



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

PROTEN-DEN/UFPE-CRCN-NE/CNEN

Tese N°141

LEVANTAMENTO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL NO ESTUÁRIO DO COMPLEXO INDUSTRIAL DE SUAPE NO ESTADO DE PERNAMBUCO

PAULA FRASSINETTI PEREIRA CARNEIRO

Recife, PE

Agosto, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

Av. Professor Luiz Freire, 1000 - Cidade Universitária
CEP 50740-540 - Recife - PE - Brasil

Editora



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**LEVANTAMENTO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL
NO ESTUÁRIO DO COMPLEXO INDUSTRIAL DE SUAPE NO
ESTADO DE PERNAMBUCO**

PAULA FRASSINETTI PEREIRA CARNEIRO

Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Orientador: Prof. Dr. João Antonio Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Maria Helena Paranhos
Gazineu

Recife, PE

Agosto, 2016

PAULA FRASSINETTI PEREIRA CARNEIRO

**LEVANTAMENTO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL
NO ESTUÁRIO DO COMPLEXO INDUSTRIAL DE SUAPE NO
ESTADO DE PERNAMBUCO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Tecnologias Energéticas e Nucleares para
obtenção do título de Doutor em Ciências, Área
de Concentração: Dosimetria e Instrumentação
Nuclear.

**Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos
Amaral**

Orientador: Prof. Dr. João Antonio Filho

**Co-orientador: Prof. Dr. Maria Helena
Paranhos Gazineu**

Recife, PE
Agosto, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

- C2891 Carneiro, Paula Frassinetti Pereira.
Levantamento dos níveis de radioatividade natural no estuário do complexo industrial de Suape no estado de Pernambuco. / Paula Frassinetti Pereira Carneiro. - Recife: O Autor, 2016.
88 f. : il., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral.
Orientador: Prof. Dr. João Antonio Filho.
Coorientadora: Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.
Inclui referências bibliográficas e apêndice.
1. Radioatividade natural. 2. Radionuclídeos. 3. Concentrações. I. Amaral, Romilton dos Santos, orientador. II. Antonio Filho, João, orientador. III. Gazineu, Maria Helena Paranhos, coorientadora. IV. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2016-31

Levantamento dos Níveis de Radioatividade Natural no Estuário do Complexo Industrial de Suape no Estado de Pernambuco

Paula Frassinetti Pereira Carneiro

APROVADA EM 02.08.2016

ORIENTADORES: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral
Prof. Dr. João Antonio Filho

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Maria Helena Paranhos Gazineu

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral – DEN/UFPE

Prof. Dr. João Antonio Filho – DEN/UFPE

Profa. Dra. Edvane Borges da Silva – CAV/UFPE

Prof. Dr. Maria Helena Paranhos Gazineu

Profa Dra Vivianne Lucia Bormann de Souza – CRCN-NE/CNEN

Prof.Dr. Carlos Alexandre Barros de Almeida – IFRN

Profa. Dra. Patrícia Brandão da Silveira – CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida à impressão

Coordenador (a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, que sempre esteve presente na minha vida, dando-me força de vontade, sabedoria e saúde, requisitos para mais uma conquista.

Aos meus pais, Edna Isabel e José Carlos pelo esforço imensurável, incentivo e compreensão.

A minha avó, Alaide Pereira, pelo amor e dedicação.

Aos professores João Antônio e Romilton Amaral pela confiança, compreensão e dedicação na orientação dessa tese.

A co-orientadora Maria Helena pelo incentivo e ajuda no decorrer da tese.

As amigas Keyla Mary e Fernanda Lúcia, que além da ajuda durante todo o trabalho sempre torceram por mim de maneira especial.

Aos amigos, Carlos Eduardo, Joelan Ângelo e Nandízia Fernanda, pelo incentivo e sugestões.

Aos funcionários do CRCN-NE: Gilberto, Prof. Dr. Elvis e Crescêncio pela ajuda nas análises e medidas do alfa-beta e espectrometria gama.

Ao Comitê de Acompanhamento composto pelo Dr. Wagner Eustáquio, Dra. Viviane Lúcia e Dra. Edvane Borges pelas participações nas bancas examinadoras, avaliações e sugestões.

Aos amigos, colegas, professores e funcionários do DEN e do CRCN, que com simples palavras e gestos de amizade, contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

RESUMO

Atualmente tem-se evidenciado um aumento dos níveis da radioatividade ambiental, em decorrência de atividades antrópicas, tendo como exemplo as indústrias de petróleo que produzem por ano cerca de $2,5 \times 10^4$ a $2,25 \times 10^5$ toneladas de materiais contaminados, que contêm níveis elevados de elementos das séries radioativas naturais do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e ^{40}K , contribuindo para a formação do “TENORM” (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material). Assim, o objetivo principal deste estudo foi avaliar as concentrações do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb em amostras de solos, sedimentos, peixes e folhas de mangue coletadas no percurso dos rios Ipojuca Massangana e Tatuoca localizados na Região Estuarina do Complexo Industrial de SUAPE, devido à instalação de uma refinaria de petróleo e à consequente introdução no meio ambiente de materiais radioativos naturais oriundos de outras regiões. Para isto, foram determinadas as concentrações do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K em amostras de solos, sedimentos, peixes e folhas, utilizando o método da espectrometria gama. Além disso, determinou-se também as concentrações de ^{210}Pb em amostras de peixes e folhas de mangue também pelo método da espectrometria gama e em amostras de solos e sedimentos pela técnica da troca iônica. As concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb em solos, sedimentos, peixes e folhas de mangue variaram respectivamente de $< \text{LD} - 622,89 \text{ Bq.kg}^{-1}$; $13,57 - 872,62 \text{ Bq.kg}^{-1}$; $16,6 - 989,17 \text{ Bq.kg}^{-1}$; $< \text{LD} - 992,35 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Os resultados obtidos mostraram que a área relativa à situação pré-operacional encontra-se com valores acima dos estimados pela UNSCEAR para regiões consideradas naturais, apresentando interferência antropogênica.

Palavras- Chave: Radioatividade Natural, Radionuclídeos, Concentrações.

ABSTRACT

Now a days it has been evidenced increase in environmental radioactivity levels, as a result of human activities, taking as an example the petroleum industry that produces annually 2,5x10⁴ to 2,25x10⁵ tons of contaminated materials which contain high levels of natural radioactive elements from the ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th and ⁴⁰K natural series, contributing to the formation of "TENORM" (Technologically Enhanced Naturally occurring radioactive Material). Then, the main objective of this study was to evaluate the concentrations ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ²¹⁰Pb in soil samples, sediments, fish and mangrove leaves collected in the course of Ipojuca, Massangana and Tatuoca rivers located in the estuarine region of the Industrial Complex of SUAPE, due to the installation of an oil refinery and the consequent introduction into the environment of natural radioactive materials from other regions. With this purpose the concentrations of ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th and ⁴⁰K were determined in soil samples, sludge, leaves and fish, using gamma spectrometry. Also concentrations were determined ²¹⁰Pb in samples of fish and mangrove leaves were determined by the method of gamma spectrometry and in soil and sediment samples by the technique of ion exchange. The concentrations in soils, sediments, fish and mangrove leaves obtained for ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K and ²¹⁰Pb ranged respectively from < LD - 622.89 Bq.kg⁻¹; 13.57 to 872.62 Bq.kg⁻¹; 16.6 to 989.17 Bq.kg⁻¹; < LD - 992.35 Bq.kg⁻¹. The results showed that the area studied presented radioactivity concentration values estimated by UNSCEAR to regions considered natural, with anthropogenic interference.

Keywords: Natural Radioactivity, Radionuclides, Concentration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Detector HPGe na blindagem.....	27
Figura 2 - Foto do sistema de medidas gama (Laboratório de Instrumentação Nuclear, DEN – UFPE).....	28
Figura 3 - Foto ilustrando detalhe da coluna de vidro de troca iônica.....	29
Figura 4 - Localização da área de estudo.....	31
Figura 5 - Detalhe da localização da área em estudo.....	34
Figura 6 - Extração de ^{210}Pb pela coluna de troca iônica.....	40
Figura 7 - Precipitação de ^{210}Pb	41
Figura 8 - Filtração a vácuo.....	42
Figura 9 - Detector alfa-beta	42
Figura 10 - Visualização do ^{210}Pb não precipitado.....	44
Figura 11 - Curva de eficiência para ^{152}Eu	46
Figura 12 - Curva de calibração do detector Canberra Tennelec S5E obtida para o ^{210}Pb , utilizando o método de análise da troca iônica.....	47
Figura 13 - Concentrações médias do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em solos.....	49
Figura 14 - Concentrações médias do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em sedimentos.....	54
Figura 15 - Concentrações médias do ^{210}Pb em solos de SUAPE através do método da troca iônica.....	59
Figura 16 - Concentrações médias do ^{210}Pb em sedimentos de SUAPE através do método da troca iônica.....	60
Figura 17 - Concentrações médias do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , ^{210}Pb em folhas de vegetação de mangue.....	63
Figura 18 - Concentrações médias do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb em Bq/kg^{-1} de peso de cinzas nas amostras das diferentes espécies de peixes: Bagre, Salema, Tainha e Carapitinga.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Decaimento da série do ^{238}U e seus respectivos descendentes.....	14
Tabela 2. Decaimento da série do ^{232}Th e seus respectivos descendentes.....	14
Tabela 3. Decaimento da série do ^{235}U e seus respectivos descendentes.....	15
Tabela 4. Coordenadas dos sedimentos, folhas de mangue e solos.....	33
Tabela 5. Concentrações médias do ^{238}U em solos de Pernambuco, Paraíba e Índia.....	50
Tabela 6. Concentrações médias do ^{226}Ra em solos de Pernambuco e Índia.....	51
Tabela 7. Concentrações médias de ^{232}Th em solos de Pernambuco, Índia e Nigéria.....	51
Tabela 8. Concentrações médias de ^{40}K em solos de Pernambuco e Índia.....	52
Tabela 9. Concentrações médias do ^{238}U em sedimentos de estuários em Pernambuco, São Paulo e China	55
Tabela 10. Concentrações médias do ^{226}Ra em sedimentos de estuários em Pernambuco, São Paulo e China.....	56
Tabela 11. Concentrações médias do ^{232}Th em sedimentos de estuários em Pernambuco e São Paulo.....	57
Tabela 12. Concentrações médias do ^{40}K em sedimentos de estuários em Pernambuco, São Paulo e Venezuela.....	58
Tabela 13. Concentrações médias do ^{210}Pb em solos de Pernambuco e Índia.....	59
Tabela 14. Concentrações médias do ^{210}Pb em sedimentos de Pernambuco, São Paulo e Costa Sudeste do Brasil.....	61

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	11
2.REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1. Radioatividade Ambiental.....	13
2.2. Urânio.....	16
2.3. Rádio.....	17
2.4. Chumbo.....	18
2.5. Potássio.....	19
2.6. Tório.....	20
2.7. Concentrações dos Radionuclídeos em Regiões Estuarinas.....	21
2.8. Métodos de Amostragem.....	23
2.9. Métodos de Análises.....	23
2.9.1.Cintilação Líquida.....	23
2.9.2. Espectrometria Alfa.....	24
2.9.3. Espectrometria Gama.....	25
2.9.3.1. Sistema de Detecção Gama.....	27
2.9.4. Método de Troca Iônica.....	28
3.MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1. Características do Local.....	30
3.2. Área de Estudo e Amostras Coletadas.....	32
3.3. Pré-tratamento das Amostras.....	35
3.3.1. Amostras de Solo.....	35
3.3.2. Amostras de Sedimento.....	35
3.3.3. Amostras de Folha de Mangue.....	35
3.3.4. Amostras de Peixe.....	36
3.4. Determinação das Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb em amostras de folhas de mangue e peixes.....	36
3.4.1.Determinação de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K através da Espectrometria Gama nas Amostras de Solos e Sedimentos.....	37
3.4.2.Determinação do ^{210}Pb nas Amostras de Solos e Sedimentos.....	39
a) Lixiviação.....	40
b) Percolação na Resina Trocadora de Íons.....	40

c) Deposição do Precipitado.....	41
3.4.3. Determinação de ^{210}Pb nas Amostras de Folhas de Mangue e Peixes.....	43
3.5. Análise Estatística.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1. Cálculo da Eficiência de Contagem.....	46
4.2. Calibração do Detector para Análise do ^{210}Pb	47
4.3. Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas Amostras de Solos de SUAPE por Espectrometria Gama.....	53
4.4. Concentrações de ^{210}Pb nas Amostras de Solos e Sedimentos de SUAPE por Troca Iônica.....	58
4.5. Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas Amostras de Folhas de Mangue de SUAPE por Espectrometria Gama.....	61
4.6. Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas Amostras de Peixes de SUAPE por Espectrometria Gama.....	65
5. CONCLUSÕES.....	68
REFERÊNCIAS.....	69
ANEXO.....	78

1. INTRODUÇÃO

Atualmente tem-se evidenciado um aumento dos níveis da radioatividade ambiental, em decorrência de processos industriais, tornando o controle desses níveis de extrema importância para obtenção de informações sobre a exposição de pessoas, animais e vegetais a fontes potenciais em ocorrências radioativas naturais.

Os radionuclídeos de ocorrência natural são designados na literatura como Naturally Occuring Radioactive Material “NORM”. Concentrações elevadas de elementos radioativos naturais expõem o homem aos riscos dos efeitos da radiação ionizante. Estima-se que a cada ano, as indústrias do petróleo produzam entre $2,5 \times 10^4$ e $2,25 \times 10^5$ toneladas de materiais contaminados, que contêm níveis elevados de elementos das séries radioativas naturais do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e o ^{40}K (EL AFIFI e AWWAD, 2005).

Atividades antrópicas podem aumentar consideravelmente o nível desses radionuclídeos no meio ambiente, como é o caso de processos industriais envolvendo a implantação de uma refinaria de petróleo, responsável pela geração de resíduos contendo "TENORM" (Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Material), ou materiais radioativos naturais concentrados tecnologicamente, significa que o material natural sofreu alterações nas suas propriedades radiológicas, físicas e químicas (EL AFIFI et al., 2008, MAZZILLI, et al., 2011). Por isso é de vital importância a monitoração da área, a fim de não ultrapassar o limite do padrão radiométrico do ambiente previamente determinado pelas normas vigentes.

Admite-se que a exposição à radiação ionizante, por menor que seja, poderá causar danos ao ser humano. Entretanto, a exposição a algum tipo de radiação é inevitável, devido às fontes naturais presentes no meio ambiente, inclusive no ar, na água e nos alimentos. Aproximadamente 95% da população mundial pode estar inserida em áreas onde a taxa de dose anual varia de 0,3 a 0,6 mSv, sendo essa exposição, decorrente desde os raios cósmicos à radiação proveniente de radionuclídeos primordiais (MELO, 2008). O restante da população está exposta a níveis de radiação um pouco acima da média mundial de dose efetiva que, de acordo com o Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação atômica (UNSCEAR, 2000), é de $2,4 \text{ mSv.a}^{-1}$.

Países como Índia e Brasil apresentam as maiores concentrações de minerais radioativos, caracterizando determinadas áreas anômalas. Segundo a UNSCEAR (2008), em Kerala na costa sudoeste da Índia, uma região rica em tório, verificou-se que a média da taxa de dose efetiva fica entre 3,5 e 4,2 mSv/a, entretanto pode chegar a uma dose individual de 22,8 mSv/a. No Brasil pode-se destacar a região de minas de urânio e tório do Planalto de Poços de Caldas em Minas Gerais e as praias com areias monazíticas, em Guarapari, no Espírito Santo, onde os níveis de radiação natural atingem valores dez vezes superiores aos normais (EISENBUD e GESSEL, 1997). Em Pernambuco, as áreas consideradas anômalas encontram-se localizadas no litoral e na região do agreste semiárido. No caso do litoral, as anomalias estão associadas à presença de urânio nas rochas fosfáticas (AMARAL, 1994; AMARAL et al., 2005). Na região do agreste do semiárido, existem as maiores anomalias de urânio encontradas no estado (SANTOS JÚNIOR et al., 2006; SANTOS JÚNIOR, 2009).

Nesse contexto, o presente trabalho se propõe a determinar as concentrações de ^{238}U , ^{40}K , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{210}Pb em amostras de solos, sedimentos, peixes e folhas de mangue coletadas no percurso dos rios Ipojuca, Massangana e Tatuoca localizados na Região Estuarina do Complexo Industrial de SUAPE no Estado de Pernambuco. Estes dados servirão de referência para estudos futuros relacionados ao nível de radiação ambiental referente à situação da fase pré-operacional à instalação da Refinaria de petróleo, por meio de programas de monitoração ambiental pelos órgãos competentes, relativas aos possíveis impactos radioecológicos causados pelas indústrias da região.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Radioatividade Ambiental

Os radionuclídeos naturais estão presentes na crosta terrestre desde sua origem. Elementos Radioativos como urânio, tório e potássio podem ser encontrados no ar, na água, no solo, nas rochas, nos vegetais e alimentos, e estas fontes naturais contribuem com cerca de 83% da dose média anual, que equivale a aproximadamente $2,0 \text{ mSv.a}^{-1}$, quando soma-se toda radiação cósmica este valor médio chega a $2,4 \text{ mSv.a}^{-1}$. Dessa porcentagem 13% decorre do ^{40}K , 53% do ^{222}Rn e seus descendentes, e 17% corresponde aos outros radionuclídeos das séries naturais do ^{238}U e do ^{232}Th (MELO, 2008).

A radioatividade ambiental inclui três grandes categorias de radionuclídeos: (a) os primordiais, com meias-vidas longas, que estão presentes na superfície da Terra desde sua formação, (b) os secundários, que são derivados do decaimento dos primordiais, e (c) os cosmogênicos, que são constantemente produzidos por bombardeamentos de núclídeos estáveis por raios cósmicos, na atmosfera. Dos radionuclídeos primordiais existentes, ^{235}U , ^{238}U , ^{87}Rb e ^{40}K estão entre os que apresentam meias-vidas comparadas com a idade da Terra (EISENBUD e GESSEL, 1997).

O aumento da exposição do homem à radiação natural se dá em função da localização geográfica de cada área do planeta, origem geológica dos solos, o que inclui os solos onde a moradia foi construída, história climática, hidrológica, utilização de determinados materiais de construção civil, a isolamento térmica dos ambientes, a altitude, bem como as viagens de avião e o estilo de vida de cada indivíduo (VASCONCELOS et al., 2010; MAZZILLI et al., 2011).

Por isso, o conhecimento da distribuição dos radionuclídeos no ambiente é de fundamental importância para a avaliação da exposição à radiação natural por parte do público e, conseqüentemente, da dose de radiação por este recebida, proveniente de elementos radioativos, tais como, urânio, tório e potássio-40 (TZORTZIS et al., 2003; FLORES et al., 2005).

A maior parte dos radionuclídeos encontrados na natureza é distribuída em três famílias ou séries naturais: do ^{238}U , do ^{232}Th e do actínídeo (^{235}U) que, em consequência de

transformações radioativas, originam aproximadamente 40 radionuclídeos. As Tabelas 1, 2 e 3 mostram cada isótopo das três séries, sua meia-vida e as emissões radioativas principais.

Tabela 1 – Decaimento da série do ^{238}U e seus respectivos descendentes.

Nuclídeo	Meia-vida	Principais Emissões
^{238}U	$4,47 \times 10^9$ anos	α
^{234}Th	24,1 dias	β
^{234}Pa	1,16 minutos	β
^{234}U	$2,455 \times 10^5$ anos	α
^{230}Th	$7,54 \times 10^4$ anos	α
^{226}Ra	1600 anos	α
^{222}Rn	3,8235 dias	α
^{218}Po	3,098 minutos	α
^{214}Pb (99,98%) ^{218}At (0,02%)	26,8 minutos – 1,5 segundos	$\beta - \alpha$
^{214}Bi	19,9 minutos	β
^{214}Po (99,98%) ^{210}Tl (0,02%)	$164,3 \mu\text{s}$ – 1,3 minutos	$\alpha - \beta$
^{210}Pb	22,2 anos	β
^{210}Bi	5,01 dias	β
^{210}Po (~100%) ^{206}Tl (0,00013%)	138,376 dias – 4,202 minutos	$\alpha - \beta$
^{206}Pb	Estável	Nenhuma

Fonte: National Nuclear Data Center (NNDC, 2011)

Tabela 2 – Decaimento da série do ^{232}Th e seus respectivos descendentes.

Nuclídeo	Meia-vida	Principais Emissões
^{232}Th	$1,4 \times 10^{10}$ anos	α
^{228}Ra	5,75 anos	β
^{228}Ac	6,15 horas	β
^{228}Th	1,9116 anos	α
^{224}Ra	3,6319 dias	α
^{220}Rn	55,6 segundos	α
^{216}Po	0,145 segundos	α
^{212}Pb	10,64 horas	β
^{212}Bi	60,55 minutos	β
^{212}Po (64%) ^{208}Tl (36%)	$0,299 \mu\text{s}$ – 3,0353 minutos	$\alpha - \beta$
^{208}Pb	Estável	Nenhuma

Fonte: National Nuclear Data Center (NNDC, 2011)

Tabela 3 – Decaimento da série do ^{235}U e seus respectivos descendentes.

Nuclídeo	Meia-vida	Principais Emissões
^{235}U	$7,04 \times 10^8$ anos	α
^{231}Th	25,5 horas	β
^{231}Pa	$3,276 \times 10^4$ anos	α
^{227}Ac	21,772 anos	β
^{223}Fr (~1,38%) ^{227}Tl (98,62%)	22,00 minutos – 18,68 dias	$\alpha - \beta$
^{223}Ra	11,43 dias	α
^{219}Rn	3,96 segundos	α
^{215}Po	1,781 ms	α
^{211}Pb (~100%) ^{215}At (0,00023%)	36,1 minutos – 0,10 ms	$\alpha - \beta$
^{211}Bi	2,14 minutos	$\alpha - \gamma$
^{207}Tl (99,73%) ^{211}Po (0,273%)	4,77 minutos – 0,516 segundos	$\alpha - \beta$
^{207}Pb	Estável	Nenhuma

Fonte: National Nuclear Data Center (NNDC, 2011)

Entre as três séries radioativas mencionadas, apenas as do ^{238}U e ^{232}Th compõem a maior parte da radiação responsável pela dose anual a que os seres humanos estão expostos. Em condições naturais, a série do ^{235}U não apresenta risco radiológico para a população. Deve-se salientar que as concentrações naturais (abundâncias naturais) do ^{238}U é de aproximadamente 99,28% enquanto que a do ^{235}U é de apenas 0,71 % (ANKE, 2009).

