER, M.S.; HUTTON, R.C. The determination of Pu-240/Pu-239 atomic ratios and Np-237 concentrations within marine sediments. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIONUCLIDES IN THE STUDY OF MARINE PROCESSES. 10-13 September, 1991, Norwich, United Kingdom. *Proceedings...* London: Elsevier Applied Science, 1991.
- SANCHEZ, A.L.; GASTAUD, J.; NOSHKIN, V.; BUESSELER, K.O. Plutonium oxidation states in the southwestern Black Sea: evidence regarding the origin of the cold intermediate layer. *Deep-Sea Res.*, v.38, suppl.2, p.5845-53, 1991.
- SAPOZHNIKOV, Y.A.; KALMYKOV, S.N.; EFIMOV, I.P.; REMEZ, V.P. The sorption of Sr-90 from natural waters by alginates. *Appl. Radiat. Isot.*, v.47, n.9/10, p.887-8, 1996.
- SCOPPA, P.; MYTTENAERE, C. *Behavior of radionuclides in the marine environment: present state of knowledge and future needs*. In: ENVIRONMENTAL INORGANIC CHEMISTRY. VHC Publishers, Inc., USA, 1985.
- SEABORG, G.T. *Os elementos transurânicos sintetizados pelo homem*. 162 p. Editora Edgard Blücher Ltda., 162 p., São Paulo, 1969.

- SELUCKÝ, P.; SISTKOVA, N.V.; RAIS, J. Bisphenylenecosan as highly Cs<sup>+</sup> extraction agent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.224, n.1/2, p.89-94, 1997.
- SHIPMAN, W.H. Determination of strontium-90 in seawater after concentration by manganese dioxide. *Anal. Chem.*, v.38, n.9, p.1175-77, 1966.
- SHOLKOVITZ, E.R.; COCHRAN, J.K.; CAREY, A.E. Laboratory studies of the diagenesis and mobility of Pu-239+240 and Cs-137 in nearshore sediments. *Geoch. Cosmoch. Acta*, v.47, p.1369-79, 1983.
- SHOLKOVITZ, E.R. The geochemistry of plutonium in fresh and marine water environments. *Earth-Sci. Rev.*, v.19, n.2, p.95-161, 1983.
- SINGH, N.P. Is plutonium really a threat to man and his environment ? *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.226, n.1/2, p.37-40, 1997.
- SIVINTSEV, Y.V.; VYSOTSKII, V.L.; DANILYAN V.A. Radiation from radioactive liquid wastes released in to the sea of Japan in october 1993. *Atomic Energy*, v.82, n.4, p.302-7, 1997.
- SJOEBLOM, K.L.; LINSLEY, G.S. The International Artic Seas Assessment Project (IASAP). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL IMPACT OF RADIOACTIVE RELEASES. 8-12 May, 1995, Vienna, Austria. *Proceedings ...* Vienna: IAEA, 1995. (IAEA-SM-339/167)
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Principles of instrumental analysis*. 5<sup>a</sup> Ed., Saunders College Publishing and Harcourt Brace & Company, 849 p., USA, 1998.
- SMITH, J.N.; BEWERS, J.M. Radionuclides in the marine environment - uses and concerns. *Canadian Chem. News*, october, p.23-25, 1993.
- STANNERS, D.A.; ASTON, S.R. Desorption of Ru-106, Cs-134, Cs-137, Ce-134 and Am-241 from intertidal sediments contaminated by nuclear fuel processing effluents. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.14, p.687-91, 1982.
- STEPANETS, O.V.; KARPOV, V.S.; KOMAREVSKY, V.M.; BORISOV, A.P.; FARRAHOV, I.T.; SOLOV'eva, G.Y.; PILIPETS, L.A. Peculiarities of the distribution of man-made radionuclides in several european seas. *Analyst*, v.117, p.813-16, 1992.
- STRAND, P.; NIKITIN, A.; RUDJORD, A.L.; SALBU, B.; CHRISTENSEN, G.C.; LIND, B.; SELNAES, T.D.; ØSTBY, G.; SICKEL, M.; BJERK, T.O.; KRYSHEV, I.I., FØIN, L.; CHUMICHEV, V.B. Dumping of radioactive waste in the Barents Sea and the Kara Sea. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON

ENVIRONMENTAL IMPACT OF RADIOACTIVE RELEASES. 8-12 May, 1995, Vienna, Austria.  
*Proceedings ...*. Vienna: IAEA, 1995. (IAEA-SM-339/128)

