

DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO PARA OS RADIONUCLÍDEOS  $^{232}\text{Th}$  ,  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$  NO SEDIMENTO DO RIO PINHEIROS

Narina Ferreira Lima e Barbara Paci Mazzilli  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
Caixa Postal-11049 - CEP 05499 - Pinheiros - São Paulo

RESUMO

Os coeficientes de distribuição ( $K_{d,s}$ ) do  $^{232}\text{Th}$  ,  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$  foram determinados para o sedimento do rio Pinheiros , coletado no ponto principal de descarga dos efluentes líquidos do IPEN-CNEN/Sp , pelo método do "batch estático" com a finalidade de serem utilizados em cálculos de modelagem . Os resultados encontrados estão dentro da ampla faixa relatada na literatura , porém são menores que o esperado . A justificativa desses resultados é dada relacionando-se as características físicas e químicas da água , do sedimento e dos núclídeos estudados .

ABSTRACT

Distribution coefficients of  $^{232}\text{Th}$  ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  in the sediment of Pinheiros river were determined by the "static batch method" . The sampling location was chosen by taking account the main discharge of the liquid effluents generated at IPEN . The results achieved which will be used in modelling assessment for the evaluation of dose , are in good agreement with those reported in the literature . These results , however , are smaller than expected and an explanation of this behaviour is given considering the physical and chemical characteristics of the water , sediment and employed nuclides .

## 1-INTRODUÇÃO

A radioatividade de origem antropogênica tem sido, cada vez mais, introduzida no meio ambiente através do fallout das detonações nucleares na atmosfera, da descarga de efluentes ou vazamentos de instalações nucleares e de depósitos de rejeitos radioativos.

A exposição resultante desta ação antropogênica ainda é muito pequena quando comparada àquela decorrente das fontes naturais de radioatividade. Entretanto, com o crescimento da indústria nuclear e da geração de energia elétrica por reatores nucleares, se faz necessária a avaliação do impacto potencial desta radioatividade introduzida.

Uma das preocupações principais da proteção radiológica é saber como essa radioatividade adicional vai afetar sobretudo a população humana. Para tal são elaborados modelos de transferência de radionuclídeos no meio ambiente.

A elaboração destes modelos pede um levantamento prévio dos processos de interação dos radionuclídeos nos diferentes compartimentos ambientais ( solo, água e biota ) da região de interesse (10).

Alguns dos processos considerados na modelagem não são bem definidos por serem altamente específicos para um dado local. Assim são estudados apenas aqueles considerados mais importantes e as maneiras pelas quais podem ser afetados pelas alterações dos parâmetros ambientais.

Um dos recursos mais utilizados para estimar o comportamento dos radionuclídeos no meio ambiente é o estudo do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), principalmente por estar relacionado com o transporte hidrológico e a biodisponibilidade desses radionuclídeos.

Porém, sabe-se que os valores de coeficientes de distribuição não podem ser estimados a partir da relação de dados obtidos na caracterização física e química da água e do sedimento de um ponto de um corpo d'água. Isso acontece porque é muito difícil fazer uma identificação precisa de todas as características de uma amostra e relacioná-las com as leis da físico-química. Dessa maneira um resultado de  $K_d$  calculado teoricamente pode ser até 100 vezes maior ou menor que outro resultado obtido experimentalmente para a mesma amostra (2).

Por isso, os coeficientes de distribuição devem ser determinados para cada local, com a finalidade de reduzir os erros dos cálculos de modelagem.

Os radionuclídeos a serem estudados serão aqueles considerados críticos após a avaliação prévia dos tipos e quantidades

introduzidos num determinado ambiente pela ação humana (4).

Assim, este trabalho tem como principal objetivo auxiliar o Programa de Avaliação de Impacto Ambiental do IPEN/CNEN-SP, fornecendo-lhe dados mais realísticos sobre o rio Pinheiros que é o receptor dos efluentes líquidos gerados pelas instalações nucleares deste Instituto.

## 2-TEORIA DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

Os coeficientes de distribuição são afetados por diversos fatores (2,3,5,8 e 10). Os principais são:

-no sedimento : distribuição granulométrica, composição química e mineralógica, capacidade de troca iônica e tipo de superfície.

-na água : quantidade e qualidade dos íons dissolvidos.

-no ambiente : condição de mistura e renovação ( tempo de contato, temperatura, pH e propriedades químicas e físicas do radionuclídeo ).