A incorporação dos radionuclídeos naturais pelo homem se dá de duas formas exposição interna e externa, no primeiro caso ocorrerá por ingestão e/ou inalação. A exposição externa é devida à radiação extraterrestre e aos radionuclídeos naturais existentes no ambiente, do ponto de vista biológico-ambiental, somente dois radionuclídeos que ocorrem naturalmente são relevantes: ^{40}K e o ^{87}Rb , sendo o ^{40}K o mais importante, do ponto de vista biológico. Enquanto que a exposição interna deve-se principalmente à inalação do isótopo ^{222}Rn e seus descendentes proveniente da série do ^{238}U , porém, além deste, existe outro isótopo natural do radônio (^{220}Rn da série do ^{232}Th), também emissor alfa, que é considerado radiologicamente 20 vezes menos relevante que o ^{222}Rn (FERREIRA, 2013).

2.2 Urânio

O urânio é o elemento de ocorrência natural com maior número atômico, emissor de partículas alfa é encontrado na natureza, como: ^{234}U ($t_{1/2} = 2,47 \times 10^5$ anos), ^{235}U ($t_{1/2} = 7 \times 10^9$ anos) e ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \times 10^9$ anos), com abundâncias isotópicas de 0,0058%, 0,71% e 99,28%, respectivamente. O urânio é transferido para a cadeia alimentar através do sistema solo-planta, chegando aos animais e depois ao homem. Sua absorção gastrointestinal é em torno de 1,4 % (AMARAL et. al., 1995).

Este radionuclídeo é encontrado em várias rochas em concentrações que variam de 2 a 4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (SILVA, 2011). Em algumas regiões do planeta, a erupção vulcânica é a principal responsável pela elevação da concentração de urânio natural na superfície terrestre (EISENBUD e GESSEL, 1997). As maiores concentrações de urânio são encontradas nas rochas graníticas e metamórficas, areias monazíticas, nos depósitos de fosfatos e em minerais como uranila e carnotita (ATSDR, 2009). Vários fatores, tais como o teor na rocha matriz, nos sedimentos ou solos, os efeitos climáticos e a presença de outros elementos químicos afetam a distribuição de urânio nas águas (BONNOTTO, 1994; SANT'ANA, 2011).

A exposição interna do homem a esse radionuclídeo se dá pelo consumo de água e alimentos tais como carne, grãos, cereais, derivados do leite, castanha do Pará dentre outros. A toxicidade química do urânio atinge principalmente os rins e o tecido ósseo, ocorrendo com mais frequência quando o urânio é absorvido na forma de compostos solúveis em água. Na forma insolúvel, este é essencialmente radiotóxico. Estima-se que no esqueleto humano exista, em média, 25 μg de urânio que equivale a uma atividade de 0,296 Bq correspondendo a uma dose de 0,003 mSv.ano^{-1} (EISENBUD e GESSEL, 1997).

Segundo Amaral (1994), o urânio tem uma ocorrência natural em solos que varia de 1 a 4 mg/kg . O nível do urânio pode aumentar de acordo com os teores de argila e matéria orgânica presentes no solo, em decorrência da alta afinidade. No caso de sedimentos de granulação mais fina, o ^{238}U concentra-se geralmente na matéria orgânica, atingindo níveis de 30 a 60 $\mu\text{g/g}$ (PAIVA, 2008).

2.3 Rádio

O rádio é um radionuclídeo natural bastante difundido no meio ambiente, possuindo diferentes níveis de concentrações no solo, rocha e fontes de águas, onde é encontrado em quatro formas isotópicas: ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,4$ dias), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,7$ dias), ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1622$ anos) e o ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,8$ anos) (JAWOROWSKI, 1990; ANHAIA, 2010). O ^{226}Ra e ^{228}Ra são provenientes, respectivamente, da série de decaimento natural dos radionuclídeos primordiais ^{238}U e ^{232}Th existentes na crosta terrestre.

O ^{226}Ra e seus produtos de decaimento são responsáveis pela maior fração da dose interna recebida pelo homem, devido às fontes naturais. Quando ingeridos ou inalados, seus produtos de decaimento oferecem alto potencial de risco à saúde dos seres humanos (EISENBUD e GESELL, 1997).

A ingestão de alimentos e água é reconhecida como a mais importante via de contaminação por ^{226}Ra no homem, e pelo fato de ser um elemento quimicamente similar ao cálcio, uma vez ingerido, acumula-se principalmente no esqueleto humano, podendo induzir o aparecimento de sarcoma nos ossos (UNSCEAR, 2008). Por esta razão, é considerado um radionuclídeo muito importante do ponto de vista radiológico (KOHLENER et al., 2002; ANHAIA, 2010).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency - USEPA) considera o rádio um agente carcinogênico devido à sua radiotoxicidade (ANHAIA, 2010). Estudos sobre a radiotoxicidade do rádio são de grande interesse não apenas pela significância radioepidemiológica, mas por causa da sua biodistribuição no meio ambiente (MILLS, 1994). A radiotoxicidade do ^{226}Ra resulta: (1) da fixação deste radionuclídeo nos ossos; (2) da meia-vida física e biológica longas e (3) das emissões das partículas alfa devido ao seu decaimento e de seus descendentes (IYENGAR, 1990).

Rochas graníticas, metamórficas e depósitos sedimentares em regiões fosfáticas, possuem traços desse radionuclídeo. Em solos, sua disponibilidade depende da geoquímica do urânio, sendo o ^{226}Ra o responsável pela produção do ^{222}Rn , que apresenta alto risco potencial quando inalado, devido a sua emissão alfa e de seus produtos de decaimento que, além de alguns emissores alfa, também existem emissores beta e gama (AMARAL, 1994; MORAES, 2013).

Os sedimentos constituem uma fonte contínua de contribuição de isótopos do radio para as águas estuarinas. Na área costeira os níveis de isótopos do radio são procedentes dos rios, nas formas dissolvida e particulada, das suas concentrações dissolvidas no oceano, da dessorção dos sedimentos costeiros e da água subterrânea. Desta forma, as concentrações do Ra fornecem informações fundamentais a respeito da interação dos sedimentos, água subterrânea e águas estuarinas (JESUS, 2011).

2.4 Chumbo

Os isótopos radioativos de chumbo são gerados pelo decaimento radioativo do ^{232}Th (^{212}Pb), ^{235}U (^{211}Pb) e ^{238}U (^{210}Pb e ^{214}Pb). Os radioisótopos ^{212}Pb , ^{211}Pb e ^{214}Pb tem meias-vidas ($t_{1/2}$) curtas (10,64 horas, 36,1 minutos e 26,8 minutos, respectivamente) e, portanto, não migram a grandes distâncias no meio ambiente. Por outro lado o ^{210}Pb devido ao seu tempo de meia vida (22,26 anos), é encontrado em muitas amostras ambientais (ARAÚJO, 2005).

Além dos aspectos relacionados à alta toxicidade e dose de radiação, o ^{210}Pb e seus produtos de decaimento são importantes traçadores naturais para estudos de processos atmosféricos, terrestres e oceânicos, como por exemplo, sendo utilizado como traçador para determinar taxa de sedimentação.

O ^{210}Pb incorpora-se no ser humano através do contato com cosméticos, ingestão de água, bebidas, remédios e alimentos (como peixes e mariscos) sendo esta reconhecida como a mais importante via de contaminação com ^{210}Pb . Esse fato se explica em decorrência dos organismos marinhos removerem os elementos químicos da água do mar e os introduzirem na cadeia alimentar, por ingestão de partículas em suspensão, ingestão de elementos pré-concentrados, complexação de metais com moléculas orgânicas e outros (ATSDR, 2009).

As algas, por exemplo, podem apresentar concentrações de ^{210}Pb extremamente elevadas, consequentemente os animais que se alimentam dessas tendem a concentrar ainda mais o radionuclídeo referido, como é o caso dos organismos marinhos.

Uma vez ingerido, esse radioisótopo deposita-se nos ossos e no fígado podendo induzir diversos tipos de danos à saúde, como é o caso do câncer (SALMON et al., 1999). As fontes ambientais responsáveis pela incorporação do ^{210}Pb na estrutura esquelética do homem, são: (1) ^{226}Ra existente nos ossos; (2) inalação de ^{222}Rn e seus filhos de meia-vida longa; (3) ^{222}Rn dissolvido no corpo; (4) dieta e (5) inalação de ^{210}Pb (BUENO, 1999).

Devido à ação das chuvas, o ^{210}Pb que se encontra aderido às partículas existentes na atmosfera, retorna para o solo (CLULOW e PYLE, 1997). Uma vez no solo, esse radionuclídeo forma compostos que são rapidamente distribuídos no meio ambiente.

A disponibilidade, solubilidade e a mobilidade do chumbo são influenciadas pelo pH, neste caso diminui com o aumento do pH do solo. O aumento da acidez pode aumentar a sua solubilidade, mas a mobilização é geralmente mais lenta. O conteúdo total nos solos varia entre 3 – 189 mg.kg^{-1} , sendo que o nível considerado normal vai até 67 mg.kg^{-1} (PAIVA, 2008).

As principais fontes de ^{210}Pb no ambiente estuarino provém do decaimento de seu precursor ^{226}Ra existente no sedimento ou pela deposição seca ou úmida devido ao decaimento do ^{222}Rn , liberado das rochas continentais e dos solos para a atmosfera.

O ^{210}Pb associa-se principalmente as partículas mais finas do sedimento tais como, silte e argila que possuem concentrações mais elevadas de matéria orgânica, enquanto que a sua concentração é baixa nas areias. Por essas partículas mais finas possuírem superfícies com alta capacidade de adsorção, conseqüentemente desempenham um papel importante no controle da deposição do ^{210}Pb em áreas costeiras como manguezais (MONTEIRO, 2008).

2.5 Potássio

O potássio é um elemento básico, tanto no que se refere ao funcionamento quanto ao metabolismo interno de uma célula (transformação da glicose em glicogênio, síntese proteica, entre outros processos). É essencial para a contratilidade da musculatura (lisa, esquelética e cardíaca) e para a excitabilidade do tecido nervoso (BIRAL, 2002).

O potássio natural é composto por uma mistura de três isótopos: ^{39}K , ^{40}K e ^{41}K . Apenas o ^{40}K é radioativo, tendo meia-vida de 1,3 bilhões de anos, decaindo tanto por emissão beta (1,3 MeV), quanto por captura eletrônica, acompanhada de emissão gama com energia de 1,46 MeV, com 10,7% de abundância (probabilidade de emissão gama).

Devido à sua distribuição homogênea, abundância e emissão de raios gama penetrantes, é o radionuclídeo responsável por 14% da exposição à radiação natural (MAZZILLI et al., 2011). O índice do potássio do corpo está sob o controle homeostático estrito e não está influenciado pela variação em níveis ambientais. Por este motivo, a quantidade de ^{40}K dentro do corpo é constante. O corpo de um ser humano adulto que pesa 70

kg contém aproximadamente 140 g de potássio, o que corresponde a uma atividade de $3,7 \times 10^3$ Bq de ^{40}K . A quantidade de potássio no corpo varia de acordo com a idade e o sexo. Devido à maior massa muscular e a menor percentagem de gordura no corpo, a concentração de ^{40}K no homem é aproximadamente 25-30% maior do que em mulheres da mesma idade (SCHEIBEL, 2006). Este radioisótopo é responsável por uma dose equivalente anual de 0,17 mSv para adultos e de 0,19 mSv para crianças (EISENBUD e GESSEL, 1997).

O ^{40}K e os outros dois isótopos, incorporam-se no ser humano principalmente pela ingestão de frutas, legumes, cereais e tubérculos. No caso de ingestão acidental em níveis elevados, pode implicar em danos graves à saúde, apresentando maiores acumulações no tecido muscular (GODOY et. al., 2011).

Nas últimas décadas, as concentrações de potássio no solo têm mostrado um aumento significativo principalmente em solos sob cultivo, devido à aplicação deste elemento através dos fertilizantes e da presença de mica e feldspatos, entretanto este é um macronutriente essencial para as culturas (SCHEIBEL, 2006).

Os níveis de potássio têm importância relevante nos evaporitos que são rochas sedimentares que apresentam camadas de minerais salinos e sua deposição pode ser de origem continental ou marinha. Esses minerais potássicos são extremamente solúveis e, portanto, lixiviados dos solos e sedimentos para as águas superficiais e subterrâneas (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

2.6 Tório

O tório apresenta seis isótopos radioativos naturais (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th e ^{234}Th), com meias-vidas de (18,7 dias, 1,91 anos, $7,7 \times 10^4$ anos, 25,6 horas, $1,41 \times 10^{10}$ anos e 24,1 dias, respectivamente), resultantes dos decaimentos das três séries radioativas (^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th). Entretanto, o ^{232}Th é o único elemento radioativo de meia-vida longa da série e o mais abundante na natureza.

O ^{232}Th juntamente com os seus produtos de decaimento, contribuem com 0,09 mSv da dose efetiva anual devido à exposição interna dos radionuclídeos naturais (EISENBUD e GESSEL, 1997).

Os riscos radiológicos do ^{232}Th estão associados à radioatividade dos seus descendentes, principalmente o ^{228}Ra . Quando incorporados nos seres humanos, os isótopos

do tório tendem a concentrar-se no fígado, rins e na medula óssea (MONTEIRO, 2009). Esse radionuclídeo apresenta baixa absorção no trato gastrointestinal (de 0,02 a 0,05% em adultos). Da parcela absorvida, 70% fixa-se na porção mineral da matriz do endóstio e se distribui por todo o tecido ósseo, por ser insolúvel em fluidos biológicos. Por isso é fonte de preocupação quanto ao surgimento de câncer ósseo. O restante do tório absorvido acumula-se no fígado (4%) e nos demais tecidos (16%), com uma meia-vida biológica de 700 dias. Os 10% restantes são diretamente excretados pelos rins (RAMOS, 2010).

Dessa forma, as principais vias de contaminação se dão através, da inalação de material particulado, da ingestão de água potável e consumo de alimentos (33% equivale a marisco e 20% a vegetais frescos e produtos panificados) (AQUINO e AQUINO, 2012).

O ^{232}Th também é encontrado em solos que foram adubados com fertilizantes fosfatados produzidos a partir de rochas fosfáticas, e ainda oriundos do intemperismo de rochas básicas, com predominância de argilominerais e óxidos de ferro provenientes do transporte das porções mais elevadas do terreno.

2.7 Concentrações dos Radionuclídeos em Regiões Estuarinas

Os estuários são ecossistemas aquáticos de transição entre os rios e o mar, extremamente importantes para a vida marinha, pois fornecem alojamento na fase juvenil de muitas espécies adultas oriundas da plataforma continental e economicamente importantes (AMORIM, 2012).

A mistura de água doce e salgada, a floculação (a formação de agregados de partículas finas em suspensão em um líquido) e a sedimentação, fazem com que haja uma contínua deposição de materiais orgânicos e inorgânicos formando um sedimento lamoso rico em nutrientes. O sedimento tem capacidade de reter radionuclídeos que chegam ao estuário, já que estes são adsorvidos especialmente pela fração fina dos grãos dos sedimentos (RAMOS 2010; FERREIRA, 2013).

As concentrações dos contaminantes nos sedimentos são mais elevadas que nas águas estuarinas, o que possibilita o seu uso como um bom indicador de contaminação ambiental, tanto atual como pretérita, possibilitando ainda o conhecimento das principais fontes de poluição e de contaminação, já que estes integram todos os processos que ocorrem no ecossistema aquático e terrestre (SOUZA, 2013).

Mudanças no ambiente como: variações nos regimes de marés, tsunamis, terremotos, movimentações das camadas de sedimento de origem antrópica como na dragagem, podem alterar a capacidade de retenção dos sedimentos e possivelmente contribuir para a liberação desses radionuclídeos novamente no meio ambiente.

Os ambientes estuarinos permitem múltiplas e complexas interações entre os diversos compartimentos ambientais como a atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera. Por isso as séries radioativas podem apresentar perturbações no equilíbrio devido a aportes ou remoções de radionuclídeos (RAMOS, 2010).

Os radionuclídeos pertencentes às famílias do ^{238}U e ^{232}Th podem ser liberados para o ambiente devido a diversos processos industriais, como no caso do processamento da rocha fosfática para a produção de ácido fosfórico, processos da indústria petroquímica, mineração, siderurgia, entre outros processos (MISHRA 2001; FERREIRA 2013). As liberações também podem ser de natureza industrial na forma de despejos (efluentes): de esgotos municipais e de substâncias químicas tóxicas oriundas de portos, marinas e navegação. Tornando assim, esses ecossistemas extremamente susceptíveis à interferência humana.

Por isso, nos últimos anos têm-se intensificado o estudo das concentrações de isótopos radioativos presentes no ecossistema estuarino podendo reproduzir o histórico de deposição, indicando possíveis eventos de contaminação.

MACHADO et. al., 2008 mostraram que as concentrações dos radionuclídeos tais como ^{210}Pb (341 a 1305 Bq kg⁻¹) e ^{226}Ra (142 a 744 Bq kg⁻¹) em perfil sedimentar do rio Morroão em São Paulo, não são naturais e os elevados níveis destes radionuclídeos são decorrentes de rejeitos das indústrias de fertilizantes lançados no estuário.

Em 2010, DAMATTO determinou as concentrações dos radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th em sedimentos do estuário de Santos - Cubatão e de São Vicente, os radionuclídeos ^{238}U e ^{232}Th apresentaram maiores valores médios de concentrações variando de 15 ± 4 a 161 ± 10 Bq.kg⁻¹ e de 9 ± 5 a 72 ± 44 Bq.kg⁻¹, respectivamente, quando comparados com os valores das concentrações médias mundiais de solo para ^{238}U e ^{232}Th de 35 e 30 Bq.kg⁻¹ (UNSCEAR, 2000), respectivamente. Estes valores elevados foram provocados pelo Pólo Industrial de Cubatão, porto de Santos e da drenagem dos municípios de Cubatão, Santos e Guarujá.

SANDERS et. al., em 2011, mostraram que as concentrações do ^{226}Ra e ^{210}Pb em sedimentos do estuário do Rio Cubatão (SE Brasil), foram de 80 e 213 Bq kg⁻¹ respectivamente, mostrando-se superiores aos níveis considerados normais para a região, isto devido a influência de insumos derivados da indústria de fertilizantes encontrada na região.

2.8 Métodos de Amostragem

Uma análise química, radioquímica e radiométrica não tem sentido se a amostra utilizada não for representativa da população a ser estudada. Para isso existem técnicas de amostragens adequadas para cada tipo de situação, que podem ser classificadas como não probabilísticas e probabilísticas. As estratégias probabilísticas, também chamadas de técnicas aleatórias, são comuns quando é possível analisar uma pequena percentagem do total.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (1999), em concordância com ENGELBRECHT e SCHWAIGER (2008), apresentam os quatro principais métodos de amostragens probabilísticos:

- (1) aleatória simples- pode ser aplicada em casos em que pouca informação prévia da área está disponível e presume-se uma distribuição irregular das zonas contaminadas.
- (2) aleatória estratificada - procede-se uma divisão regular da área com base em informações prévias, distribuindo-se os pontos de forma aleatória em cada uma delas.
- (3) aleatória sistemática – emprega-se um esquema com distribuição sistemática dos pontos de amostragem (malha de amostragem) que além de evitar a coleta de amostras em pontos muito próximos, apresenta as mesmas vantagens da subdivisão da área.
- (4) grade sistemática- consiste em subdividir a área de interesse e coletar amostras nas intersecções das linhas de grade.

A amostragem não probabilística também chamada de técnica não aleatória, é utilizada quando o local de amostragem de maior interesse é conhecido previamente.

2.9 Métodos de Análises

2.9.1 Cintilação Líquida

O emprego de materiais cintiladores para detecção de radiação vem sendo realizado desde o início do século XX. Estes equipamentos possuem muitas vantagens sobre os detectores a gás, pois indicam não somente a presença de partículas, como também suas energias.

Os cintiladores líquidos podem ser utilizados para medir partículas alfa, beta, gama, prótons e existem cintiladores especiais para nêutrons (EGOROV et. al., 2001).

Nesta técnica, a amostra radioativa é incorporada a uma solução cintilante (coquetel de cintilação), que possui a propriedade de emitir fótons de luz como consequência da interação com a radiação. Estes fótons são captados por válvulas fotomultiplicadoras e convertidos em pulsos elétricos (JIA e JIA 2012).

Embora os autores ENGELBRECHT e SCHWAIGER (2008) não tenham relatado as vantagens da cintilação líquida, JIA e JIA (2012), observaram: a alta eficiência de contagem, variando entre 80 - 90 % para emissores β e 100 % para emissores α , a distribuição homogênea da amostra no coquetel de cintilação, além disso, nenhuma auto-absorção ocorre.

De acordo com JIA e JIA (2012), substâncias que podem estar presentes na solução radioativa tendem a inibir a transferência da energia de radiação para o cintilador (ou absorver a luz emitida) são os quenching causando com isso, uma diminuição na eficiência da contagem.

ENGELBRECHT e SCHWAIGER (2008) relataram apenas um tipo de quenching, o de cor, mas OLIVEIRA (2008) mostrou que existem mais dois tipos, o químico e óptico, que também resultam na redução da eficiência.

De acordo com JÚNIOR (2009) e PAPACHRISTODOULOU e colaboradores (2003) diversos métodos analíticos, entre estes, espectrometria alfa e cintilação líquida são tradicionalmente utilizados para a determinação de baixos níveis de radionuclídeos naturais, porém com custos adicionais e processos químicos trabalhosos na preparação das amostras.

2.9.2. Espectrometria Alfa

A técnica de espectrometria alfa baseia-se no uso de um detector semicondutor de silício do tipo barreira de superfície operando sob vácuo, associado a um sistema composto por uma fonte de alimentação, um pré-amplificador, amplificador e analisador multicanal.

O detector encontra-se em uma câmara juntamente com a plaqueta porta amostra. Após o posicionamento da amostra gera-se um vácuo dentro da câmara, o detector sofre polarização e em seguida é iniciada a aquisição dos dados (FARIAS, 2011).

De acordo com JIA e colaboradores (2009), a espectrometria alfa é uma técnica muito utilizada na determinação de radionuclídeos emissores alfa em uma grande variedade de

matrizes (solo, planta, água dentre outras). Todavia, alguns pré-requisitos são necessários para a medição de tais elementos, tais como deposição da amostra em camada fina e homogênea no disco a ser analisado por espectrometria, e a eliminação de impurezas da amostra.

TOMÉ e colaboradores (2002), em concordância com ENGELBRECHT e SCHWAIGER (2008), afirmam que para a verificação da eficiência dos processos químicos de purificação, no início da técnica, se faz necessária a adição de um traçador de atividade previamente conhecida.

CASAS (2003), observou que o detector semicondutor utilizado na espectrometria alfa apresenta melhor resolução em energia, eficácia de detecção, ampla gama de energias de partícula que podem ser detectadas. Por outro lado suas limitações são: necessidade de eletrônica sofisticada, sensibilidade à luz e necessidade de incorporar um sistema de vácuo, para evitar a perda de energia das partículas no seu caminho da amostra ao detector.