- STREZOV, A.; YORDANOVA, I.; PIMPL, M.; STOILOVA, T. Natural radionuclide and plutonium content in Black Sea bottom sediments. *Health Phys.*, v.70, n.1, p.71-80, 1996.
- STYRO, D.B.; BUMYALENE, Z.V.; KADZHENE, G.I.; KLEIZA, I.V.; LUKINSKENE, M.V.; CHERKOVAS, R.V.; PROGREBNYAK, E.V. Distribution of the volume of man-made radionuclides in the surface waters and depth waters of Baltic sea in the fall of 1989. *At.Enérg.*, v.72, n.4, p.397-400, 1992.
- SUDARTI, S.; PETRI, H.; ROSSBACH, M. Application of a low-level anti-coincidence gamma-spectrometer for environmental radioactivity measurement. *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, v.223, n.1/2, p.177-185, 1997.
- SUGUIO, K. *Introdução a Sedimentologia*. Editora Edgard Blücher e Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
- SUGUIO, K. *Rochas Sedimentares – Propriedades, Gênese, Importância econômica*. 4ª Reimpressão, Editora Edgard Blücher, Ltda., 500 p., São Paulo, 1994.
- TAIPALÉ, T.K.; TOUMAINEN, K. *Radiochemical determination of plutonium and americium from seawater, sediment and biota samples*. Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety, 1984. (STUK-B-VALO 26).
- TAYLOR, D.M. Environmental plutonium in humans. *Appl.Radiat.Isot.*, v.46, n.11, p.1245-52, 1995.
- TOMÁŠEK, M.; RYBÁČEK, K.; WILHELMOVÁ, L. Chemical fraction of radioactive cesium in atmospheric aerosol in Prague after the Chernobyl accident. *J.Radioanal.Nucl.Chem., Letters*, v.201, n.5, p.409-16, 1995.
- UNEP/SPC/SPEC/ESCAP. *Radioactivity in the south Pacific*. UNEP Regional seas reports and studies n° 40, UNEP, 1984.
- UNEP/IAEA. *Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by radioactive substances*. MAP Technical Reports Series n° 62, UNEP, Athens, 1992.
- UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects*, United Nations, 1982.  
*apud* AARKROG, A. Global radioecological impact of nuclear activities in the former

Soviet Union. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL IMPACT OF RADIOACTIVE RELEASES. 8-12 May, 1995, Vienna, Austria. *Proceedings ...*. Vienna: IAEA, 1995. (IAEA-SM-339/174)

- VAJDA, N.; GHODS-ESPHAHANI, A.; COOPER, E.; DANESI, P.R. Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v.162, n.2, p.307-23, 1992.
- VAKULOVSKY, S.M.; NIKITIN, A.I.; CHUMICHEV, V.B. Radioactive contamination fo the seas washing the territory of Russia (1961-1996). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MARINE POLLUTION. 5-9 October, 1998, Monaco. *Proceedings...*, IAEA, 1998. (IAEA-SM-354/59)
- WANG, C.F.; YUAN, M.C.; LEE, J.H. Rapid determination of Sr-90 by Compton supression gamma-ray spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.223, n.1/2, p.158-62, 1997.
- WEDKIND, L. Energy & Environment – The drive for safer, cleaner deveopment. *IAEA Bull.*, v.39, n.3, p.26-36, 1997.
- WHITEHEAD, N.E. Inventory of Cs-137 and Sr-90 in the world's Oceans. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Inventory of selected radionuclides in oceans*. IAEA, Vienna, 1988. (IAEA-TECDOC-481).
- WINDOW, H.L.; SCHROPP, S.J.; CALDER, F.D.; RYAN, J.D.; SMITH Jr., R.G.; BURNEY, L.C.; LEWIS, F.G.; RAWLINSON, C. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of southeastern United States. *Environm.Sci Technol.*, v.23; n.3, p.314-20, 1989.
- WOOD, D.J.; ELSHANI, S.; DU, H.S; NATALE, N.R.; WAI, C.M. Separation of Y-90 from Sr-90 solvent extration with ionizable crown ethers. *Anal. Chem.*, v.65, p.1350-54, 1993.
- WONG, K.M. Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms. *Anal. Chim. Acta*, n.56, p.355-64, 1971.
- YAMADA, M.; NAGAYA, Y. Temporal variations of Cs-137 concentrations in the surface seawater and marine organisms collected from the Japanese coast durint the 1980's. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.230, n.1/2, p.111-14, 1998.

## APÊNDICE

### *Unidades de medidas*

Unidade	Símbolo	Fator
exa	E	$10^{18}$
peta	P	$10^{15}$
tera	T	$10^{12}$
giga	G	$10^9$
mega	M	$10^6$
kilo	k	$10^3$
deci	d	$10^{-1}$
centi	c	$10^{-2}$
mili	m	$10^{-3}$
micro	$\mu$	$10^{-6}$
nano	n	$10^{-9}$
pico	p	$10^{-12}$
femto	f	$10^{-15}$
atto	a	$10^{-18}$

Fonte: SKOOK e col., 1998.

Outra unidade de medida muito utilizada em radioatividade é o Curie (Ci), 1 Ci corresponde a  $3,7 \cdot 10^{10}$  dps (desintegrações por segundo) ou  $3,7 \cdot 10^{10}$  Bq (Bequeréis).