Todos esses fatores influem diretamente na sorção e dessorção do radionuclídeo, cujos mecanismos estão relacionados com a afinidade da espécie química pelo sedimento. A interação entre o sedimento e o radionuclídeo depende basicamente da atração molecular (forças de Van der Waals), atração eletrostática, quimiossorção e atração das forças capilares (10).

A distribuição do radionuclídeo entre as fases sólida e líquida envolve reações de troca até que seja estabelecido o equilíbrio entre esses dois compartimentos. Após o tempo de equilíbrio, a relação sorção/dessorção deve ser igual a um, se as condições de temperatura, pH, volume, tipo e área da superfície efetiva não sofrerem alterações (2).

Na prática, o que se considera é a razão entre as concentrações das fases sólida e líquida, ou seja o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), que é definido como:

$$K_d (\text{g/g}) = \frac{\text{atividade/massa da fase sólida (em gramas)}}{\text{atividade/volume da fase líquida (em mililitros)}} \quad [1]$$

## 4-PROTOCOLO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 -COLETA E PREPARO DE AMOSTRAS

A amostra de água foi coletada em baldes plásticos, bem na linha d'água, na confluência do córrego do Jaguaré com o rio Pinheiros. Essa água foi filtrada através de filtro micropore

plástico a 4°C .

As amostras de sedimento foram coletadas em julho de 1988 , numa campanha de colaboração entre ELETROPAULO , CETESB e IPEN , com o auxílio de uma draga que recolhe apenas os 20 cm superiores do fundo do rio. Após serem secas em estufa a 110°C , durante uma semana, todas as amostras coletadas foram misturadas, trituradas e peneiradas através de malha 200 ,transformando-se na amostra integrada utilizada no desenvolvimento deste trabalho .

#### 4.2-CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os dados referentes à caracterização da água do rio Pinheiros , que estão reproduzidos na Tabela [1] , são aqueles publicados pela CETESB (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) no seu relatório sobre parâmetros e indicadores de qualidade das águas (7) .

A amostra integrada de sedimento foi analisada quanto à composição química, composição mineralógica , capacidade de troca iônica e distribuição granulométrica .

As amostras de água e sedimento também foram analisadas por espectrometria gama .

#### 4.3-ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO

Pesou-se quantidades de 10 e 50 mg de sedimento dessecado e colocou-se em frascos de polietileno de 128 ml de capacidade . Adicionou-se em cada frasco cerca de 90 ml de água do rio Pinheiros filtrada (0,45 um), 25 ug de tetraciclina (PFIZER), ajustando-se os pHs com soluções 0,1 M de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio . Fechou-se os frascos e esperou-se sete dias para que ocorresse a reidratação do sedimento . Adicionou-se o traçador radioativo estudado , completando-se o volume até uma altura marcada no respectivo frasco, correspondente a cerca de 100 ml . Fechou-se novamente os frascos e aguardou-se 15 dias , quando filtrou-se a suspensão através de dois filtros micropore (0,45 um) , previamente pesados , sobrepostos . Neste arranjo, o filtro superior retém o sedimento (precipitado) , enquanto o filtro inferior , impregnado com a fase aquosa (filtrado) , pode ser usado como branco .

A relação das condições em que foram realizados esses experimentos foi resumida da seguinte maneira:

nº de determinações: seis para cada massa em cada pH.

massa de sedimento: 10mg e 50 mg.

volume das soluções: 100 ml.

tempo de espera: 15 dias.

pHs: 4 , 5 , 6 , 7 e 8.

tamponamento: NaOH e HCl.

concentrações totais de traçadores :

$^{232}\text{Th} - 20 \times 10^{-4}\text{M}$ .

- $^{232}\text{Th}$  -  $20 \times 10^{-4}\text{M}$ .  
- $^{238}\text{Th}$  -  $1,5 \times 10^{-4}\text{M}$ .  
- $^{60}\text{Co}$  -  $30 \times 10^{-4}\text{M}$ .  
ausência de carregadores.  
adição de tetraciclina.

#### 4.4-MEDIDAS DAS FASES SÓLIDA E LÍQUIDA

A massa final da fase sólida é determinada após secagem dos filtros sob vácuo no próprio sistema de filtração e permanência dos mesmos, sobre os discos porta-amostras, na sala da balança analítica, onde a unidade relativado ar é conhecida e controlada e, onde ficam expostos antes de sua utilização.

O volume final da fase líquida é medido, para ser empregado no cálculo de  $K_d$  e depois completado até 100 ml para atender a geometria de contagem.