Também evidenciou-se a falta de comparação entre as técnicas propostas pelo artigo, mas DUARTE e BONOTTO (2006) apresentaram as vantagens da espectrometria gama sobre a alfa e beta, em virtude da grande penetração dos raios gama quando comparado com estas duas partículas, a simplicidade no preparo das amostras, pelo fato de ser uma técnica não-destrutiva e não necessitar da utilização de traçadores radioativos.

2.9.3 Espectrometria gama

A espectrometria gama é uma técnica radioanalítica bastante difundida e utilizada para a quantificação de radionuclídeos naturais em amostras ambientais, nas quais, geralmente, a radioatividade é baixa (JÚNIOR, et al., 2009; AL-MASRI e DOUBAL, 2013).

Para os estudos dos níveis da radiação gama tem sido utilizado detectores como o iodeto de sódio ativado com tálio - NaI(Tl) e, principalmente, o germânio hiperpuro - HPGe.

A introdução dos detectores HPGe na espectrometria, melhorou a exatidão das medições em física nuclear, com a possibilidade de determinação de níveis de energia com alta precisão (MARQUES, 2011).

Apesar da limitação do detector HPGe em relação a necessidade de sistema de arrefecimento, sua maior resolução, rapidez nas análises, linearidade de resposta e a ampla

faixa de energia, os tornam os detectores mais utilizados na análise por espectrometria gama (JÚNIOR, 2009).

Enquanto isso, para os detectores cintiladores, como é o caso do NaI (Tl), devido à existência de cristais de grandes dimensões, é possível se obter boas eficiências de detecção na medida da radiação gama, pois apresenta alta capacidade de registrar os fótons incidentes, o que o torna muito sensível à variação da tensão da fotomultiplicadora e dos ruídos eletrônicos, além de operar à temperatura ambiente e possuir um baixo custo. Como limitações tem-se baixa resolução, não sendo indicado na análise de espectros gama complexos (larga faixa de emissões) (MARQUES, 2011).

Os principais parâmetros a serem considerados em uma análise por espectrometria gama, para garantir um bom desempenho dos detectores e um aumento na confiabilidade dos resultados são: eficiência de contagem por energia do fóton, pois a determinação exata da eficiência de contagem é o problema chave para medidas de radiação gama, boa calibração do sistema de medidas; alta resolução do sistema por fotopico, um arranjo experimental que permita validar os resultados com a utilização de padrões certificados e padronização das massas das amostras analisadas e do tempo de aquisição (TZORTZIS et al.; 2003; JÚNIOR, 2009).

JÚNIOR et al. (2009), em estudo comparativo entre os detectores HPGe e NaI (Tl) na determinação de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo, observou que o detector HPGe apresenta uma melhor discriminação de intervalos de energia, o que proporciona e justifica sua melhor resolução. Neste caso, quando se utiliza o NaI (Tl), não é possível distinguir nitidamente os fotopicos, em decorrência das superposições de energias que estão muito próximas. Sendo assim, as análises tornam-se trabalhosas e às vezes impossíveis de serem realizadas. Por conseguinte, o detector HPGe deve ser mais indicado do que o detector NaI(Tl) em pesquisas envolvendo espectrometria gama em amostras ambientais (JÚNIOR et al., 2009).

A introdução dos detectores HPGe tornou a avaliação com a espectrometria gama mais precisa, principalmente para mensuração dos radionuclídeos presentes em uma dada amostra ambiental, como é o caso dos que constituem a série do ^{238}U , devido ao grande número de elementos emissores da radiação gama. O ^{210}Pb por exemplo, é bastante aferido por esta técnica analítica, porém esse radionuclídeo, emite radiação gama de baixa energia 46,5 keV, sendo necessário realizar o cálculo de auto absorção, em função da atenuação da radiação gama própria da amostra.

2.9.3.1 Sistema de Detecção Gama

O sistema de medidas de detecção gama é composto por um detector de germânio hiperpuro, HPGe acoplado a um MCA (“multichannel analyzer”). O analisador multicanal permite a transformação dos pulsos lineares em sinais digitais, realizando o processamento de separação por intervalos de energia. O resultado é apresentado no monitor do computador na forma de um gráfico que correlaciona o número de contagens e a amplitude de pulso (energia). A fim de minimizar os efeitos da radiação de fundo, o detector é envolto por uma blindagem de chumbo de pelo menos 6,5 cm de espessura e uma superfície interna delgada constituída de latão, conforme ilustrado na Figura 1. Este sistema apresenta os seguintes dispositivos: fonte de tensão, pré-amplificador, contador, analisador multicanal e computador, como pode-se observar na Figura 2.

Figura 1 - Detector HPGe na blindagem.



Fonte: ENV. MONITORING, 2004.

Figura 2 - Foto do sistema de medidas gama (Laboratório de Instrumentação Nuclear, DEN - UFPE).



Fonte: SANTOS JÚNIOR, 2005.

2.9.4 Método de Troca Iônica

A troca iônica consiste na permuta de quantidades equivalentes de íons de carga igual, entre uma solução e um corpo sólido altamente insolúvel que está em contato com a mesma (OGURA et al., 2009). Por ser capaz de extrair da solução aquosa (lixívia) apenas o íon do metal de interesse, a possibilidade de se efetuar o enriquecimento de soluções diluídas torna a troca iônica um processo importante quando o objetivo é a separação. No processo haverá a transferência dos íons entre a lixívia e a resina (carreamento) seguida da transferência desta para a solução aquosa final (eluição) (ANHAIA, 2010).

As resinas trocadoras de íons são muito utilizadas em análises químicas, devido ao fato de serem insolúveis em água e em solventes orgânicos e, de conterem íons ativos capazes de trocas reversíveis com outros íons em solução, sem que ocorra modificação física apreciável no material.

As principais vantagens das resinas são (UNESP, 2005):

- a) Apresentam estabilidade em água quente (exceto as fortemente básicas);
- b) Apresentam estabilidade em relação a agentes químicos em solução;
- c) Possuem apenas um grupamento funcional;

- d) Podem ser obtidas na granulometria desejada;
- e) Estão disponíveis em vários tipos: aniônicos e catiônicos, fracas, fortemente ácidas ou básicas;
- f) Apresenta grau de ligação variável entre as cadeias;

O diâmetro das partículas de uma resina trocadora de íons deve ser pequeno para promover uma grande superfície de contato com o fluido, porém, diâmetros muito pequenos diminuem a velocidade de escoamento. As granulometrias ideais para trabalhos analíticos são: 50-100 mesh ou 100- 200 mesh. As partículas da resina devem ser compactadas em uma coluna vertical (Figura 3), através da qual se faz passar a solução com um fluxo contínuo (ARAÚJO, 2005).

Figura 3 – Foto ilustrando detalhe da coluna de vidro de troca iônica.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

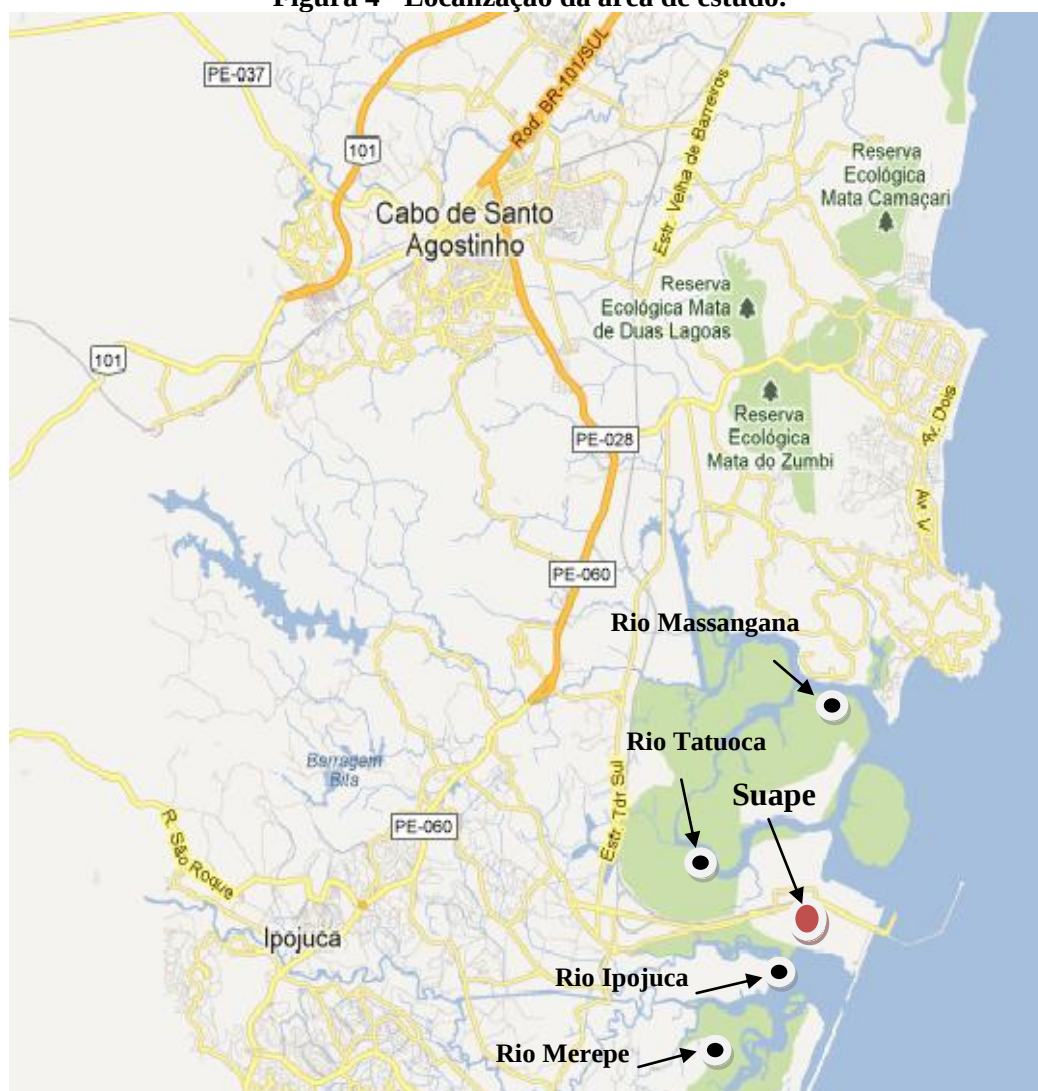
3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Características do Local

A área de estudo está localizada no litoral sul do estado de Pernambuco, entre os municípios do Cabo de Santo Agostinho e Ipojuca, distando cerca de 40 km da cidade do Recife, na região Metropolitana. A área é cortada por diversos rios (Tatuoca, Massangana, Ipojuca e Merepe) e riachos, com maior concentração ao Sul do cabo de Santo Agostinho. Sendo os rios Massangana, Ipojuca e Tatuoca os principais receptores de efluentes industriais deste sistema estuarino.

A via de acesso é pela BR- 101 Sul no município do Cabo de Santo Agostinho (PE), seguindo a rodovia estadual PE - 060. A área de estudo ficou restrita aos rios Massangana, Ipojuca e Tatuoca, os quais se encontram na zona de influência da instalação de uma refinaria de petróleo de grande porte (que opera seu próprio complexo portuário no estuário). A Figura 4 apresenta a localização da área de estudo.

Figura 4 - Localização da área de estudo.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

O clima da área é quente e úmido pseudo-tropical, caracterizado por apresentar chuvas de moções durante quase todo o ano, com uma estação seca bem definida e relativamente curta que ocorre no outono. O regime pluviométrico varia entre 1.850 e 2.364 mm anuais. As temperaturas médias anuais registram uma variação entre 25° C (mínimas) e 30° C (máximas), com umidade relativa média anual superior a 80% (KOENING et. al, 2002).

No estuário, devido à influência direta das marés, desenvolve-se uma vegetação típica de solos orgânicos classificados como mangues. Estas árvores são grandes estabilizadoras do substrato e o seu sistema de raízes proporciona abrigo para uma fauna muito rica, altamente adaptada às condições do estuário com espécies de grande valor comercial. Entretanto, essa vegetação sofreu um processo de degradação acentuado, decorrente de aterros, dragagens e represamentos, com a implantação do porto e com a instalação da refinaria de petróleo. Com a

construção de molhes para atracagem dos navios no Complexo Portuário, foi bloqueada a comunicação dos rios Ipojuca e Merepe com o mar, ocasionando inundações nas áreas utilizadas pela agroindústria da cana-de-açúcar (KOENING et. al, 2002).

Como consequência dessas intervenções humanas no meio ambiente, constatou-se alteração na qualidade e quantidade nos componentes da fauna e flora, diminuição da transparência da água, desestabilização e erosão da linha costeira. Estas alterações podem afetar as populações que utilizam os recursos costeiros para alimentação e recreação. Em decorrência destes processos, elevou-se o grau de assoreamento e as concentrações dos radionuclídeos no meio ambiente, comprometendo a qualidade do ecossistema.

3.2. Área de Estudo e Amostras Coletadas

O primeiro passo consistiu em analisar o mapa da região e a localização das instalações da refinaria; depois, por meio de uma visita técnica “in loco”, delimitou-se a área de estudo, que abrange o percurso dos rios Massangana, Ipojuca e Tatuoca.

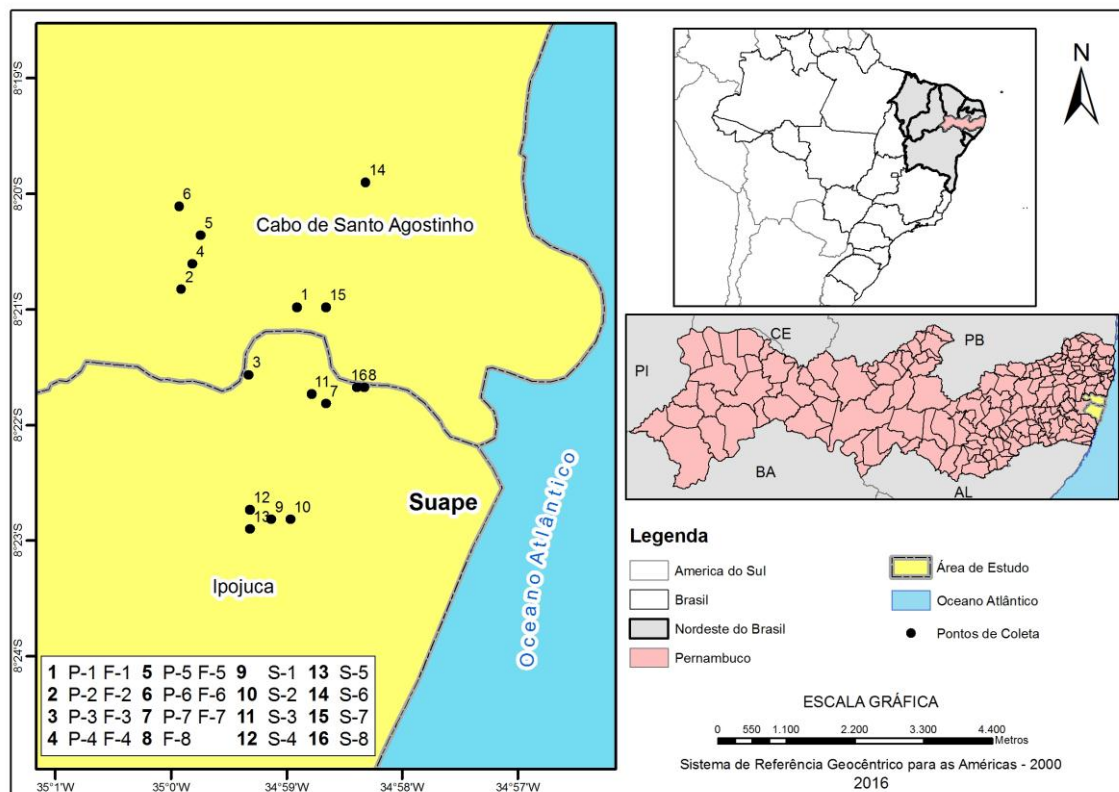
Em 25 de outubro de 2012, foram realizadas as coletas através do método de amostragem do tipo aleatória estratificada, devida a existência de informações prévias da área de estudo conforme descrito no item 2.9. Seguindo esta metodologia, foram coletadas amostras de solos, sedimentos, folhas de mangue (*Avicena schaueriana* – mangue-seriba ou seriúba, *Rhizophora mangle* – mangue-bravo ou vermelho, *Laguncularia racemosa* – mangue-branco ou manso) e peixes (Tainha – *Mugil Platanus*, Bagre – *Bagre Marinus Ariidal*, Carapitinga – *Lutjanus Jocu* e Salema – *Anisotremus Virginicus*). Estas espécies de peixes são as mais abundantes da região do estuário do complexo industrial de SUAPE. Dentre essas espécies destaca-se o bagre, que sempre procura sua alimentação na parte mais profunda, ou seja, o que se encontra depositado sobre o sedimento. As estações de amostragem com as coordenadas (que foram obtidas utilizando um GPS GARMIN), salinidade e temperatura estão apresentadas na Tabela 4, enquanto que na Figura 5 observa-se o mapa com as localizações dos pontos amostrados e o posicionamento regional do estuário de SUAPE.

Tabela 4 – Coordenadas dos sedimentos, folhas de mangue e solos.

Dados da Coleta						
Ponto de Coleta	Tipo de Amostra	Rio	S	W	Salinidade	Temperatura
01	P-1, F-1	Massangana	08° 20' 58,8"	034° 58' 54,7"	242	29,95° C
02	P-2, F-2	Massangana	08° 20' 49,6"	034° 59' 19,7"	396	29,13° C
03	P-3, F-3	Massangana	08° 21' 34,0"	034° 59' 19,7"	212	30,36° C
04	P-4, F-4	Ipojuca	08° 20' 36,5"	034° 59' 48,9"	201	30,80° C
05	P-5, F-5	Ipojuca	08° 20' 21,6"	034° 59' 44,6"	231	30,86° C
06	P-6, F-6	Tatuoca	08° 20' 06,5"	034° 59' 55,7"	231	30,86° C
07	P-7, F-7	Tatuoca	08° 21' 49,0"	034° 58' 39,4"	242	29,95° C
08	F-8	Tatuoca	08° 21' 40,6"	034° 58' 19,6"	358	29,10° C
09	S-1	-	08° 22' 54,0"	034° 59' 08,0"	-	-
10	S-2	-	08° 22' 49,0"	034° 58' 58,0"	-	-
11	S-3	-	08° 21' 44,0"	034° 40' 19,6"	-	-
12	S-4	-	08° 22' 44,0"	034° 59' 19,0"	-	-
13	S-5	-	08° 22' 54,0"	034° 59' 19,0"	-	-
14	S-6	-	08° 19' 54,0"	034° 58' 19,0"	-	-
15	S-7	-	08° 20' 59,0"	034° 58' 39,4"	-	-
16	S-8	-	08° 21' 40,6"	034° 58' 23,4"	-	-

P- sedimento; F- folha de mangue; S- solo.

Figura 5 – Detalhe da localização da área em estudo.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

Algumas das medições físico-químicas da água de cada estação de amostragem foram realizadas “*in situ*”: salinidade com o salinômetro Atago S/Mill-E e temperatura com um termômetro portátil.

As propriedades físicas, químicas e biológicas de um corpo d’água estão sujeitas à influência da temperatura. O transporte de substâncias em rios sejam estas dissolvidas ou particuladas, também é afetado por este parâmetro físico.

A temperatura superficial das águas é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (YUK e AOKI, 2009).

Enquanto isso, as temperaturas das águas de sub-superfície de cada estação de amostragem foram aferidas “*in situ*” com termômetro digital graduado em décimo de grau Celsius.

3.3. Pré-tratamento das Amostras

3.3.1 Amostras de Solo

As amostras de solo foram coletadas em 8 pontos (S1 a S8) superficiais, nas proximidades dos rios Massangana, Ipojuca e Tatuoca. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em recipientes de polietileno e etiquetadas. No laboratório, as amostras foram secas em uma estufa de circulação forçada a 60° C em média, durante cerca de uma semana até obter massa constante. Depois dessa etapa as amostras foram peneiradas em malha com abertura de 300 µm, para descartar raízes, seixo, cascalho e calhau (TOMÈ et al., 2002). Após o peneiramento, a massa resultante de 200 g apresentando granulometria inferior a 300 µm, foi acondicionada em recipiente de polietileno e etiquetada.

3.3.2 Amostras de Sedimento

As amostras de sedimentos foram coletadas em 7 pontos (P1 a P7) no percurso dos rios Massangana, Ipojuca e Tatuoca, a uma profundidade de 2 cm de sedimento superficial, abaixo da lâmina de água, utilizando um amostrador de aço tipo Eckman. O acondicionamento das amostras ocorreu da mesma forma utilizada para os solos. O próximo passo consistiu na secagem das amostras em uma estufa de circulação forçada a 60° C até obter massa constante. Em seguida as amostras foram peneiradas em malha com abertura de 300 µm, obtendo-se massa de 200 g que foi acondicionada em recipiente de polietileno devidamente lacrado e etiquetado.

3.3.3 Amostras de Folha de Mangue

Foram priorizadas as coletas dos vegetais predominantes nas áreas estuarinas, as folhas de mangue. De acordo com o método estabelecido por MARKERT e colaboradores

(1996), foram coletadas aproximadamente 20 folhas de cada ramo em cinco árvores, com a distância entre estas de 50 m. As folhas selecionadas estavam na fase adulta e saudáveis e que em seguida foram acondicionadas em bolsas de plástico estéreis para serem transportadas até o Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) do Departamento de Energia Nuclear (DEN/UFPE). Em seguida as amostras foram trituradas e colocadas para secar em uma estufa de circulação forçada à temperatura de 60° C até obter massa constante. A matéria seca obtida foi levada ao forno, aumentando-se a temperatura gradativamente por um período de 48 horas até atingir 450 °C para evitar a combustão rápida, então deixada por mais 48 horas a essa temperatura, até a obtenção das cinzas, utilizando a massa de 20g para análise posterior.

3.3.4 Amostras de Peixe

Após as coletas das amostras das quatro principais espécies de peixes, Bagre, Salema, Tainha e Carapitinga, que habitam os rios Massangana, Ipojuca e Tatuoca, estas foram lavadas para retirar resíduos sólidos, que por ventura estavam agregados e acondicionadas em recipientes de polietileno resfriados e em seguida colocadas em frizer a -3 °C no Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) do Departamento de Energia Nuclear (DEN- UFPE). Essas amostras foram secas em uma chapa aquecedora à temperatura de 70 °C sem tratamento, ou seja, com as escamas e vísceras, para retirar todo excesso de umidade. Para a obtenção das cinzas foi utilizada a mesma metodologia aplicada para as folhas de mangue, utilizando para tal análise 20g.

3.4. Determinação das Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb em Amostras de Folhas de mangue e Peixes.

Dentre as diferentes técnicas radioanalíticas mencionadas neste trabalho a espectrometria gama foi a utilizada para determinação de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K em amostras de solos, sedimentos, peixes e folhas de mangue. Essa técnica foi escolhida em virtude da quantidade de informações obtidas em uma única análise, da linearidade nas respostas,

exatidão nas medições, alta precisão na determinação dos níveis de energia e rapidez nas análises.

Para determinação do ^{210}Pb essa técnica apresenta limitações, pois esse radionuclídeo emite raios gama característicos de baixa energia (46,5 keV). Entretanto com o avanço tecnológico na produção de detectores sensíveis aos raios gama de baixa energia, a análise por espectrometria gama do ^{210}Pb , está sendo largamente utilizada no estudo de variadas amostras ambientais. Para isto, é necessário um detector com baixo nível de radiação de fundo, alta eficiência de detecção e um maior tempo de contagem (SAITO, et. al., 1999). Assim, a determinação das concentrações do ^{210}Pb em amostras de folhas e peixes foram realizadas pela espectrometria gama.

Entretanto, para a determinação das concentrações de ^{210}Pb em amostras de solos e sedimentos foi utilizado o método de separação por troca iônica. Esse método apresenta, alta sensibilidade como consequência da alta eficiência de contagem (cerca de 40%) e alta exatidão, que é avaliada pela análise de amostras de referência com erros percentuais entre 5 – 23 % (MINGOTE, 2006).

3.4.1 Determinação de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K através da Espectrometria Gama nas Amostras de Solos e Sedimentos.

As concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas amostras de solos e sedimentos, foram determinadas por meio da técnica de espectrometria gama de alta resolução que consiste em uma análise não destrutiva através da interação da radiação emitida pela amostra analisada junto a um detector que permite a discriminação das energias emitidas pelos radionuclídeos de interesse (RUSSO, 2013).

Como as energias gama escolhidas para determinação do ^{226}Ra foram de dois dos seus descendentes, fez-se necessário que eles entrassem em equilíbrio radioativo. A determinação da concentração do ^{226}Ra foi obtida usando as linhas gama de seus produtos de decaimento ^{214}Pb (295,2 e 351,9 keV) e ^{214}Bi (609,3 e 1120,3 keV).

Após o pré-tratamento descrito anteriormente as amostras foram homogeneizadas (KANNAN et al., 2002), a fim de se obter uma distribuição uniforme dos minerais presentes, padronizando-se as massas de cada amostra em 200 g, tempo de contagem em 43.200 s (12 h) e a geometria dos recipientes. As massas padronizadas foram colocadas em recipientes de

polietileno, com forma cilíndrica, capacidade volumétrica igual a 210 cm³, diâmetro de 6,5 cm e altura igual a 8 cm, onde foram hermeticamente fechados e armazenados por um período mínimo de 30 dias, necessários para que ocorra o equilíbrio radioativo secular entre o ²²⁶Ra e seus filhos de interesse, ²¹⁴Pb e ²¹⁴Bi (PAPP et al., 1997; KANNAN et al., 2002), ou seja, entre os radionuclídeos de meias-vidas curtas de interesse para a análise. Após esse período, as amostras foram analisadas em um detector de germânio hiperpuro de marca Canberra, previamente calibrado.

Para determinar as atividades dos radionuclídeos ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K nas amostras, foram utilizados os fotopicos gama com energias de 93 keV, 609 keV, 911 keV e 1.460 keV respectivamente.

Para determinação da eficiência de contagem, foi utilizado um padrão líquido de ¹⁵²Eu com 46,729 Bq.ml⁻¹, cuja meia-vida física é de aproximadamente 12,7 anos, obtido do Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD/CNEN. A atividade do padrão de referência foi calculada pela Equação 1, levando em consideração o ajuste da atividade para a data de referência.

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Onde A é a atividade que se deseja calcular, com base na atividade inicial A₀, λ é a constante de decaimento radioativo, t é o tempo decorrido.

Para calcular as atividades específicas dos radionuclídeos ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K, foi utilizada a Equação 2 (SANTOS JÚNIOR, 2009) a seguir:

$$A = \frac{C - C_B}{\varepsilon \cdot t \cdot I_\gamma \cdot m} \quad (2)$$

Onde,

A = atividade específica determinada para o radionuclídeo em consideração (Bq.kg⁻¹).

C = contagem da amostra.

C_B = contagem do background.

ε = eficiência de contagem para a energia específica (cps/dps).

t = tempo de contagem (s).

I_γ = abundância gama percentual do radionuclídeo na energia em consideração.

m = massa da amostra (kg).

Para a contagem do “background” (C_B), foi realizado o mesmo procedimento anterior, no entanto utilizando-se um recipiente de polietileno vazio, igual ao utilizado nas contagens das amostras e obedecendo ao mesmo tempo de contagem. No final, esta contagem foi subtraída da contagem de cada amostra analisada (RUSSO, 2013).

A eficiência do detector foi determinada por meio da Equação 3, utilizando as contagens integradas, na área de cada fotopico “C”, do tempo de contagem t , a abundância gama da energia e da atividade gama específica do padrão de ^{152}Eu certificado pelo IRD/CNEN, conforme mencionado anteriormente.

$$\varepsilon = \frac{C}{A t \cdot I_\gamma \cdot m} \quad (3)$$

3.4.2. Determinação do ^{210}Pb nas Amostras de Solos e Sedimentos.

A determinação das concentrações do ^{210}Pb nos solos e sedimentos, foi realizada a partir do método da troca iônica, que baseia-se na separação química dos radionuclídeos ^{210}Pb e ^{226}Ra , apresentado por GODOY et al. (1998). Para isso foi utilizada uma coluna de vidro preenchida com resina trocadora de íons do tipo BIO-RAD DOWEX 1-X8, com granulometria de 50-100 mesh e condicionada com HBr (ácido bromídrico) 0,5M. Inicialmente foram utilizadas 500 g de cada amostra, onde as mesmas foram trituradas e colocadas para secar em estufa a 60°C. As amostras foram analisadas em triplicata. As etapas para essa determinação estão descritas a seguir:

a) Lixiviação

Após os processos de calcinação das amostras, foram retiradas apenas 2 gramas, conforme o método estabelecido por GODOY et al. (1998), que foram colocadas para lixiviar com 100 mL de HBr 0,5 M e 1,0 g de cloridrato de hidroxilamina, por um período de 12 horas sob agitação. A solução foi filtrada e adicionou-se 1 mL do carreador de Pb^{++} (20 mg/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) na forma de nitrato de chumbo.

b) Percolação na Resina Trocadora de Íons

A solução foi colocada para percolar; durante esta etapa, o ^{210}Pb ficou retido na resina, sendo depois, eluído com 50 mL de HNO_3 (ácido nítrico) 1M, como se observa na Figura 6. Evaporou-se o eluído até quase à secura. Foram adicionados 50 ml de água deionizada e o pH ajustado para valores entre 4,5 a 5,0 com acetato de amônio a 40%. Depois foi acrescentado 2 ml de Na_2CrO_4 (cromato de sódio) a 25% à solução, que foi aquecida até a ebulição a fim de precipitar o chumbo na forma de PbCrO_4 (cromato de chumbo), como observa-se na Figura 7.

Figura 6 - Extração de ^{210}Pb pela coluna de troca iônica.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

Figura 7 - Precipitação de ^{210}Pb .



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

c) Deposição do Precipitado

Após o resfriamento das amostras, as soluções contendo cromato de chumbo foram filtradas a vácuo utilizando papéis de filtro quantitativo, conforme mostrado na Figura 8. Em seguida, o precipitado foi levado para a secagem por 10 minutos (a 100°C) e executada a pesagem, a fim de se determinar o rendimento químico da recuperação do chumbo. Contudo, antes da realização da contagem β , o precipitado foi coberto por papel contato para absorção das partículas alfa. Após essa etapa, foram necessários 35 dias para que o ^{210}Pb entrasse em equilíbrio radioativo secular com o ^{210}Bi . Após esse período, as contagens beta do precipitado foram realizadas em um sistema alfa-beta do Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN/CNEN), que é composto de um detector proporcional de fluxo contínuo modelo Tennelec Series 5 da CANBERRA, de baixo background (Figura 9). As contagens das amostras foram realizadas em triplicata e o tempo utilizado foi de 50 minutos para cada leitura. Este procedimento consiste na medida beta total do precipitado contendo ^{210}Pb (GODOY et al., 1998; FERREIRA, 2012). Para o funcionamento da câmara de ionização do detector Tennelec Series 5 da CANBERRA foi utilizado o gás P10, composto por 90 % de Ar (Argônio) e 10% de CH_4 (metano).

Figura 8 - Filtração a vácuo.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

Figura 9 - Detector alfa-beta.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

A concentração do ^{210}Pb (em Bq.kg^{-1}) foi determinada utilizando a Equação 4 (JIA e TORRI, 2007):

$$C_{Pb^{210}} = \frac{C_{Am} - C_{Bg}}{R_q \cdot m \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{-\lambda_{Bi}t})} \quad (4)$$

Onde,

C_{Am} : taxa de contagem da amostra (cpm);

C_{Bg} : taxa de contagem da radiação de fundo (cpm);

R_q : rendimento químico;

m : massa da amostra analisada (kg);

ε : eficiência do sistema de contagem;

t : tempo transcorrido entre a precipitação do PbCrO_4 e a data da contagem (dias);

λ_{Bi} : constante de desintegração do ^{210}Bi .

A eficiência do sistema de contagem (ε) utilizada na Equação 4, foi determinada por meio de uma solução padrão de ^{210}Pb fornecida pelo laboratório do Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD – CNEN/RJ, preparada seguindo a mesma metodologia adotada para as amostras.

O rendimento químico foi calculado utilizando a Equação 5, por meio da relação entre a concentração média experimental e a concentração teórica multiplicado por 100.

$$R_q = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100 \quad (5)$$

3.4.3 Determinação de ^{210}Pb nas Amostras de Folhas de Mangue e Peixes.

Para a determinação das concentrações de ^{210}Pb em amostras de folhas de mangues e peixes, primeiro, foi utilizado o método da troca iônica, mas devido a interferência do cálcio não foi possível precipitar o ^{210}Pb encontrado nas amostras, como se pode observar na Figura 10.

Figura 10 – Visualização do ^{210}Pb não precipitado.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA

Posteriormente, foi utilizado o método da espectrometria gama, visto que SAITO et. al. (1999) mostraram que este método pode ser aplicado não só para matrizes de solo e sedimento, mas também para amostras de planta e alga. Porém, devido a baixa energia do ^{210}Pb para tal determinação, alguns parâmetros foram alterados. Padronizando-se as massas de cada amostra em 20 g, estas foram acondicionadas em recipientes de acrílico, com forma cilíndrica, capacidade volumétrica igual a 54 cm^3 , diâmetro de 6,0 cm com tempo de contagem de 200.000 s, onde foram hermeticamente fechados e armazenados por um período mínimo de 30 dias, necessários para que ocorra o equilíbrio radioativo secular entre o ^{226}Ra e seus filhos, ^{214}Pb e ^{214}Bi (PAPP et al., 1997; KANNAN et al., 2002), ou seja, entre os radionuclídeos de meias-vidas curtas de interesse para a análise. Após esse período, as amostras foram analisadas em um detector de germânio hiperpuro de marca Canberra, previamente calibrado.

O ^{210}Pb foi determinado diretamente por meio de sua linha de 46,5 keV. Realizou-se o cálculo de auto-absorção, em função da atenuação da radiação gama de baixa energia pela própria amostra.

Para tal análise, foi preparado um padrão de peixe e de folhas de mangue, no Laboratório da Divisão de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares (DIAMB/CRCN), utilizando-se 20 g de cada amostra dopando-a com 1 ml de carreador de chumbo na forma líquida calibrado pelo IRD expresso em Bq/ml, com atividade 1,265871 Bq, onde se pôde observar uma tensão superficial elevada e baixa absorção inicial. Em seguida as

amostras foram secas em uma estufa de circulação forçada a 60° C por 12h a fim de obter-se massa constante, e depois de 35 dias foi realizada a determinação, da eficiência de contagem e da atividade específica do ^{210}Pb como descrita no item 3.4.1.

3.5 Análise Estatística

A análise de variância (ANOVA) é um método capaz de testar a igualdade entre três ou mais médias populacionais, de modo que uma hipótese nula típica será $H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, e a hipótese alternativa será a afirmativa de que pelo menos uma das médias é diferente das outras. Para os testes de hipóteses recomenda-se utilizar o p-valor, que é o nível descritivo ou probabilidade de significância. Se o p-valor for menor do que o nível de significância escolhido (0,1 ou 10%) rejeita-se a hipótese nula de médias iguais. Com um p-valor maior do que 0,1 confirma-se a hipótese de nulidade, ou seja, não há evidências de diferenças significativas entre as médias (TRIOLA, 2005).

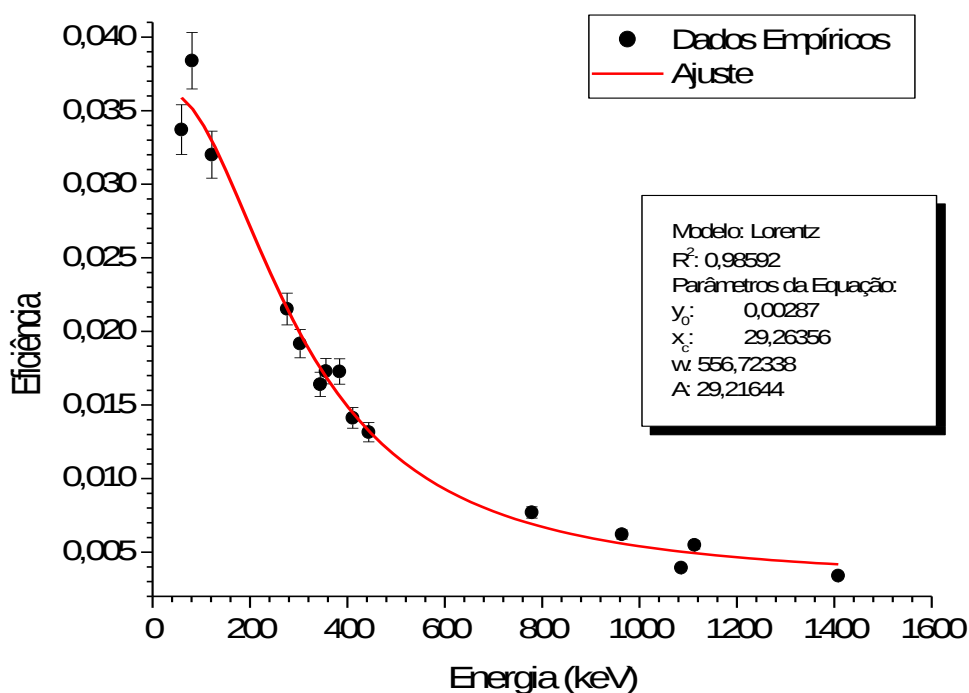
Esta análise foi realizada, visando comparar as concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb (Bq. kg^{-1}), nas amostras de solos, sedimentos, folhas de mangue e peixes, para tanto utilizou-se a versão 18 do software *Statistical Package for the Social Sciences* (SPSS). Os gráficos estatísticos ou box plot podem ser observados no Apêndice, que correlacionam os tipos de amostras em função das concentrações dos radionuclídeos avaliados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Cálculo da Eficiência de Contagem

Para determinação da concentração de atividade das amostras utilizando a técnica de espectrometria gama, confeccionou-se a curva de eficiência para o detector HPGe (Figura 11), a qual foi utilizada para obtenção das concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas amostras de solo e sedimento e também determinação das concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas amostras de folhas de mangue e de peixes, a qual foi determinada experimentalmente utilizando a Equação 3 e o procedimento descrito no item 3.5.

Figura 11 - Curva de eficiência para ^{152}Eu .



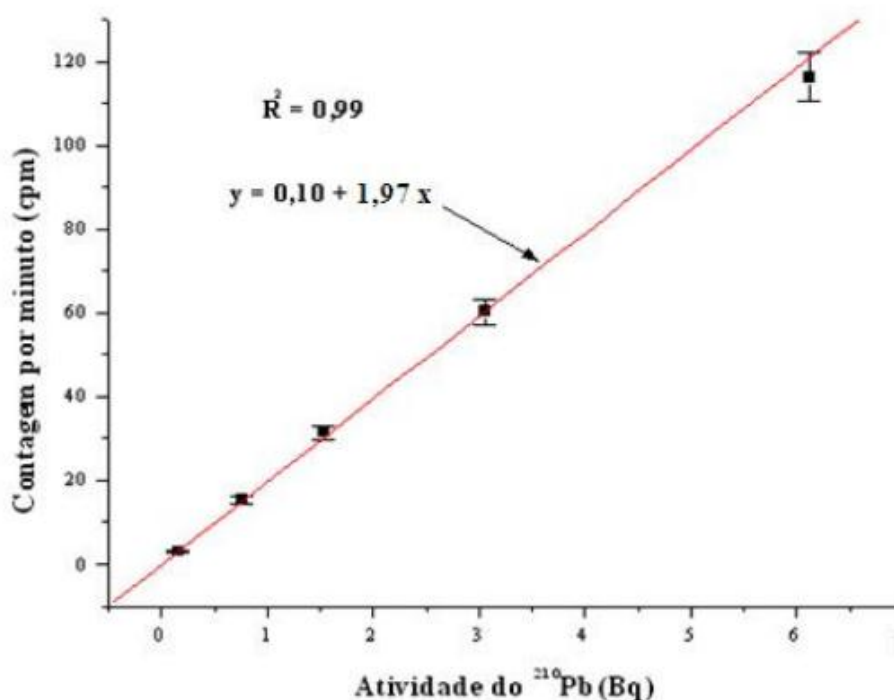
Observa-se na Figura 11, que para baixas energias as interferências dos ruídos eletrônicos, concentração de muitas emissões nesta faixa de energia e o “Compton” contínuo são maiores, enquanto que para altas energias há uma clara tendência à estabilidade, que se

traduz em um melhor ajuste da curva teórica com a curva empírica. Isto permite concluir que, para as eficiências de detecção nas energias de 63 e 93 keV do ^{232}Th , por exemplo, o erro é relativamente maior, especialmente na energia de 93 keV (AMARAL, 1994), devido principalmente às interferências nessas regiões. Desta forma, as eficiências avaliadas para as energias acima de 93 keV, por exemplo, 352 keV e 609 keV para ^{214}Pb e ^{214}Bi , respectivamente, utilizadas para os cálculos das atividades, demonstraram melhor precisão.

4.2. Calibração do detector para análise do ^{210}Pb

Na Figura 12 observa-se a curva de calibração para o ^{210}Pb obtida com o detector de fluxo contínuo da marca Canberra Tennelec S5E. O limite de detecção calculado para a análise de ^{210}Pb foi de 0,081 Bq. A eficiência de contagem (η) foi determinada utilizando a reta de calibração apresentada na Figura 12, pois esta é numericamente igual ao coeficiente angular da reta. O valor de η foi de $1,97 \text{ cpm} \cdot \text{Bq}^{-1}$, no qual se obteve a eficiência de contagem beta de 33%, utilizada para a avaliação das concentrações de ^{210}Pb nas amostras analisadas.

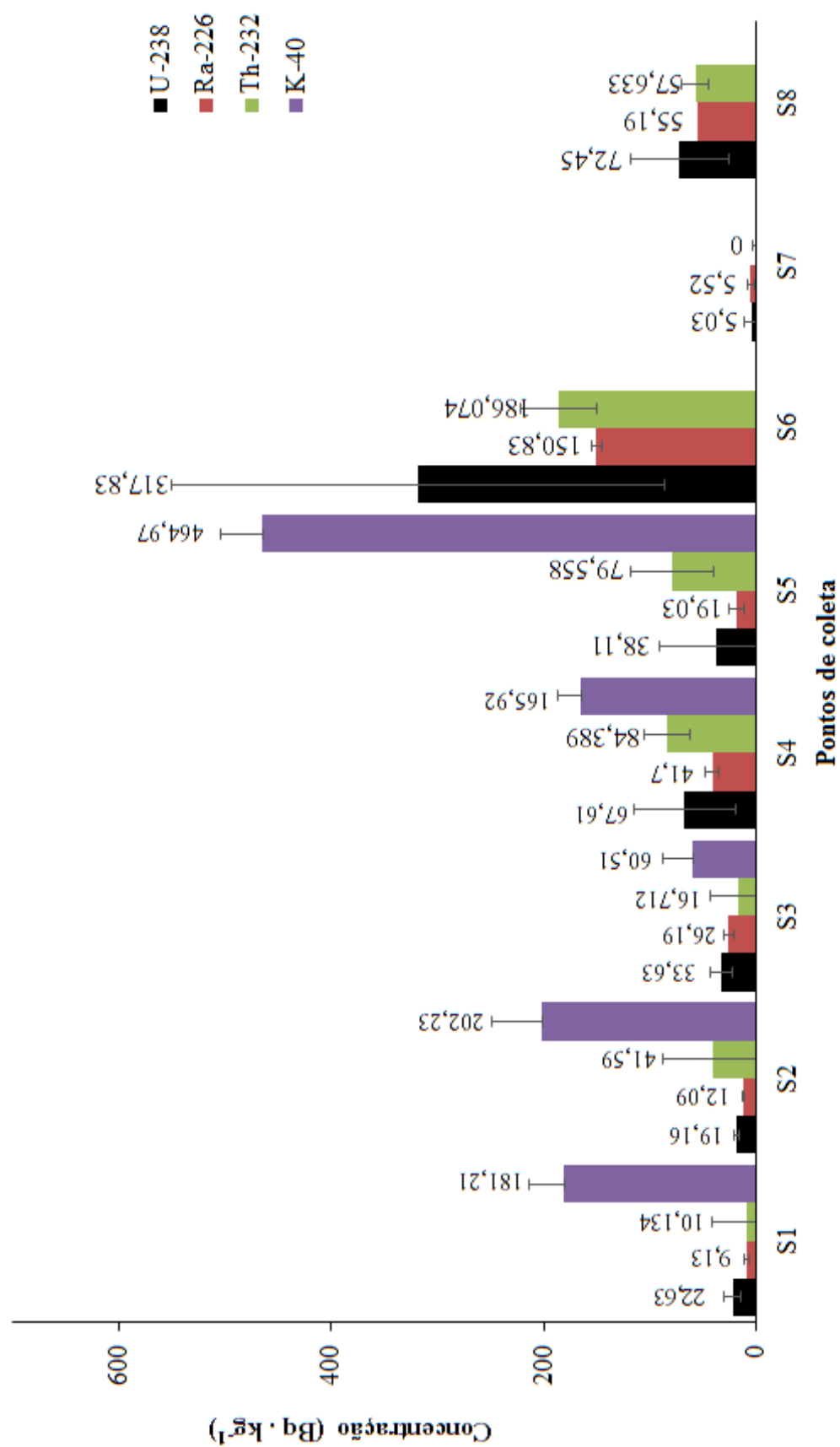
Figura 12 - Curva de calibração do detector Canberra Tennelec S5E obtida para o ^{210}Pb , utilizando o método de análise da troca iônica.