Precipitado, branco e filtrado foram contados por espectrometria gama e pela relação dessas contagens foram calculados os coeficientes de distribuição dos traçadores radioativos adicionados

As frações das determinações dos  $K_d$ s para o tório foram contadas por espectrometria gama num detector HGe acoplado a um sistema multicanal NORLAND/INO-TEC 5400 e seus espectros analisados por uma versão simplificada do programa SAMPO. As frações das determinações dos  $K_d$ s do céσιο e cobalto foram contadas num detector NaI(Tl) tipo poço acoplado a um monocal, tendo sido todo o equipamento construído no próprio IPEN.

#### 5-RESULTADOS

A análise granulométrica do sedimento mostrou que é constituído basicamente de argilas.

A capacidade de troca iônica do sedimento é de cerca de 10 meq/100 g.

A análise por difratometria de raios-X identificou no sedimento argilominerais dos grupos haloisita, illita e clorita, como mostra a Figura 1.

A análise por ativação neutrônica mostrou que as concentrações de tório e cobalto estão na faixa de  $10^{-5}\text{M}$ , enquanto que a concentração de céσιο é da ordem de  $10^{-6}\text{M}$ , como mostra a Tabela [2].

Na análise radiométrica, por espectrometria gama, da água e do sedimento não foram detectados os radionuclídeos  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ , acima dos limites de detecção (LIDs). Os LIDs foram determinados num detector HGe para amostras com as seguintes geometrias de contagem: água em

frascos de 850 ml, tempo de contagem de 50 mil segundos e sedimento em frascos de 100 g de capacidade, tempo de contagem de 15 mil segundos. Para a água os LIDs são:  $^{232}\text{Th}=238 \text{ Bq/l}$ ,  $^{227}\text{Th}=159 \text{ Bq/l}$ ,  $^{234}\text{Th}=8,1 \text{ Bq/l}$ ,  $^{137}\text{Cs}=10,17 \text{ Bq/l}$ ,  $^{137}\text{Cs}=0,2 \text{ Bq/l}$  e  $^{60}\text{Co}=0,21 \text{ Bq/l}$ . Para o sedimento os LIDs são:  $^{232}\text{Th}=0,34 \text{ Bq/100g}$ ,  $^{227}\text{Th}=1,3 \text{ Bq/100g}$ ;  $^{234}\text{Th}=8,1 \text{ Bq/100g}$ ,  $^{137}\text{Cs}=2 \times 10^{-2} \text{ Bq/100g}$ ,  $^{137}\text{Cs}=2 \times 10^{-2} \text{ Bq/100g}$  e  $^{60}\text{Co}=3 \times 10^{-2} \text{ Bq/100g}$ .

Os resultados de  $K_d$  obtidos estão na Tabela [1] e estão na faixa de resultados relatados na literatura para sedimentos de rios (1,2,3,9 e 10).

## 6-COMENTÁRIOS SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

Resultados mais baixos de  $K_d$  para o  $^{232}\text{Th}$ , o  $^{137}\text{Cs}$  e o  $^{60}\text{Co}$  determinados para pHs menores que aqueles encontrados frequentemente no meio ambiente podem ser explicados pela tendência que as argilas apresentam de se flocularem em baixos pHs. Neste processo, as argilas tendem a fechar seus espaços intersticiais, devido ao excesso de cargas positivas dos íons  $\text{H}^+$  que além de deformarem a estrutura das camadas das argilas, tendem a deslocar por efeito de massa qualquer íon ligado nas posições trocáveis (7).

Na faixa de pH encontrada no meio ambiente as argilas quando hidratadas se encontram nas suas formas expandidas facilitando a penetração dos íons pequenos nos espaços basais (7).

Em pHs superiores a 7 começa a perda de cargas positivas presentes nas superfícies das partículas, que assumem seu caráter essencialmente coloidal. Há um acúmulo de cargas negativas que favorece a ligação dos cátions dissolvidos na solução nos sítios das posições mais externas (7 e 8).

## TÓRIO

Os  $K_d$ s determinados para o tório estão dentro do esperado, porque sua afinidade pelos sedimentos é tão grande que seu coeficiente de difusão é considerado praticamente nulo (7). Como aparece no meio ambiente sempre com carga 4+, é facilmente ligado ao sedimento nas posições mais externas das arestas das camadas basais dos argilominerais, podendo ser quelado pelos radicais (OH)- das argilas ou das partículas de origem orgânica, devido às forças moleculares e eletrostáticas. Dado ao seu tamanho, não consegue penetrar no espaço intralamelar para ocupar as posições internas das camadas de haloisita (7 Å), illita (10 Å) e clorita (14 Å) (7).