4.3. Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas Amostras de Solos de SUAPE por Espectrometria Gama.

As concentrações do ^{238}U encontradas usando espectrometria gama aplicada nas amostras de solos variaram desde $5,03 \pm 3,60$ até $317,83 \pm 75,37 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (Figura 13). Entre as oito amostras de solos analisadas, quatro apresentaram valores superiores as médias mundiais que é de aproximadamente 35 Bq.kg^{-1} para urânio natural (UNSCEAR, 2000). Este fato pode ser explicado pela alta concentração de matéria orgânica presente em tais amostras e pela presença dos oxihidróxidos de Fe que geralmente são os mais importantes adsorventes potenciais para ^{238}U e ^{210}Pb , onde o grau de adsorção depende da temperatura, pressão e área da superfície (CARDOSO et. al., 2009).

Figura 13 - Concentrações médias do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em solos.



Entretanto, comparando as concentrações obtidas para o ^{238}U em solos no presente estudo, com dados encontrados na literatura (regiões consideradas naturais sem influência antropogênica), verifica-se que os resultados obtidos para as amostras de solo de SUAPE, são inferiores aos demais encontrados, como se pode observar na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentrações médias do ^{238}U em solos de Pernambuco, Paraíba e Índia.

^{238}U (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	5,03 – 317,83	Presente estudo
Espinharas – Paraíba	0- 7.452	PAIVA , 2008
Kumaun – Índia	32,6 – 1305,5	RAMOLA et. al., 2011
Médias Mundiais	35	UNSCEAR, 2000

As análises de variância foram realizadas através do método estatístico da ANOVA, com o objetivo de comparar as médias das concentrações do ^{238}U nas amostras de solo pela técnica da espectrometria gama. Observou-se que o p-valor nas análises de variâncias para ^{238}U foi 0,093, ou seja, menor do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, reprovando a hipótese de que as médias de tratamento são iguais estatisticamente para este nível de significância.

De acordo com a UNSCEAR 2000, a faixa de concentração mundial do ^{226}Ra em amostras de solo varia de 17 a 60 Bq.kg⁻¹ (com média de 35 Bq.kg⁻¹). As concentrações de ^{226}Ra encontradas em solos na área de influência do Porto de SUAPE, variaram entre 5,52 ± 4,82 a 150,83 ± 6,09 Bq.kg⁻¹, conforme apresentadas na Figura 13. Entre os solos avaliados, apenas as amostras S4, S6 e S8 estão com os níveis acima da média mundial que é estimada para áreas consideradas naturais, mas encontram-se na média dos valores obtidos na literatura (Tabela 6).

A abundância do ^{226}Ra no meio ambiente está associada a do seu precursor ^{238}U , (CARDOSO et. al., 2009), fato este que explica os maiores valores de concentrações para o ^{238}U e ^{226}Ra serem encontrados nas mesmas amostras de solo, ou seja, em S4, S6 e S8.

Observou-se na análise de variância para as concentrações do ^{226}Ra nas amostras de solo pelo método da espectrometria gama que o resultado do p-valor foi de 0,000, ou seja

menor do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, reprovando a hipótese de que as médias dos solos são iguais estatisticamente.

Tabela 6 - Concentrações médias do ^{226}Ra em solos de Pernambuco e Índia.

^{226}Ra (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	5,52 – 150,83	Presente estudo
Pedra – PE	14 – 366,6	SANTOS JÚNIOR , 2005
Kumaun – Índia	2,4 – 186,9	RAMOLA et. al., 2011
Médias Mundiais	35	UNSCEAR, 2000

As concentrações médias encontradas para o ^{232}Th nas amostras de solos no presente estudo variaram desde o Limite de Detecção (LD) até 186,1 Bq.kg⁻¹, apresentando média de 59,50 Bq.kg⁻¹. Observa-se que cinco desses resultados são superiores ao valor recomendado pela UNSCEAR (2000), que é de 30 Bq.kg⁻¹ para a concentração média dos solos no mundo, como pode-se observar na Figura 13. Na Tabela 7 foram apresentados os resultados obtidos no presente estudo e os valores reportados na literatura para efeito de comparação.

Tabela 7 - Concentrações médias do ^{232}Th em solos de Pernambuco, Índia e Nigéria.

^{232}Th (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	<LD– 186,1,85	Presente estudo
Kumaun – Índia	16,3 – 136,3	RAMOLA et. al., 2011
Sudoeste da Nigéria	5,4 – 502,0	AJAYI, 2009
Médias Mundiais	30	UNSCEAR, 2000

Os fatores que caracterizam o aumento das concentrações do ^{232}Th em solos, como observado na amostra 6 são os seguintes: adsorção nos oxihidróxidos de Fe e Mn, e na matéria orgânica, ou acúmulo em grãos minerais. O seu transporte ocorre principalmente por sorção (absorção e adsorção) nas partículas e depende do fenômeno de ressuspensão ou de mistura do sedimento na água (PAIVA, 2008).

Observou-se na análise de variância para as concentrações do ^{232}Th nas amostras de solo pelo método da espectrometria gama que o resultado do p-valor foi de 0,618, ou seja maior do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, confirmando a hipótese de que as médias de tratamento são iguais estatisticamente para este nível de significância.

A faixa de concentração encontrada para o ^{40}K nas amostras de solo variaram desde o LD até $464,97 \pm 42,13 \text{ Bq.kg}^{-1}$, com média de $134,35 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (Figura 13). Observa-se que entre esses resultados somente o solo 05 apresentou valor acima da média estabelecida pela UNSCEAR (2000), que sugere o valor de 400 Bq.kg^{-1} como a média mundial para esse radionuclídeo a partir dos valores de referências de alguns países (Tabela 8). Normalmente o ^{40}K possui uma atividade específica nos solos maior do que os radionuclídeos ^{238}U e ^{232}Th .

Com relação às baixas concentrações do ^{40}K existentes nos solos 6, 7 e 8, é possível que este radionuclídeo esteja sendo removido por migração fluída (no sentido vertical, de cima para baixo). Ao passo que o ganho do ^{40}K no Solo 5 pode ser devido à sua adsorção nos oxihidróxidos de Fe e Mn e/ou na matéria orgânica ou ainda devido a presença de fontes naturais de potássio tais como feldspato alcalino e potássico, que podem estar presentes nesse solo como herança do material de origem (PAIVA, 2008).

Tabela 8 - Concentrações médias do ^{40}K em solos de Pernambuco e Índia.

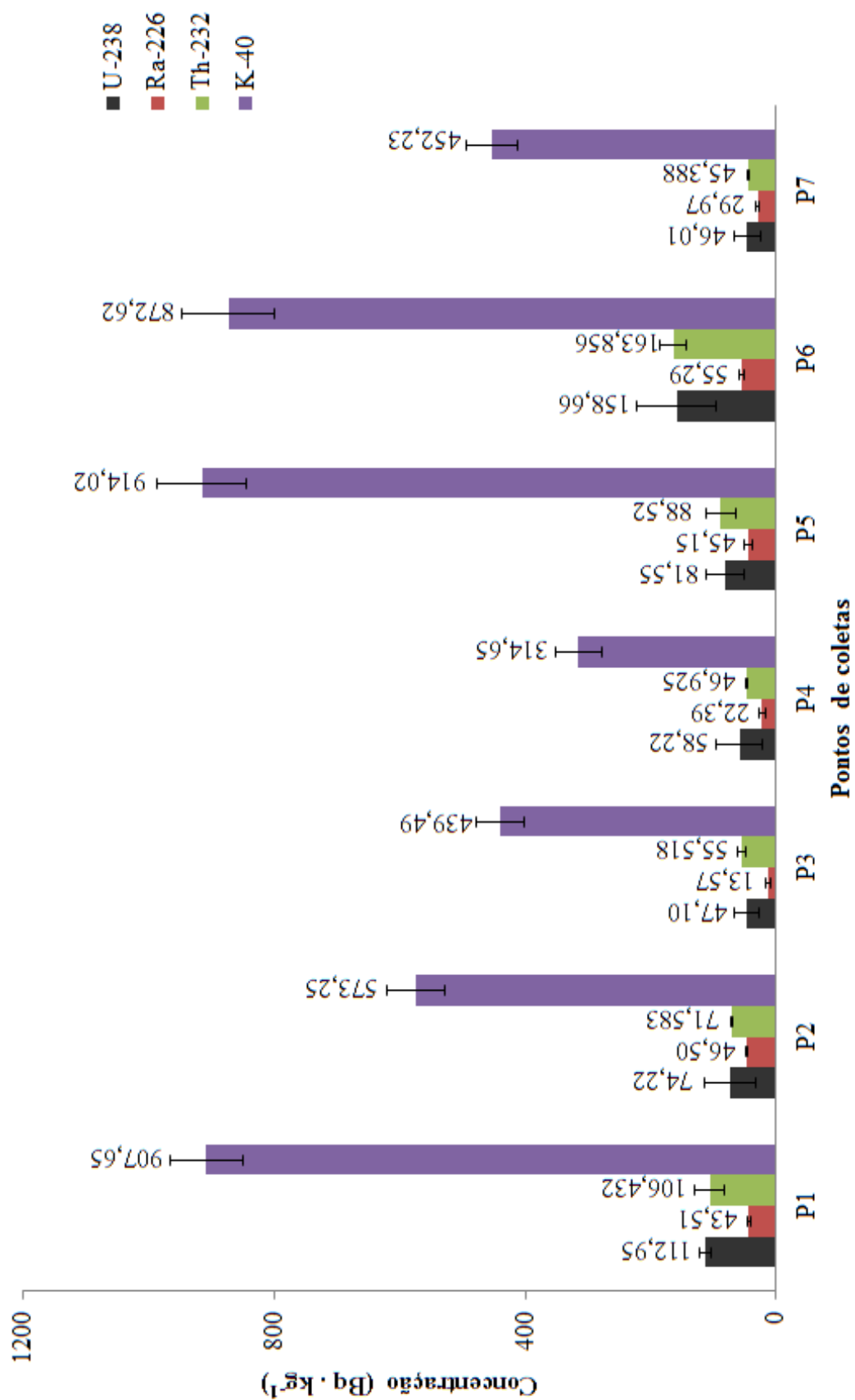
$^{40}\text{K} (\text{Bq.kg}^{-1})$		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	< LD – 464,97	Presente estudo
Kumaun – Índia	124,6 – 1758	RAMOLA et. al., 2011
Gudalore - Índia	77,5 – 595	SELVASEKARAPANDIAN et. al., 2000
Kalpakkam - Índia	200 - 854	KANNAN et. al., 2002
Médias Mundiais	400	UNSCEAR, 2000

Observou-se na análise de variância para as concentrações do ^{40}K nas amostras de solo pelo método da espectrometria gama que o resultado do p-valor foi de 0,000, ou seja, menor do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, reprovando a hipótese de que as médias dos solos são iguais estatisticamente para este nível de significância.

4.4. Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K nas Amostras de Sedimentos de SUAPE por Espectrometria Gama.

A faixa de concentração obtida para o ^{238}U nas diversas amostras de sedimentos variou desde $46,01 \pm 21,98$ até $158,66 \pm 63,37 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (Figura 14). Todos os resultados neste tipo de amostra, são superiores ao valor citado pela UNSCEAR (2000) que é de 35 Bq.kg^{-1} para a concentração média do ^{238}U em sedimentos no planeta. Esses valores podem ser explicados em decorrência da quantidade de matéria orgânica encontrada em tais amostras, já que esta apresenta alta afinidade com o ^{238}U .

Figura 14 -Concentrações médias do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em sedimentos.



Na Tabela 9 observam-se as concentrações determinadas por espectrometria gama para ^{238}U nas amostras de sedimentos do presente estudo e comparadas com trabalhos realizados em locais similares coletadas em algumas áreas do planeta, também apresentadas nesta mesma tabela.

Tabela 9 - Concentrações médias do ^{238}U em sedimentos de estuários em Pernambuco, São Paulo e China.

^{238}U (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	46,01– 158,66	Presente estudo
Estuário de Santos – Cubatão – São Vicente	15,0 - 161	DAMATTO, 2011
Estuário da Baixada Santista – São Paulo	102 - 262	RAMOS, 2010
Estuário do rio Yangtze - China	24,7 – 40,7	DAÍ et. al., 2010
Médias Mundiais	35	UNSCEAR, 2000

Na análise de variância das concentrações do ^{238}U nas amostras de sedimentos pelo método da espectrometria gama, observou-se que o resultado para o p-valor foi de 0,118, ou seja, maior do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, aprovando a hipótese de que as médias de tratamento são iguais estatisticamente para este nível de significância.

As concentrações do ^{226}Ra em sedimentos variaram entre $13,57 \pm 4,52$ e $55,29 \pm 5,10$ Bq.kg⁻¹ (Figura 14). Pode-se observar que os valores obtidos para os sedimentos P1, P2, P5 e P6 são superiores a 35 Bq.kg⁻¹ para a concentração média do ^{226}Ra em sedimentos que é referenciado pela UNSCEAR (2000), e também encontram-se mais elevadas do que algumas concentrações citadas na literatura para áreas consideradas não impactadas, como demonstra a Tabela 10. De acordo com DIAS (2014), esse comportamento anômalo em alguns pontos de coleta, possivelmente pode ser justificado devido à presença de diversas fontes como rios, canais de maré, manguezais, águas costeiras, bem como o impacto antrópico de processos

industriais, que podem influenciar, agindo separadamente ou em conjunto. Segundo JESUS (2011), a dessorção é o mecanismo primário de incremento do ^{226}Ra no estuário.

Tabela 10 - Concentrações médias do ^{226}Ra em sedimentos de estuários em Pernambuco, São Paulo e China.

^{226}Ra (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	13,57– 55,29	Presente estudo
Estuário da baixada Santista – São Paulo	11 - 35	RAMOS, 2010
Estuário do rio Morrão – São Paulo	142 – 744	MACHADO et. al., 2008
Estuário do rio Yangtze - China	22,8 – 31,9	DAÍ et. al., 2010
Médias Mundiais	35	UNSCEAR, 2000

Na análise de variância das concentrações do ^{226}Ra nas amostras de sedimentos pelo método da espectrometria gama, observou-se que o resultado para o p-valor foi de 0,000 ou seja menor do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, reprovando a hipótese de que as médias de tratamento são iguais estatisticamente para este nível de significância.

Os resultados obtidos para as concentrações do ^{232}Th em sedimentos variaram de $45,38 \pm 1,77$ a $163,85 \pm 21,41$ Bq.kg⁻¹, apresentando média de 82,59 Bq.kg⁻¹, conforme demonstrados na Figura 14. Os valores encontrados são superiores ao recomendado pela UNSCEAR (2000), de 30 Bq.kg⁻¹, estes níveis acima da média mundial provavelmente estão relacionados com a região que é de grande deposição de matéria orgânica, pois encontram-se em áreas em alto desenvolvimento econômico e, portanto, de maiores problemas ambientais, pela localização de um porto e de um grande complexo industrial. Na Tabela 11 observa-se que os resultados encontrados no presente estudo, são inferiores aos reportados na literatura.

Tabela 11 - Concentrações médias do ^{232}Th em sedimentos de estuários em Pernambuco e São Paulo.

^{232}Th (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	45,38 – 163,85	Presente estudo
Estuário do rio Cubatão – São Paulo	59 – 129	RAMOS, 2010
Estuário da Costa Sudeste – São Paulo	10,63 – 49,45	CORDERO, 2010
Médias Mundiais	30	UNSCEAR, 2000

Observou-se na análise de variância para as concentrações do ^{232}Th nas amostras de sedimentos pelo método da espectrometria gama que o resultado do p-valor foi de 0,003, ou seja menor do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, reprovando a hipótese de que as médias de tratamento são iguais estatisticamente para este nível de significância.

Assim como o ^{40}K , o ^{232}Th possui afinidade com as frações finas do sedimento. As concentrações desses radioisótopos estão relacionadas também aos detritos orgânicos. Altas atividades do ^{232}Th podem ocorrer, portanto em regiões de elevada produtividade primária (CORDERO, 2010).

As concentrações obtidas para o ^{40}K nas amostras de sedimentos variaram de $314,65 \pm 16,30$ a $914,02 \pm 45,02$ Bq.kg⁻¹, com média geral de 639,13 Bq.kg⁻¹, como observado na Figura 14. Esse valor encontra-se na mesma ordem de grandeza da média reportada pela literatura (Tabela 12). Dos resultados encontrados apenas o sedimento 4, obteve um valor inferior ao referenciado pela UNSCEAR que é de, 400 Bq.kg⁻¹ para a concentração média em sedimentos no mundo.

O ^{40}K apresenta alta mobilidade durante o intemperismo responsável pela desintegração e decomposição das rochas, contribuindo para o aumento das concentrações desse radionuclídeo no ambiente circunvizinho (RIBEIRO et. al. 2013).

Tabela 12 - Concentrações médias do ^{40}K em sedimentos de estuários de Pernambuco, São Paulo e Venezuela.

^{40}K (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE – PE	314,65 – 914,02	Presente estudo
Estuário da Costa Sudeste de São Paulo	65,45 – 873,28	CORDERO, 2010
Margarita - Venezuela	12,2 – 211,7	LABRECQUE et. al., 2010
Médias Mundiais	400	UNSCEAR, 2000

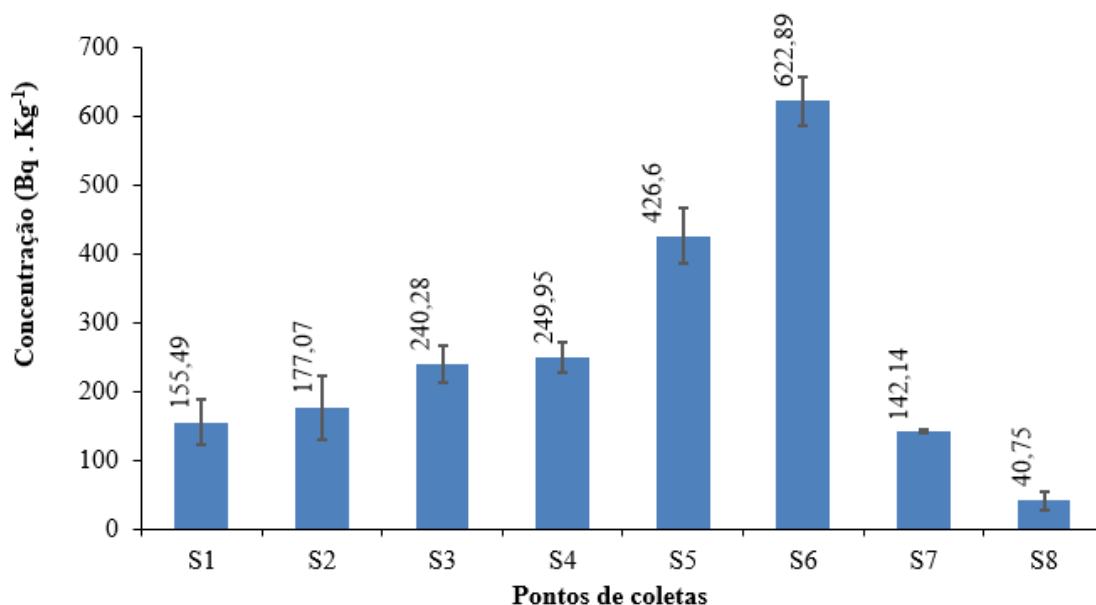
Observou-se na análise de variância para as concentrações do ^{40}K nas amostras de sedimentos pelo método da espectrometria gama que o resultado do p-valor foi de 0,000, ou seja, menor do que o nível de significância de 0,1 ou 10%, reprovando a hipótese de que as médias de tratamento são iguais estatisticamente para este nível de significância.

4.5. Concentrações de ^{210}Pb nas Amostras de Solos e Sedimentos de SUAPE por Troca Iônica.

Os resultados obtidos em relação às concentrações de ^{210}Pb nos solos e sedimentos, como resultado de análises em triplicatas de cada amostra, encontram-se expressos respectivamente nas Figuras 15 e 16. O rendimento químico médio obtido para o precipitado de PbCrO_4 , ao utilizar-se a resina de troca iônica foi de 81,61 %. Esse resultado indica a grande adaptabilidade e a aplicabilidade do método da troca iônica na quantificação do ^{210}Pb nas amostras analisadas, visto que um rendimento químico acima de 60 % pode ser considerado um resultado aceitável.

Na Figura 15 pode-se observar as concentrações obtidas para o ^{210}Pb em amostras de solos que variaram de $40,75 \pm 12,67$ a $622,89 \pm 35,49$ Bq.kg⁻¹ com média de 256,89 Bq.kg⁻¹. Entre todos os resultados encontrados, apenas a amostra S8 apresentou um valor inferior ao de referência citado por WALLING e colaboradores (2003) que é de 104 Bq.kg⁻¹ para a concentração média do ^{210}Pb em solos no mundo.

Figura 15 - Concentrações médias do ^{210}Pb em solos de SUAPE através do método da troca iônica.



Na Tabela 13 encontram-se os resultados da faixa de concentração do ^{210}Pb em amostras de solo do presente estudo, sendo comparados com trabalhos reportados na literatura.

Tabela 13 - Concentrações médias do ^{210}Pb em solos de Pernambuco e Índia.