## CÉSIO

Os  $K_d$ s determinados para o céσιο estão abaixo dos valores médios citados na literatura (1, 5 e 9). Sabe-se que os íons  $\text{Cs}^+$

não conseguem penetrar no espaçamento basal da illita, nem na estrutura inexpandível da haloilicita- $2H_2O$  (7 e 9). Seu comportamento em relação à clorita não foi encontrado na literatura.

Assim, a única explicação que pode ser dada para os resultados obtidos se baseia na relação entre as distâncias de espaçamento das camadas basais dos argilominerais e suas capacidades de troca iônica. Na Tabela [4], podemos notar que o único argilomíneral totalmente favorável à sorção dos íons de cézio seria a clorita, porém o excesso de íons  $K^+$  e  $NH_4^+$  pode ter interferido neste processo. Nesse caso a maior contribuição para a sorção do cézio seria devida à presença da illita, já que a contribuição da haloilicita- $2H_2O$  seria muito pequena.

#### COBALTO

Os valores de  $K_{ds}$  obtidos para o cobalto cresceram com o pH. Esse comportamento pode ser explicado pela facilidade de complexação de algumas das suas formas iônicas. Segundo MADRUGA (5), o cobalto seria absorvido na forma de cátion monovalente  $Co(OH)^+$ , enquanto que CLANTON (!) considera que o fator preponderante para a sorção do cobalto seria sua complexação pelas moléculas orgânicas presentes no sedimento, num comportamento característico de partículas coloidais. Dessa maneira, o cobalto não seria trocado com outros íons presentes no sedimento, mas sim "filtrado" através dos poros do sedimento. Acreditamos que os dois processos possam ocorrer: o comportamento do cobalto como íon simples na faixa de pH inferior a 6 e como colóide na faixa de pH entre 6, e 8.

#### 6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CLANTON, U. S.; BRADLEY, W. F.; GLDYNA, E. F. Radio-transport in water - sorption and release of radionuclides by sediments of the Guadalupe River. Washington, D. C., U. S. Atomic Energy Commission, 1964. (TID-22672).
- 2 - CODDEL, R. B. & DUGUÍD, J. D. Transport of radionuclides in groundwaters. In: TILL, J. E. & MEYER, H. R. eds. Radilógica assessment. Washington, 1983. (NUREG/CR-3332).
- 3 - ENDO, L. S. Avaliação de parâmetros de retenção dos produtos de fissão no solo. São Paulo, 1978. (Dissertação de mestrado, Instituto de Energia Atômica).
- 4 - JACOMINO, V. M. F.; GORDON, A. M. P. L.; VENTURINI, L. Avaliação radio sanitária do sistema aquático sob influência do IPEN-CNEN/SP. São Paulo, 1989. (Publicação IPEN).
- 5 - MADRUGA, M. J. B. Estudos sobre a difusão do  $^{60}Co$  em sedimentos e partículas em suspensão na água do estuário do Tejo. Sacavém, Portugal, Laboratório Nacional de Engenharia.

genharia e Tecnologia Industrial , 1981

- 6 - SÃO PAULO , ESTADO . SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE . COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL . Relatório de resultados de parâmetros e indicadores de qualidade das águas. São Paulo , 1988.
- SANTOS , P. S. Tecnologia de argilas . São Paulo , Edgard Blücher , 1975 . v. 1 .
- SIMPSON , H. J. ; TRIER , R. M. ; LI , Y. H. ; ANDERSON , R. F. ; HERCZEG , A. L. Field experiment determinations of distribution coefficients of actinide elements in alkaline lake environments. Washington , D. C. ; U. S. Nuclear Regulatory Commission , 1984 . ( NUREG/CR-3940 ) .
- SORATHESN , A. ; BRUSCIA , G. ; TAMURA , T. ; STRUXNESS , E. G. Mineral and sediment affinity for radionuclides. Oak Ridge , Oak Ridge Laboratory , 1960 . ( AEC Resp.60-6-93 ) .
- WHICKER , F. W. & SCHULTZ , V. Radioecology: nuclear energy and the environment. Boca Raton , FL , CRC,1982. v. 2 .

TABELA (11)-Resultados dos parâmetros e indicadores de qualidade das águas para o rio Pinheiros(7).