^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE-PE	40,75 - 622,89	Presente estudo
Kumaum - Índia	< LD* a 260,6	RAMOLA et. al., 2011
Médias Mundiais	104	WALLING et. al., 2003

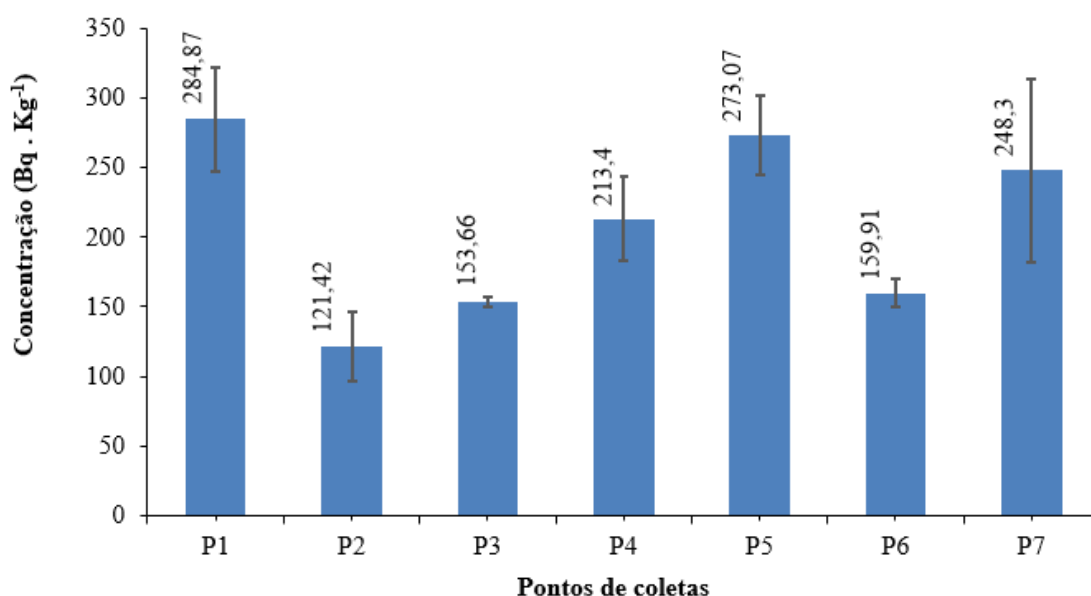
*Limite de Detecção

Em todas as amostras de solo avaliadas neste trabalho observou-se que os valores de ^{210}Pb encontram-se acima do nível de 104 Bq.kg⁻¹ citado por WALLING et. al., (2003) para solos no mundo. Esses resultados elevados podem ter sido influenciados pelo assoreamento,

erosão e matéria orgânica presente em tais testemunhos (HONORATO, 2002). A introdução progressiva de contaminantes industriais, associada à sedimentação natural do ambiente flúvio-marinho, também podem ter contribuído para o aumento destas concentrações. Trabalhos como de RUIZ-FERNÁNDEZ e HILLAIRES-MARCEL (2009) e COVELLI e colaboradores (2006), relataram que quanto mais intensificada a atividade antrópica na região maiores as concentrações de metais como, por exemplo, o ^{210}Pb justificando assim os valores encontrados no referido estudo.

As concentrações de ^{210}Pb em amostras de sedimentos variaram de $121,42 \pm 24,65$ a $284,87 \pm 75,54$, com média de $207,80 \text{ Bq.kg}^{-1}$, como podem ser observadas na Figura 16.

Figura 16 - Concentrações médias do ^{210}Pb em sedimentos de SUAPE através do método da troca iônica.



Os sedimentos fluviais e marinhos também são ambientes que estão altamente sujeitos a contaminações por metais, incluindo os radionuclídeos naturais investigados neste trabalho. Na Tabela 14 encontram-se as concentrações de ^{210}Pb obtidas nas amostras de sedimentos separadas pelo método da troca iônica comparadas com dados da literatura.

Tabela 14 - Concentrações médias do ^{210}Pb em sedimentos de Pernambuco, São Paulo e Costa Sudeste do Brasil.

^{210}Pb (Bq.kg ⁻¹)		
Local	Faixa	Referência
Estuário de SUAPE-PE	121,42 – 284,87	Presente estudo
Estuário do rio Morrão – São Paulo	341 - 1305	MACHADO et. al., 2008
Costa Sudeste do Brasil	13,5 - 158	SANDERS et. al., 2006
Estuário dos rios Mogi e Cubatão – São Paulo	26 - 538	SILVA et. al., 2006
Médias Mundiais	104	WALLING et. al., 2003

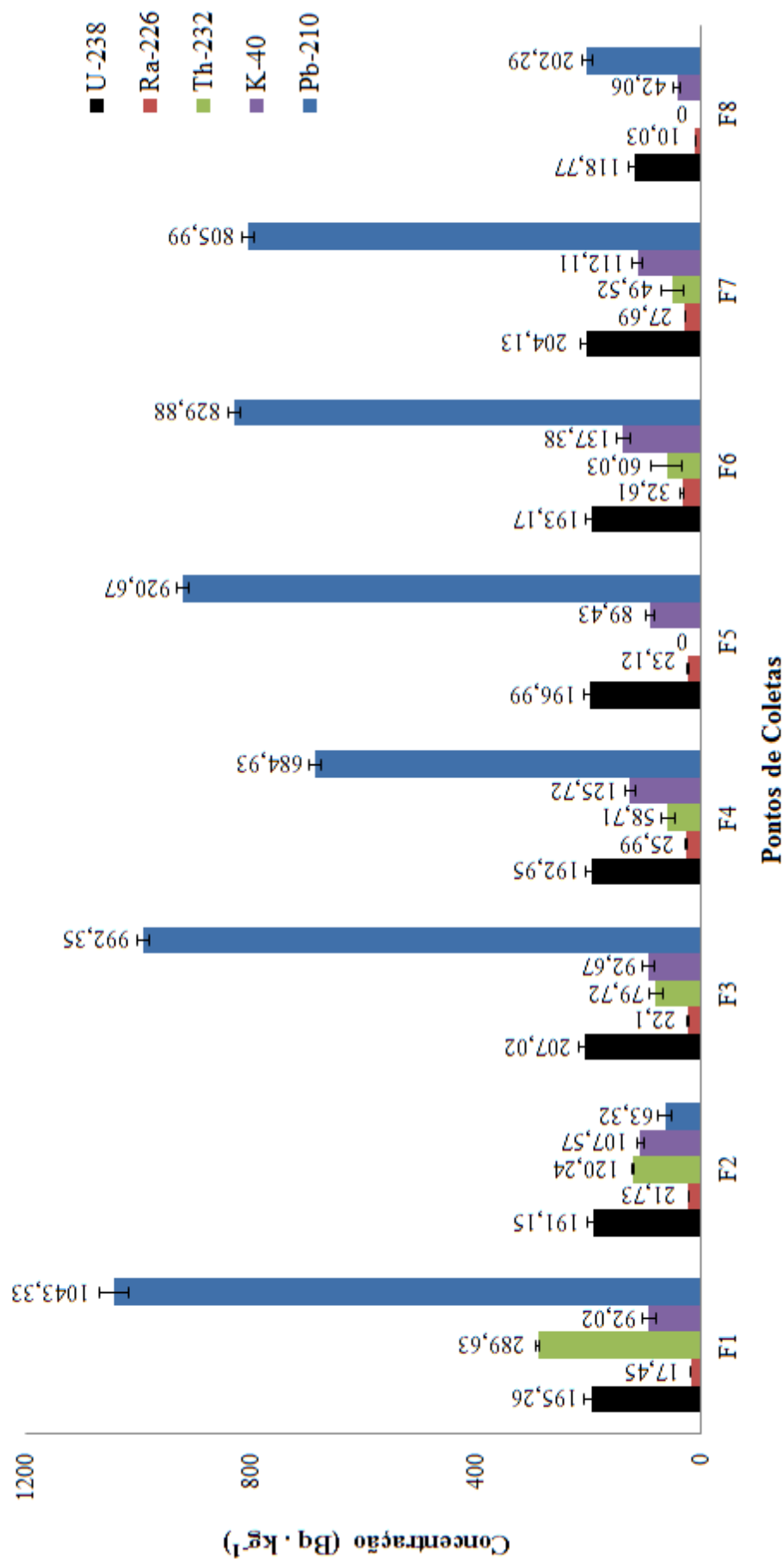
Nas análises de variância para as concentrações do ^{210}Pb nas amostras de solo e sedimento pelo método da troca iônica, os p-valores encontrados foram respectivamente 0,000 e 0,011 observando uma diferença significativa entre as médias das concentrações, devido ao fato dos p-valores se apresentarem menores do que o nível de significância.

4.6. Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas Amostras de Folhas de Mangue por Espectrometria Gama.

Devido ao fato das folhas de mangue terem se apresentado com capacidade de acumular altas quantidades de radionuclídeos, futuramente, poderiam ser utilizadas como bioindicador de contaminação na região de estudo (AHMED e BOUHADJERA, 2010). Os riscos ambientais estão relacionados ao alto grau de mobilidade desses radionuclídeos, podendo-se mover no solo pela influência da água e de soluções salinas, tornando-se disponíveis para as plantas (SANTOS, 2007). A mobilidade depende do pH do solo, da hidrologia de cada terreno, da presença de minerais de argila e das características da vegetação e organismos presentes no meio (LAURIA et. al., 2003), onde a vegetação retém radionuclídeos a longo prazo, disponibilizando-os para migração no ambiente.

Na Figura 17 observa-se as concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb em amostras de folhas de mangue coletadas em diferentes pontos de coleta, determinadas utilizando a técnica da espectrometria gama.

Figura 17 - Concentrações médias do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb em folhas de vegetação de mangue.



As médias das concentrações encontradas para as amostras de folhas em todos os radionuclídeos avaliados apresentaram níveis superiores aos limites máximos recomendados pela UNSCEAR (2000), com exceção do ^{40}K devido à inexistência desses limites nas normas para eventuais comparações, provavelmente porque este é um macronutriente essencial para os vegetais.

As concentrações de ^{238}U nas folhas de mangue de SUAPE variaram de $207,02 \pm 10,83$ a $118,77 \pm 9,06 \text{ Bq.kg}^{-1}$, embora esses valores ultrapassem o limite pré-recomendado pela UNSCEAR de $0,003 \text{ Bq.kg}^{-1}$, na literatura existe uma avaliação realizada por UMISED (2007) em vegetais no Estado de São Paulo, onde as concentrações de ^{238}U variaram de 40 até 240 Bq.kg^{-1} , observando uma concordância entre os limites superiores destas avaliações.

Os resultados encontrados para as concentrações de ^{226}Ra nas folhas de mangue variaram de $10,03 \pm 0,28$ a $32,61 \pm 3,27 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Apesar de considerados acima do limite pré-recomendado pela UNSCEAR 2000 de $0,03 \text{ Bq.kg}^{-1}$, evidenciou-se uma baixa transferência desse radionuclídeo do solo para a planta.

As concentrações de ^{232}Th nas folhas de mangue variaram desde o LD até $289,63 \pm 3,23$, podendo-se ressaltar que os valores encontrados para as amostras F5 e F8 estão abaixo do limite recomendado pela UNSCEAR, 2000 de $0,0005 \text{ Bq.kg}^{-1}$, entretanto as demais amostras avaliadas encontram-se em níveis superiores aos pré-recomendados.

O potássio é um macronutriente essencial para os vegetais e animais. JESUS (2011) e MOSQUERA (2004) identificaram que as concentrações mais elevadas do ^{40}K são observadas nas partes mais jovens como folhas, frutos, casca do tronco e galhos verdes. Mesmo assim o presente trabalho obteve resultados que variaram de $137,38 \pm 10,89$ a $42,06 \pm 5,67$. Devido à falta de valor referencial para tal radionuclídeo que, provavelmente seja devido ao fato da sua necessidade pelos mamíferos, pois desempenha várias funções no organismo, não foi possível estimar se os valores estão de acordo com os recomendados por alguma norma.

As faixas de concentrações encontradas para o ^{210}Pb foram as mais elevadas nos estudos das folhas de mangue, variando de $202,29 \pm 9,06$ a $1043,33 \pm 25,78 \text{ Bq.kg}^{-1}$, todas as concentrações estão acima do limite recomendado pela UNSCEAR (2000) de $0,03 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Este fato explica-se devido ao grau de mobilidade desse radionuclídeo, este pode mover-se no solo tornando-se disponível para as plantas, havendo bioacumulação nos vegetais (SANTOS JUNIOR; 2005). Comparando-se com os resultados encontrados por CARNEIRO (2011), no estuário do rio Tatuoca em SUAPE no estado de Pernambuco onde os valores variaram de $214,39 \pm 4,82$ a $237,44 \pm 0,54 \text{ Bq.kg}^{-1}$, observa-se que essas concentrações estão aumentando

significativamente no decorrer dos anos em virtude de aterros, dragagens, represamentos e materiais oriundos de fora do estado para a instalação da refinaria de petróleo, ocorrendo até o desaparecimento parcial do rio Tatuoca. Evidenciou-se a ausência de estudos de concentrações dos radionuclídeos de interesse para este trabalho a níveis regionais, continentais e mundiais em folhas de vegetação de mangue, que poderiam ser utilizados para efeito de comparações.

Nos resultados das análises de variância dos dados obtidos para a determinação das concentrações do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas amostras de folhas de mangue pela técnica da espectrometria gama, observou-se que os p-valores encontrados para o ^{238}U e ^{232}Th , foram respectivamente 0,991 e 0,503, não ocorrendo diferença significativa entre as médias das concentrações. Por outro lado, para ^{226}Ra , ^{40}K e ^{210}Pb os p-valores encontrados foram de 0,000, ou seja, ocorreu diferença significativa entre as médias das concentrações, reprovando a hipótese estatística de que as médias são iguais.

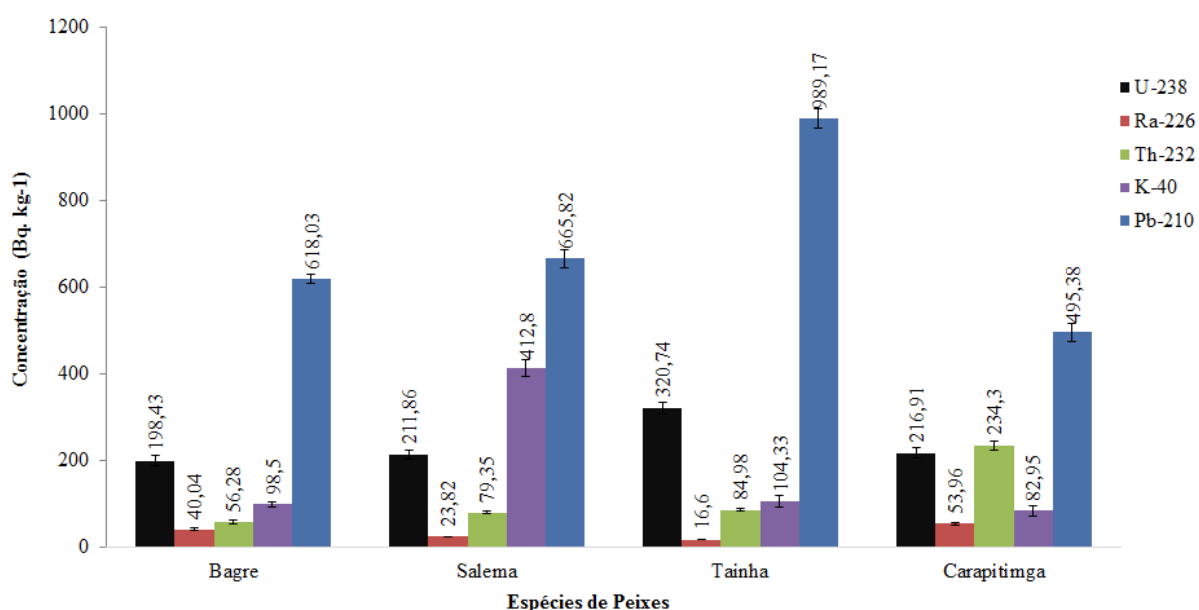
4.7. Concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas Amostras de Peixes de SUAPE por Espectrometria Gama.

Na Figura 18 são apresentados os valores das concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas amostras das diferentes espécies de peixes: Bagre, Salema, Tainha e Carapitinga, através da técnica da espectrometria gama. Os valores encontrados nestas amostras são elevados quando comparados com aqueles recomendados pela UNSCEAR (2000). Segundo esta referência, as concentrações limites para produtos da pesca em relação aos radionuclídeos ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{210}Pb , é de 0,03, 0,1, 0,01, 0,2 Bq.kg⁻¹ de cinzas, respectivamente. Com relação ao ^{40}K não existe limitação pré-recomendada por nenhuma organização oficial nacional ou internacional, tão pouco trabalhos de algum pesquisador reportando valores, dificultando desta forma possíveis comparações.

As concentrações médias do ^{210}Pb em amostras de peixes variaram entre $495,38 \pm 20,65$ a $989,17 \pm 23,09$ Bq.kg⁻¹, comparando esses resultados com os reportados na literatura, observa-se que nas amostras de peixes do sistema Cananéia-Iguape as concentrações de ^{210}Pb variaram de 0,17 a 15,1 Bq.kg⁻¹. YAMAMOTO et al., (1994), analisaram peixes coletados no Mar do Japão, as concentrações variaram de 0,04 a 0,54 Bq.kg⁻¹. CARVALHO (1995b) analisou as concentrações de ^{210}Pb em peixes do litoral de Portugal, que variou entre 0,01 a 14

Bq.kg⁻¹. Para MÁRSICO (2005), as concentrações de ²¹⁰Pb em diferentes espécies de peixes no litoral de Niterói variaram de $1,68 \pm 1,23$ a $190 \pm 31,54$ Bq.kg⁻¹. Neste caso, os resultados encontrados no presente trabalho estão acima dos valores reportados na literatura.

Figura 18 - Concentrações médias do ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K e ²¹⁰Pb em Bq/kg⁻¹ de peso de cinzas nas amostras das diferentes espécies de peixes: Bagre, Salema, Tainha e Carapitanga.



Os processos de bioacumulação de radionuclídeos por diferentes espécies de peixes podem explicar as elevadas concentrações obtidas para tais amostras, estes podem ser regulados por vários fatores de natureza física, química, biológica, ecológica, por hábitos alimentares, pelo metabolismo da espécie avaliada, tamanho do pescado, e local da coleta.

Quando se trata do hábito alimentar, podemos verificar que os níveis de ²¹⁰Pb nas amostras de tainha são elevados, tais quais aqueles das amostras de folha de mangue, isto provavelmente é devido a fonte de alimentação desta espécie que busca sua principal fonte nos mangues, removendo uma fina camada de microorganismos, principalmente algas e também detritos devido a decomposição das folhagens, que formam um lençol quase invisível sobre o fundo dos estuários. Outra anomalia deste mesmo radionuclídeo aparece na Salema, isto por que os indivíduos adultos são essencialmente peixes herbívoros, alimentando-se quase exclusivamente de algas. Sabe-se que parte da decomposição de matéria orgânica das

folhagens se deposita nas algas. Quanto aos níveis encontrados no Bagre, também chamado de Bagre bandeira, pelo seu hábito alimentar no fundo comendo uma grande variedade de pequenas presas vivas ou não que habitam este local, incluindo pequenos crustáceos, provavelmente seja o principal motivo desses níveis de radionuclídeos.

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- As concentrações do ^{238}U e ^{232}Th nas amostras dos solos apresentaram médias superiores aos limites recomendados pela UNSCEAR. Enquanto que os níveis de ^{226}Ra em três amostras apresentaram alterações significativas para áreas consideradas não impactadas (naturais);
- As concentrações de ^{210}Pb nas amostras de solo apresentaram valores muito elevados, por isto é importante investigar a fonte dessa contaminação. O mesmo ocorreu com uma amostra de ^{40}K , porém este radionuclídeo não aparece nos levantamentos realizados na literatura como relevante em termos de radiotoxicidade;
- Os valores obtidos para o ^{238}U , ^{232}Th e ^{210}Pb nas amostras de sedimentos, encontram-se acima dos limites pré-estabelecidos pela UNSCEAR. É importante localizar a fonte destes radionuclídeos. Como quatro amostras apresentaram valores de ^{226}Ra acima dos estimados para área considerada sem interferência antropogênica, também devem ser investigadas;
- As concentrações do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb nas amostras de peixes e folhas de mangue estão acima dos níveis estimados para áreas consideradas naturais recomendados pela UNSCEAR. Devem-se realizar novas coletas e no tratamento das amostras, analisar apenas a parte comestível e assim definir se estes alimentos poderão ser ou não liberados para consumo humano;
- As concentrações determinadas na Região Estuarina do Pólo Industrial de SUAPE no estado de Pernambuco, nos rios Tatuoca, Massangana e Ipojuca, mostram que a área relativa à situação pré-operacional encontra-se alterada apresentando interferência antropogênica.

REFERÊNCIAS

- AHMED, A.B.; BOUHADJERA, K. **Assessment of metals accumulated in Durum wheat (*Triticum durum* Desf.) pepper (*Capsicum annuum*) and agricultural soils**. Department of Chemistry Laboratory of Inorganic Chemistry and Environment. University of Tlemcen, Algeria, 2010.
- AJAYI, O. S. **Measurement of activity concentrations of ^{40}K , ^{226}Ra and ^{232}Th for assessment of radiation hazards from soils of the southwestern region of Nigeria**. Federal University of Technology, Nigéria, p. 327, 2009.
- AL-MASRI, M.S; DOUBAL, A. W. **Validation of in situ and laboratory gamma spectrometry measurements for determination of ^{226}Ra , ^{40}K and ^{137}Cs in soil**. Science Direct: Applied Radiation and Isotopes. Department of Protection and Safety, Atomic Energy Commission, Syria, 2013.
- AMARAL, R. S.; **Dose na população da região urano-fosfática pernambucana, devida à presença de Urânio e ^{226}Ra nos cultivares**. Tese de Doutorado, São Paulo, 1994.
- AMARAL, E. C. S.; PARETZKE, H. G.; CAMPOS, M. J.; PIRES, M. A.; FRANKLIN, M. **Transfer of ^{137}Cs from soil to chicken meat and eggs**. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 29, n. 3, p. 237 – 255, 1995.
- AMARAL, R. S.; VASCONCELOS, W. E.; BORGES, E.; SILVEIRA, S. V.; MAZZILLI, B. **P. Intake of Uranium and Radium- 226 due to food crops consumption in the phosphate region of Pernambuco – Brazil**. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 82, p. 383-398, 2005.
- AMORIM, E. P. **Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/ São Vicente e Cananéia**. Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares tese de doutorado na área de tecnologia nuclear – aplicações, São Paulo, 2012.
- ANHAIA, E. C.; **Metodologia para a captura e acondicionamento do rádio presente na matriz industrial fosfogesso**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental. Niterói, 2010.
- ANKE, M.; SEEGER, O.; MÜLLER, R.; SCHÄFER, U.; ZERULL, J. **Uranium transfer in the food chain from soil to plants, animals and man**. **Chemie der Erde – Geochemistry**. v. 69, Supplement 2, p. 75-90, 2009.
- AQUINO, K. A. S.; AQUINO, F. S. **Radioatividade e Meio Ambiente os Átomos Instáveis da Natureza**. Sociedade Brasileira de Química, **Coleção Química no Cotidiano**, V. 8, São Paulo, 2012.
- ARAÚJO, A. A.; **Determinação Radioquímica de ^{210}Pb e ^{226}Ra em borras e incrustações de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p-32, 2005.

ATSDR. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Uranium Toxicity**, U.S. Public Health Service. Maio, 2009.

BIRAL, A. R. **Radiações Ionizantes para Médicos, Físicos e Leigos**. Florianópolis: Ed. Insular Ltda., 2002.

BONOTTO, D. M. Utilização de modelo isotópico de urânio no estudo de aquíferos do Morro do Ferro, Poços de Caldas, **Rev. Geociências**. p. 52-59, Minas Gerais, 1994.

BUENO L.; **Análise dos Radionuclídeos Naturais e Chumbo em produtos alimentícios e dietas**, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, p. 5-6, São Paulo, 1999.

CARDOSO, G. V.; SOBRINHO, N. M. B. A.; WASSERMAN, M. A. V; MAZUR, N. Geoquímica de radionuclídeos naturais em solos de áreas circunvizinhas a uma unidade de Mineração e atividade de Urânio. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.33, n. 6, 1909 – 1917, Viçosa, 2009.