-----  
 LOCAL: Usina Elevatória de Pedreira ; DATA:08.06.88 (8:30 h)  
 -----

Temperatura da amostra (°C) - 17  
 pH - 6,7  
 Oxigênio dissolvido - 0,0 \*  
 BBO (p.p.m) - 88  
 Coliformes fecais (NMP/100 ml) -  $2,3 \times 10^4$   
 Nitrogênio total (ng/ml) - 34,0  
 Fosfato total (mg/l de P) - 1,080  
 Resíduo total (mg/l) - 529  
 Turbidez (UNT) - 45  
 Índice de qualidade da água - 14

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

Temperatura do ar (°C) - 15  
 DQO (mg/l) - 184  
 Condutividade específica (us/cm) - 301  
 Coliformes totais (NMP/100 ml) -  $2,3 \times 10^7$   
 Nitrogênio/nitrato (mg/l) - <0,02  
 Nitrogênio/nitrito (mg/l) - <0,005  
 Nitrogênio amoniacal (mg/l) - 6,40  
 Nitrogênio/Kjedahl (mg/l) - 344,0  
 Resíduo não filtrável (mg/l) - 363  
 Ferro (mg/l) - 12,9  
 Manganês (mg/l) - 0,27  
 Níquel (mg/l) - 0,05  
 Cloreto (mg/l) - 27,5  
 Surfactantes (mg/l) - 0,72  
 Coloração - TURVA  
 Chuva nas últimas 24 horas - SIM

-----  
 COTAS LIMNIMÉTRICAS  
 Vazão instantânea (m³/s) - 150  
 -----

NÃO ATENDEM AOS LIMITES : DA CLASSE \* ; DO IT \* ;  
 DA CLASSE E DO IT \*\*

Tabela [2]- Resultados da análise química elementar do sedimento do rio Pinheiros pelo método de ativação neutrônica .

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

Tabela [3]-Resultados de Coeficientes de Distribuição obtidos pelo "Método do Batch Estático".

Radionuclídeo	Razão $\frac{\text{massa}}{\text{volume}}$	$\bar{K}_d$ (ml/g)				
		pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
$^{234}\text{Th}$	10g/100ml	$137 \times 10^3$	$741 \times 10^3$	$2,56 \times 10^6$	$2,16 \times 10^6$	$2,28 \times 10^6$
	50g/100ml	$148 \times 10^3$	$320 \times 10^3$	$2,89 \times 10^6$	$2,23 \times 10^6$	$1,76 \times 10^6$
$^{134}\text{Cs}$	10g/100 ml	197	968	15	21	118
	50g/100 ml	79	179	12	33	219
$^{60}\text{Co}$	10g/100 ml	57	50	63	358	$1,66 \times 10^3$
	50g/100 ml	23	146	230	623	$2,20 \times 10^3$

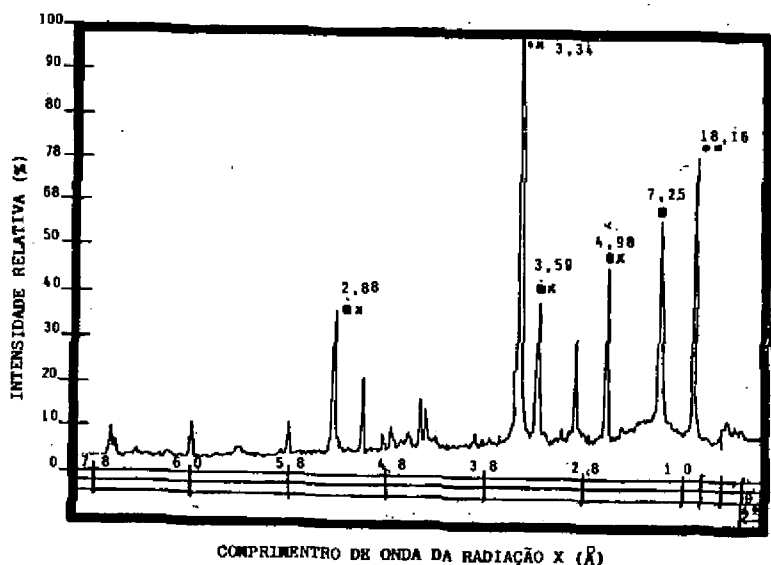


Figura [11] - Resultado da análise da composição mineralógica do sedimento do rio Pinheiros, obtido por difratometria de raios-X, onde estão assinalados os picos característicos da illita  $\mu$ , haloisita  $\bullet$  e clorita  $\square$ .

Tabela [4] - Comparação entre as propriedades estruturais e as capacidades de troca iônica dos argilominerais presentes na amostra (7).

Argilomineral	Capacidade de Troca Iônica (meq/100 g)	Espaçamento Basal (eixo c)
Haloisita-2H <sub>2</sub> O	3 - 15	7 Å
Illita	10 - 40	10 Å
Clorita	10 - 40	14 Å