CARNEIRO, P. F. P. **Avaliação Radiométrica do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Pb no Estuário do Porto de SUAPE no Estado de Pernambuco – Rio Tatuoca**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Energia Nuclear, 2011.

CARVALHO, F. P. (b); ^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. **Science Total Environmental**, v. 159, p. 201-214, 1995.

CASAS, J. L. A. **Aplicaciones de la Espectrometría alfa em la Caracterización de Isótopos de Ra Y U em Resíduos Industriales Y Matrices Ambientales**. Departamento de Física Atómica, Nuclear Y Molecular – Universidad de Sevilla, Tesis Doctoral, Cap.3, p. 55, 2003.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Amostragem do Solo**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/.../6300.pdf1999. Acesso em: 05 agosto 2013, 20:55:11 hs.

CLULOW, F. V.; PYLE, G. G. Radium-226 equilibrium between water and lake herring, *Coregonus artedii*, tissues attained within fish lifetime: confirmation in this species of one assumption in the simple linear concentration factor model. **Environmental Pollution**, v. 96, n. 1, p.75-78, 1997.

CORDERO, L. M. **Estudo dos processos sedimentológicos na Margem Continental Sudeste do Brasil pelo uso de radionuclídeos naturais**. Dissertação de mestrado, Instituto oceanográfico da Universidade de São Paulo, Área Oceanografia Química e Geológica, 2010.

COVELLI, S.; FONTOLAN, G.; FAGANELI, J.; OGRINC, N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). **Marine Geology**, v. 230, p. 29-51, 2006.

DAÍ, Z. J.; DU, J. Z.; CHU, A.; ZHANG, X. L. Sediment characteristics in the North Branch of the Yangtze Estuary based on radioisotope tracers. **Environmental Earth Science**, 2010.

DAMATTO, S. R. **Radionuclídeos Naturais das séries do ^{238}U e ^{232}Th , elementos traço e maiores determinados em perfis de sedimento da baixada santista para avaliação de áreas impactadas**, na área de tecnologia nuclear – aplicações São Paulo, 2010.

DIAS, T. H. **Distribuição de isótopos naturais de Ra no complexo estuarino de Paranaguá**. Dissertação apresentada ao Curso de pós-graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Paraná, 2014.

DUARTE, C. R.; BONOTTO, D. M. Espectrometria gama aplicada ao projeto Rio Preto (GO). **Geochimica Brasiliensis**, 20 (3), p. 280, 2006.

EGOROV, V. N.; CHIRIN, N. A.; KOLOMEITSEV, G. Y. **LIQUID-SCINTILLATION Spectrometry**. Atomic Energy, Russia, V.90, n.4, p. 308, 2001.

EISENBUD, M.; GESSEL, T. **Environmental radioactivity: from natural, industrial, and military sources**. New York: Academic Press, 4. ed, p. 656, 1997.

EL AFIFI, E.M.; AWWAD, N.S. Characterization of the TE-NORM waste associated with oil and natural gas production in Abu Rudeis, Egypt. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 82, p. 7-19, 2005.

EL AFIFI, E.M.; AWWAD, N.S.; HILAL, M.A. Sequential chemical treatment of radium species in TENORM waste sludge produced from oil and natural gas production. **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

ENGELBRECHT, R.; SCHWAIGER, M. State of the art of standard methods used for environmental radioactivity monitoring. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes**. v. 66, Issue 11, p. 1604 – 1610, 2008.

ENVIRONMENT-MONITORING: **Detector de HPGe na Blindagem**. Altura: 326 pixels, 2004. Largura: 323 pixels. 14 kb. 1 fotografia, color. Disponível em: <http://www.environmentmonitoring.web.cern.ch/enviromentmonitoring/te_en_laboratory.html>. Acesso em 10 jan.2013, 20:14:29.

FARIAS, E. E. G. **Determinação de ^{238}U e ^{232}Th em amostras ambientais por espectrometria alfa e gama**. Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Energia Nuclear, Dissertação de Mestrado, Recife, 2011.

FERREIRA, C. W. S. **Sedimentação em um reservatório de água no semiárido de Pernambuco**. Tese de Doutorado em Geografia Física do Departamento de Ciências Geográficas da Universidade Federal de Pernambuco, 2012.

FERREIRA, A. O. **Avaliação da radioatividade natural em algumas rochas graníticas do estado do Paraná e sua utilização na construção civil**. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações, São Paulo, 2013.

FLORES, O. B.; ESTRADA, A. M.; ZERQUERA, J. T. Natural radioactivity in some building materials in Cuba and their contribution to the indoor gamma dose rate. **Radiat Prot Dosimetry**. 2005.

GODOY, J. M.; MOREIRA, I.; WANDERLEY, C.; SIMÕES FILHO, F. F.; MOZETO, A. A. An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 75 (1–4), p. 111–115. 1998.

GODOY, L. C.; BITTENCOURT, A. V. L.; SANTOS, L. J. C.; FERREIRA, F. J. F. Distribuição de ^{40}K , ^{238}U e ^{232}Th e avaliação da dose anual de radiação na região do Granito Serra do Carambeí – PR. **Revista Brasileira de Geologia**, v. 29, n. 2, São Paulo, 2011.

HONORATO, E. V. **Sedimentos da lagoa olho d'água: geocronologia e acumulação de metais-traços**. Tese de doutorado, Departamento de Energia Nuclear. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

IYENGAR, M. A. R. The natural distribution of radium. In: The Environmental Behavior of Radium. v. 1. **Technical Reports Series** nº 310, p. 59, 1990.

JAWOROWSKI, Z. The natural distribution of radium. The environmental behavior of radium. v. 1. **Technical Reports Series** n. 310. IAEA. p.129, 1990.

JESUS, S. C. **Levantamento dos níveis de radioatividade natural em águas do alto Vale do Ribeira à planície costeira do litoral sul do Estado de São Paulo**. Dissertação, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2010.

JIA, G. & TORRI, G. Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in soil or rock samples containing refractory matrices. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 65, p. 1–8, 2007.

JIA, G.; TORRI, G.; MAGRO, L. Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross α and β . **Journal of Environmental Radioactivity**, V. 100, p. 941, 2009.

JIA, G.; JIA, J. Determination of radium isotopes in environmental samples by, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: are view of analytical methodology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 106, p. 98-119, 2012.

JÚNIOR, J. A. S. **Avaliação radiométrica do U-238, Ra-226, Th-232 e K-40 em uma área anômala do agreste de Pernambuco**. Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Energia Nuclear, Tese de Doutorado, p. 29-30, Recife, 2009.

JÚNIOR, J. A. S., AMARAL, R. S., SILVA, C. M., MENEZES, R. S. C., BEZERRA, J. D. Estudo comparativo entre os detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo. **Scientia Plena**, v. 5, nº 4, 2009.

KANNAN, V., RAJAN, M. P., IYENGAR, M. A. R.; RAMESH, R. Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in soil and beach sand samples of Kalpakkam (Índia) using hyper pure germanium (HPGe) gamma ray spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 57, p. 109-119, 2002..

KOENING, M. L.; ESKINAZI-LEÇA, E.; NEUMANN-LEITÃO, S. MACÊDO, S. J. **Impactos da construção do Porto de Suape sobre a comunidade fitoplanctônica no estuário do rio Ipojuca (Pernambuco – Brasil)** – Departamento de oceanografia na Universidade Federal de Pernambuco e Departamento de Biologia da Universidade Federal Rural de Pernambuco. Act Bot. Bras. 407- 420, Recife, 2002.

KOHLER, M.; PREUBE, W.; GLEISBERG, B.; SCHAFER, I.; HEINRICH, T.; KNOBUS, B. Comparison of methods for the analysis of ^{226}Ra in water samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 56, p. 387-392. 2002.

LABRECQUE, J. J.; CORDOVES, P. R.; CORDOVES, M. A.; PEREZ, K.; PALACIOS, D.; ALFONSO, J. A. Distribution of ^{137}Cs , ^{40}K , ^{232}Th and ^{238}U in coastal marine sediments of Margarita Inland, Venezuela. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, p. 669 – 674, 2010.

LAURIA, D. C.; MARTINS, N. S. F.; ZENARO, R. Monitoração Ambiental. Rio de Janeiro: IRD - Instituto de Radioproteção e Dosimetria, out. p. 87, 2003.

LIMA, P.L. **Implementação da dosimetria termoluminescente para controle de qualidade, calibração e planejamento num serviço de radioterapia**. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.

MACHADO, W.; LUIZ-SILVA, W.; SANDERS, C.J.; PATCHINEELAM, S.R. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 1329-1334, 2008

MARKERT, B.; HERPIN, U.; SIEWERS, U.; BERLEKAMP, J.; LIETH, H. The German heavy metal survey by means of mosses. **The Science of the Total Environment**, v. 182, p. 159 – 168, 1996.

MÁRSICO, E. T. **Bioacumulação de ^{210}Po e ^{210}Pb em pescado**. Doutorado em Medicina Veterinária, Departamento de Pós-Graduação em Medicina Veterinária na Universidade Federal Fluminense, Niterói – Rio de Janeiro, p. 100, 2005.

MARQUES, L. M. C. **Estudo comparativo de detectors de HPGe, NaI (Tl), CdZnTe para aplicações em segurança e para resposta a ameaças nucleares e radiológicas**. Universidade de Lisboa, Departamento de Física, Dissertação de Mestrado, p. 88-89, Lisboa, 2011.

MAZZILLI, B. P.; MÁDUAR, M. F.; CAMPOS, M. P. **Radioatividade no meio ambiente e avaliação de impacto radiológico ambiental**. Programa de Tecnologia Nuclear: IPEN, 2011.

MELO, N. M. P. **Avaliação da dose interna devida ao ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb nos suprimentos de água para abastecimento público da região Metropolitana do Recife**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Nuclear), Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p 121, Recife, 2008.

MILLS, W. A. **Estimates of human cancer risks associated with internally deposited radionuclides**. In: RAABE, O.G. Internal Radiation Dosimetry. Madison, Wisconsin: Medical Physics Publishing, p. 609-631, 1994.

MINGOTE, R. M. Desenvolvimento de Metodologia para Determinação de ^{210}Pb em água. Usando o Efeito Cerenkov. Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte. Disponível em: <http://biblioteca.cdtm.br/cdtm/> Acesso em: 09.03.16, 2006.

MISHRA, U. C. Environmental radioactivity research - expectations in the new millennium. **Journal of Environmental Radioactivity**. v.57, p. 1-5. 2001

MONTEIRO, F. F. **Histórico de Acumulação de Metais-Traço em Sedimentos Estuarinos do Rio Iguaçu e da Região da Área de Proteção Ambiental de Guapimirim, Baía de Guanabara**. Dissertação em Geociências da Universidade Federal Fluminense. Niterói, Rio de Janeiro, 2008.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas Fibras de Coco**. Dissertação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, São Paulo, 2009.

MORAIS, E. N. L. **Dose de radiação ambiental em área habitada na região urano-fosfática de Pernambuco**. . Dissertação Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

MOSQUERA, B. N. P. **Distribuição ^{137}Cs em árvores frutíferas tropicais**. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física. Niterói, 2004.

NASCIMENTO, M.; LOUREIRO, F. E. L. **Fertilizantes e Sustentabilidade: O Potássio na Agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas**. Centro de Tecnologia Mineral – Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM/MCT), Rio de Janeiro, 2004.

NNDC, National Nuclear Data Center, 2010. **Brookhaven National Laboratory**, base em ENSDF, Nuclear Wallet cards (1996 – 2003). Disponível em: <http://www.nndc.jbl.gov>. Acesso em :10 de Dezembro de 2015.

OGURA, N. S.; SARKIS, J. E. S.; ROSA, D. S.; ULRICH, J. C. **Determinação de Boro em U_3O_8** . Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP. p. 2, 2009.

OLIVEIRA, T. C. **Estabelecimento de Metodologias para Determinação de ^{222}Rn por Espectrometria de Cintilação em Líquido para Aplicação em Estudos de Reservatórios de Petróleo**. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CNEN, Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, 2008.

PAIVA, C. T. **Estudo da mobilidade e dispersão de ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{222}Rn e metais pesados no sistema solo- rocha do depósito de U- ETR de São José de Espinharas (PB)**. Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

PAPACHRISTODOULOU, C. A.; ASSIMAKOPOULOS, P. A.; PATRONIS, N. E.; IOANNIDES, K. G. Use of HPGe-ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soils. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 64, p. 195-203, 2003.

PAPP, Z.; DEZSO, Z.; DARÓCZY, S. Measurement of the radioactivity of ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{137}Cs e ^{40}K in soil using direct Ge(Li) X-ray spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 222, n. 1-2, p.171-176, 1997.

RAMOLA, R. C.; CHOUBEY, V. M.; PRASAD, G.; GUSAIN, G. S.; TOSHEVA, Z.; KIES, A. **Radionuclide analysis in the soil of Kumaun Himalaya, India, using gamma Ray spectrometry**. Department of Physics Laboratoire Physique des Radiations, Current Science, v. 100, India, 2011.

RAMOS, G. F.; **Determinação de isótopos de urânio, tório e polônio em perfis de sedimento da baixada Santista, São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações), p. 40, 2010.

RIBEIRO, V. B.; MANTOVANI, M. S. M.; LOURO, V. H. A. **Aerogamaespectrometria e suas aplicações no mapeamento geológico**. Terra e didática. São Paulo, 2013.

RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C. & HILLAIRES-MARCEL, C. ^{210}Pb -derived ages for the reconstruction of terrestrial contaminant history into the Mexican Pacific coast: Potential and limitations. **Marine Pollution Bulletin**, v. 59, p. 134-145, 2009.

RUSSO, A. C. **Avaliação da biodisponibilidade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes nos fertilizantes fosfatados e no fosfogesso de procedência nacional**. Dissertação, São Paulo, 2013.

SAITO, R. T.; CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRRA, R. C. L.; TESSLER, M. G. **Determinação de ^{210}Pb e ^{226}Ra por Espectrometria Gama em Sedimentos Marinho do Litoral Sul de São Paulo**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, São Paulo, 1999.

SALMON, P. L.; BONDARENKO, O. A.; HENSHAW, D. L. A semi-empirical model for prediction of organ distribution and radiation doses from long term exposure to ^{210}Pb and ^{210}Po . **Radiation Protection Dosimetry**. v. 82, p. 175-192, 1999.

SANDERS, C.J.; SANTOS, I.R.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1085-1089, 2006.

SANDERS, L.M.; SANDERS, C.; LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHINEELAM, S.R. Anthropogenic source assessment of ^{226}Ra and ^{210}Pb in a sediment core from the Cubatão River estuary (SE Brazil). **Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry**, v. 287, p. 729-732, 2011

SANT'ANA, C. S. **Determinação Sequencial de Contaminantes inorgânicos em formulações minerais e fitoterápicas empregando métodos voltamétricos**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2011.

SANTOS JÚNIOR, J. A.; **Migração de Urânio e Rádio-226 no solo em torno da ocorrência uranífera do município de Pedra – PE**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p.1-37, 2005.

SANTOS JÚNIOR. J. A.; CARDOSO, J. J. R. F.; SILVA, C. M.; SILVEIRA, S.V.; AMARAL, R. S.; Determination of radionuclides in the environment using gamma-spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 269, n. 2, p.451-455, 2006.

SANTOS, E. S. **Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco (AL/SE)**. Doutorado no Instituto de Química na Universidade Federal de Fluminense. Niterói, p. 139, 2007.

SANTOS JÚNIOR. J. A. **Avaliação radiométrica do U-238, Ra-226, Th-232 e K-40 em uma área anômala do Agreste de Pernambuco**. Tese de Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p.20-28, 2009.

SCHEIBEL, V. **Determinação das Doses Efetivas por Ingestão de Farinhas de Cereais através da Espectrometria de Raios Gama**. Tese de Doutorado, Londrina, 2006.

SELVASEKARAPANDIAN, S.; SIVAKUMAR, R.; MANIKANDAN, N. M.; MEENAKSHISUNDARAM, V.; RAGHUNATH, V. M.; GAJENDRAN, V. **Natural radionuclide distribution in soils of Gudalore**, Índia. *Applied Radiation and Isotopes*. V. 52, p. 299-306, 2000.

SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P.; FÁVARO, D. I. T.; **Distribution os radionuclides and elements in Cubatão River sediment**. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 269, n. 3, p. 767 – 771, 2006.

SILVA, L. S. **Avaliação da radioatividade natural em águas potáveis, de superfície e subterrâneas da região de Caetité, BA**. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2011.

SOUZA, N. G. A. **Estudo Geoquímico e Geocronológico dos sedimentos de fundo do sistema estuarino GOIANA- MEGAO, PERNAMBUCO**. Dissertação de Mestrado em Geociências, Departamento de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013. .

TOMÉ, F. V.; RODRIGUEZ, P. B.; LOZANO, J. C. Distribution and mobilization of U, Th and ²²⁶Ra in the plant-soil compartments of a mineralizid uranium area in south-west Spain. **Environmental Radioactivity**. v. 59, p. 41-60, 2002.

TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. Selo Editorial: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. p. 464-465, Rio de Janeiro, 2005.

TZORTZIS, M.; TSERTOS, H.; CHRISTODES, S.; CHRISTODOULIDES, G. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic geological rocks. **Radiation Measurements**, v. 37, p. 22 –229, 2003.

UMISED, N. K. **Dose de radiação ionizante decorrente do uso de fertilizantes agrícolas**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 2007.

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. **Resinas de troca iônica**, 2005. Disponível em:

<http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/experimental2/q_ger_exp_2sem_3.html>. Acesso em: 13 de dezembro de 2012 às 14: 54: 34 hs,

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee of the Effects of Atomic Radiation. **Sources Effects and Risks of Ionizing Radiation, Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly**. United Nations, New York, 2000.

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, **Sources and Effects of Ionizing Radiation, Report to the General Assembly With Scientific Annexes**, v. 1, New York, 2008.

VASCONCELOS, W. E.; LIRA, C. A. B. O.; TEIXEIRA, M. G. Utilização de um mapa baseado em lógica Fuzzy para avaliação da exposição à radiação dos habitantes da região fosfática de Pernambuco. **III Simpósio Brasileiro de Ciências Geodésias e Tecnologias da Geoinformação**. Pernambuco, Recife, p.7, 2010.

YAMAMOTO, M.; ABE, T.; KUWABARA, J.; KOMURA, K.; UENO, K.; TAKIZAWA, Y. Polonium-210 and Lead-210 in marine organisms: intake level for Japanese. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 178, n. 1, p. 81-90, 1994.

YUK, J. H. AOKI, S. I. Effect of Wind and Rainfall on Water Exchange in a Stratified Estuary. **Estuaries and Coasts**, v. 32, p. 88-99, 2009.

WALLING, D. E.; COLLINS, A. L.; H. M. SICHINGABULA, H. M. **Using unsupported lead-210 measurements to investigate soil erosion and sediment delivery in a small Zambian catchment**. *Geomorphology* 52, 193 – 213, 2003.

WEINSTEIN, M. GERMAN, U.; DUBINSKY. S., ALFASSI, Z.B. On the determination of the post-irradiation time from the glow curve of TLD-100. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 106, n.2, p.121-130, 2003.

APÊNDICE

Figuras referentes às análises estatísticas:

Figura 19 - Média das concentrações do ^{238}U (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de solo, obtidas através do método da espectrometria gama.

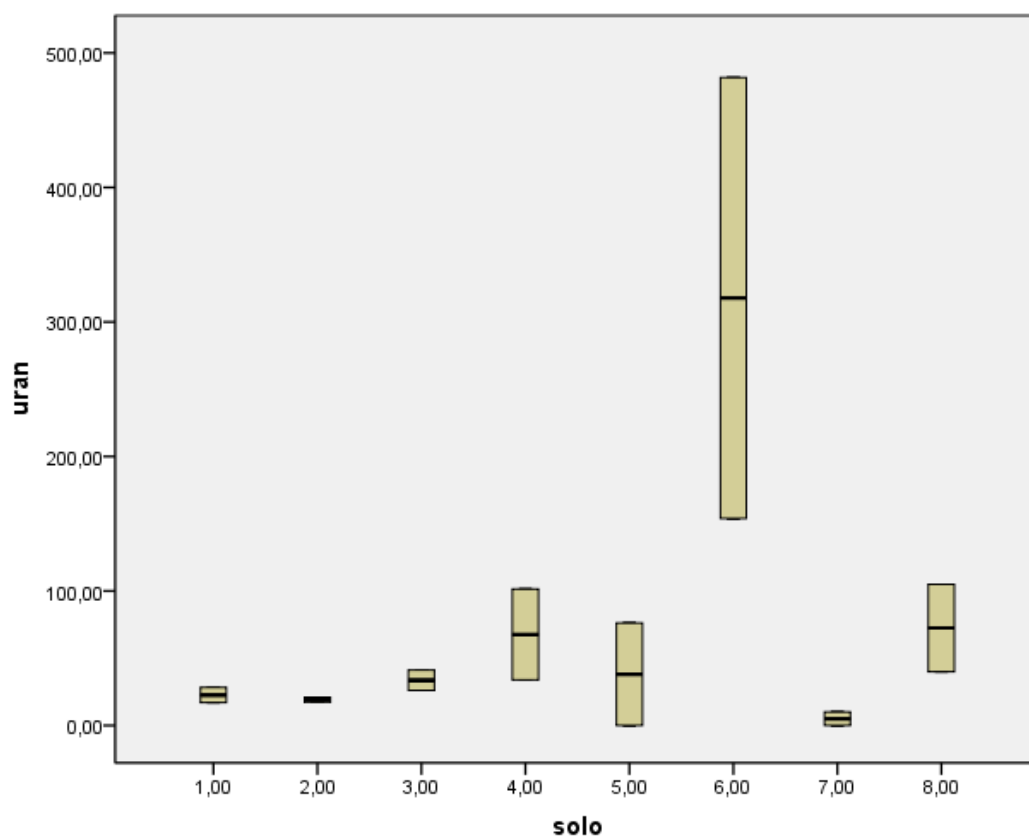


Figura 20 - Média das concentrações do ^{226}Ra (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de solo, obtidas através do método da espectrometria gama.

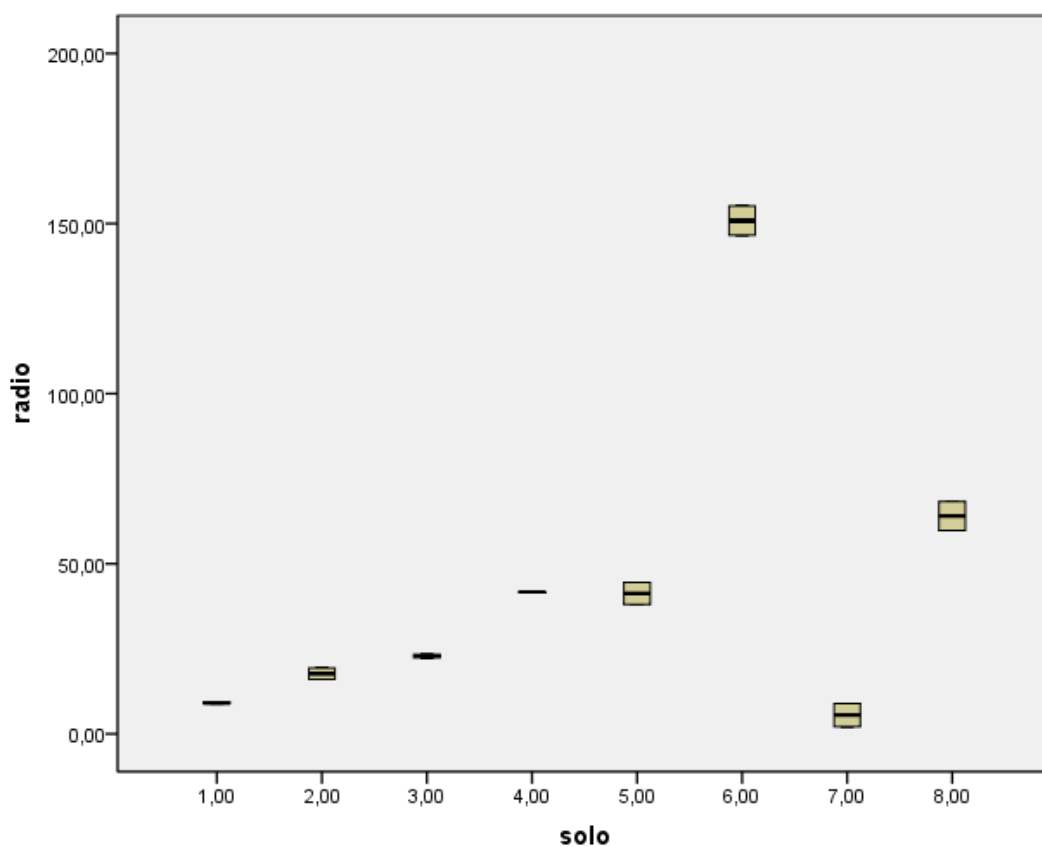


Figura 21 - Média das concentrações do ^{232}Th (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de solo, obtidas através do método da espectrometria gama.

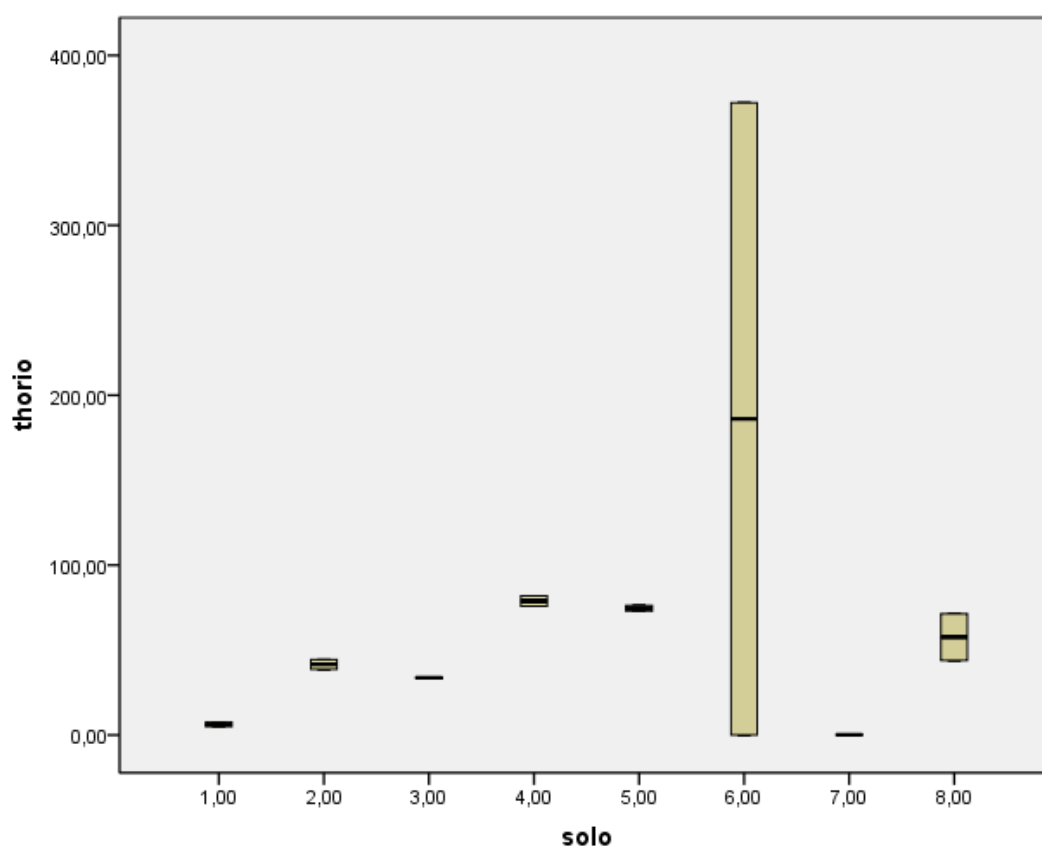


Figura 22 - Média das concentrações do ^{40}K (Bq. kg^{-1}) em função das amostras de solo, obtidas através do método da espectrometria gama.

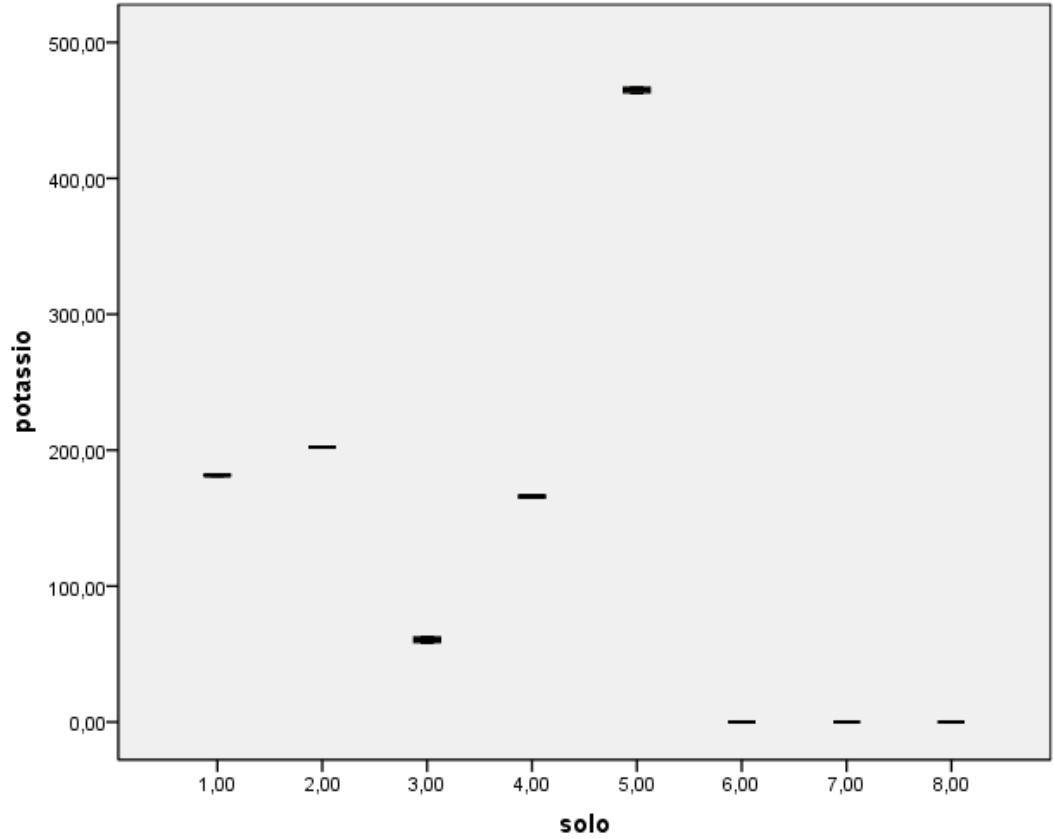


Figura 23 - Média das concentrações do ^{210}Pb (Bq. kg^{-1}) em função das amostras de solo, obtidas através do método da troca iônica.

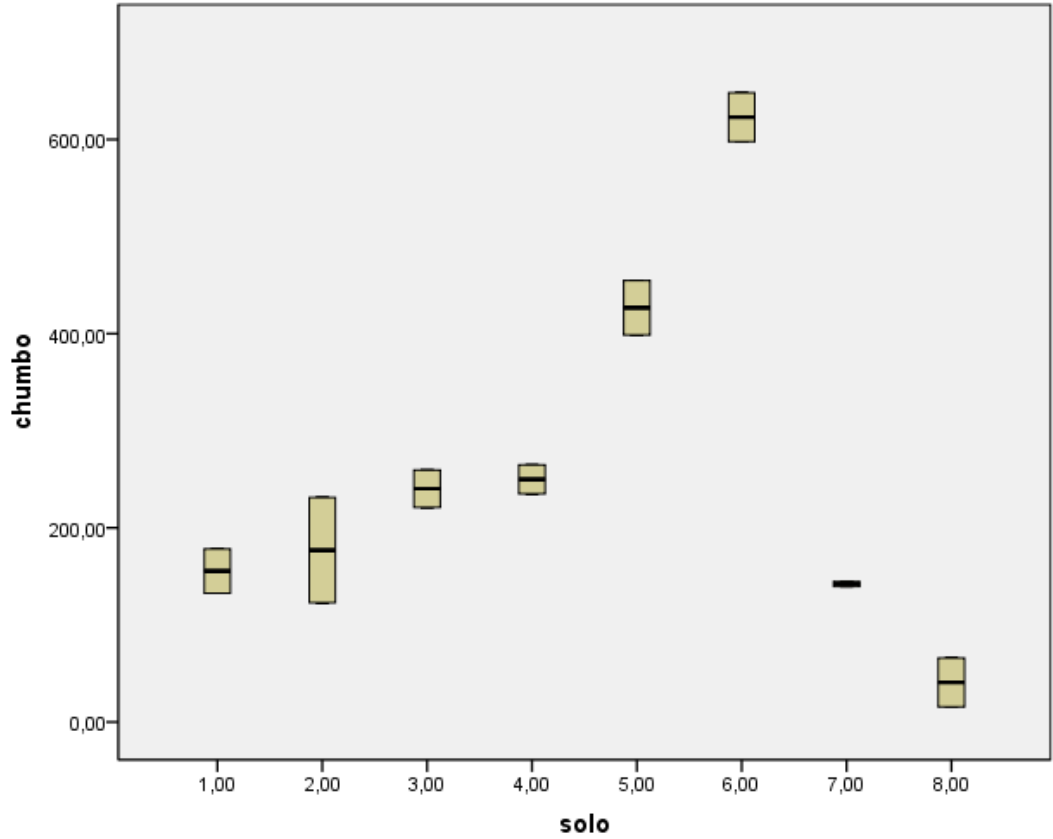


Figura 24 - Média das concentrações do ^{238}U (Bq. kg $^{-1}$) em função das amostras de sedimento, obtidas através do método da espectrometria gama.

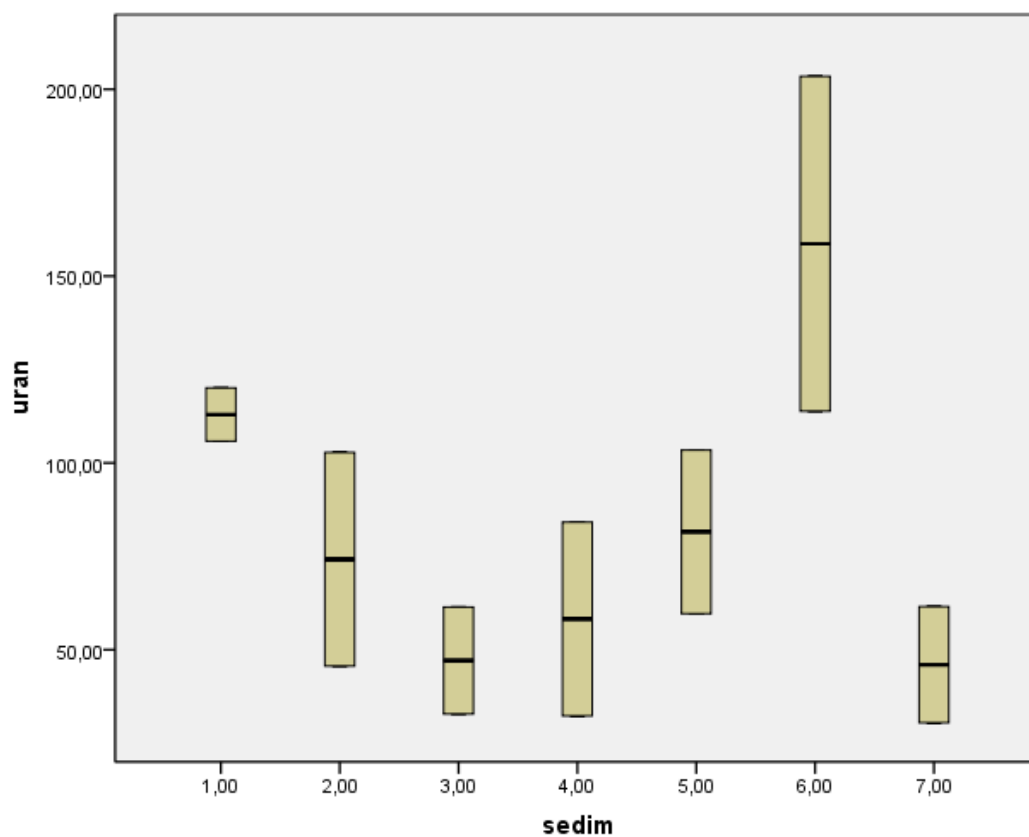


Figura 25 - Média das concentrações do ^{226}Ra (Bq. kg $^{-1}$) em função das amostras de sedimento, obtidas através do método da espectrometria gama.

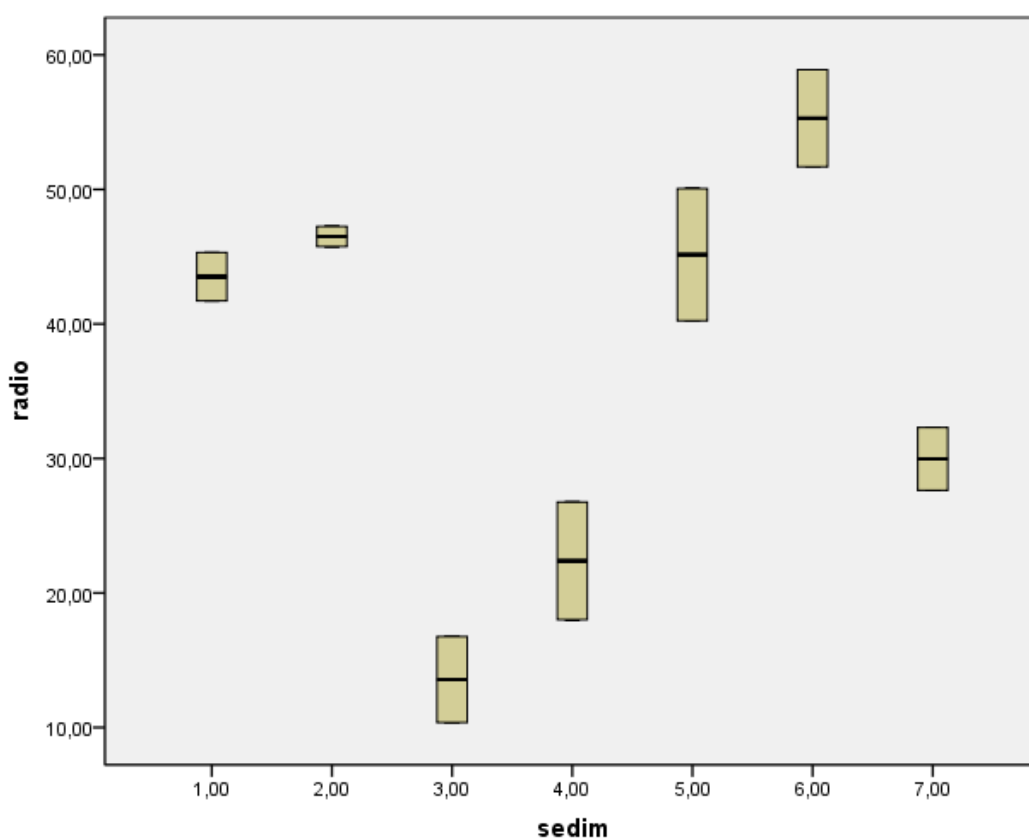


Figura 26 - Média das concentrações do ^{232}Th (Bq. kg^{-1}) em função das amostras de sedimento, obtidas através do método da espectrometria gama.

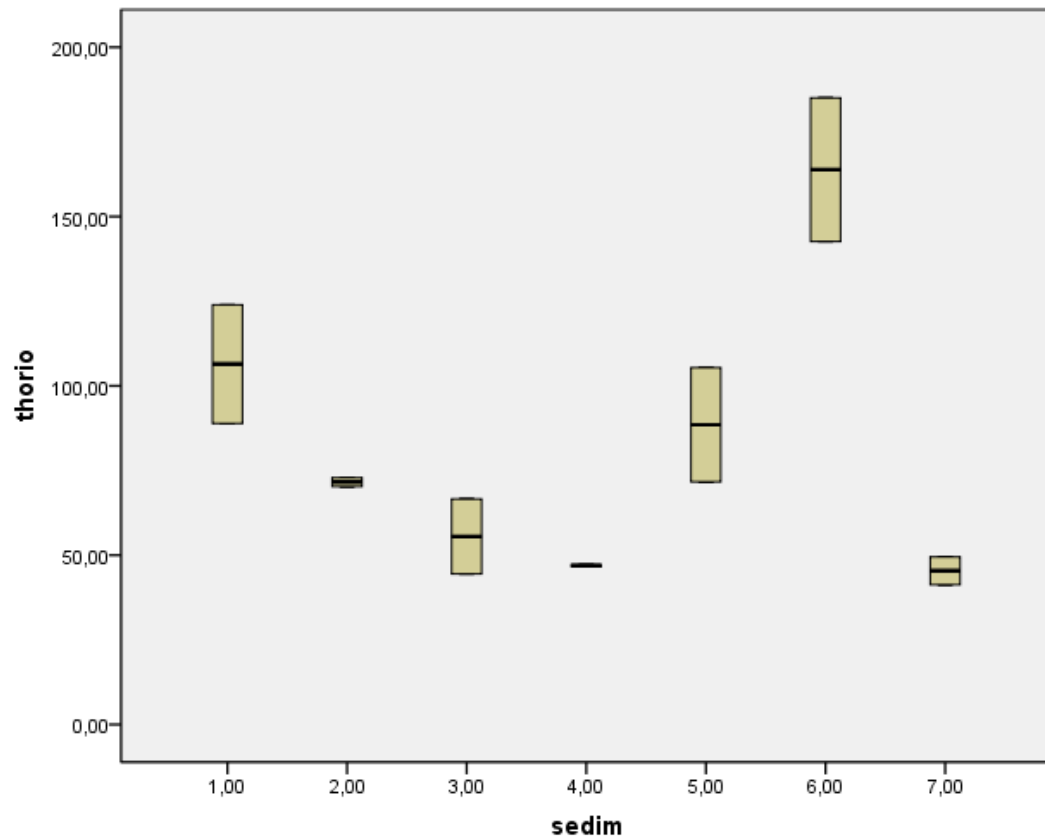


Figura 27 - Média das concentrações do ^{40}K (Bq. kg^{-1}) em função das amostras de sedimento, obtidas através do método da espectrometria gama.

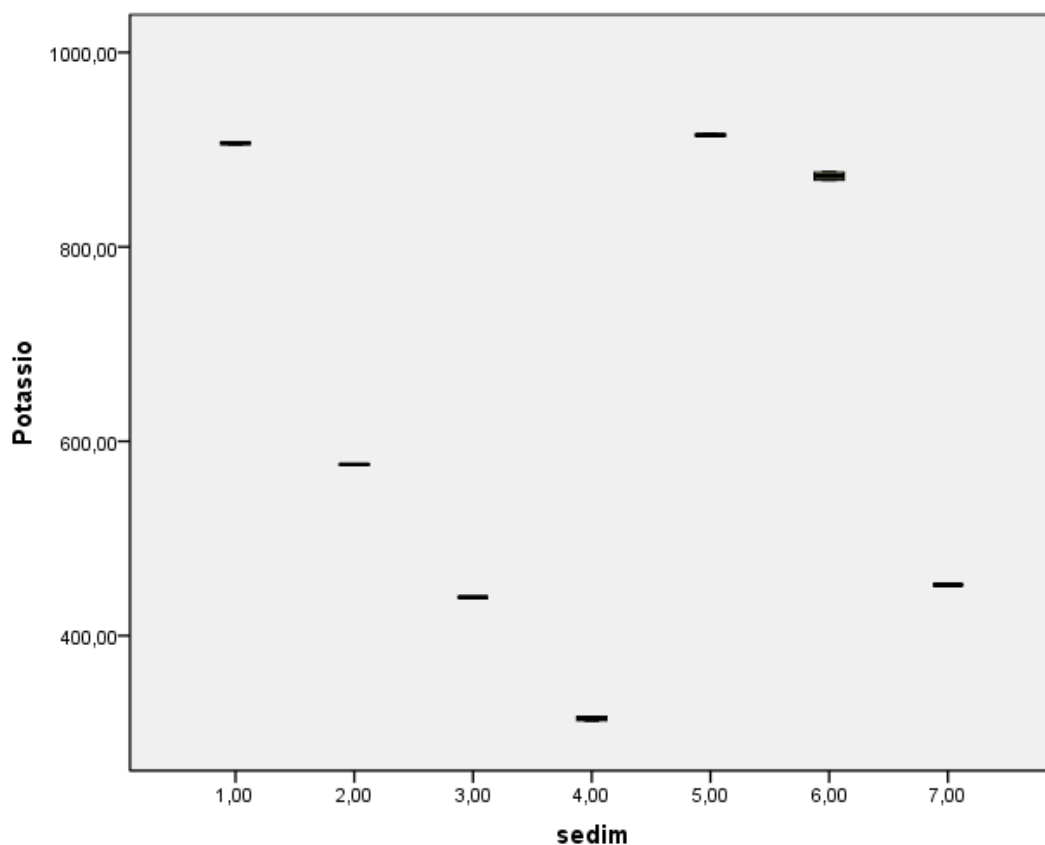


Figura 28 - Média das concentrações do ^{210}Pb (Bq. kg $^{-1}$) em função das amostras de sedimento, obtidas através do método da troca iônica.

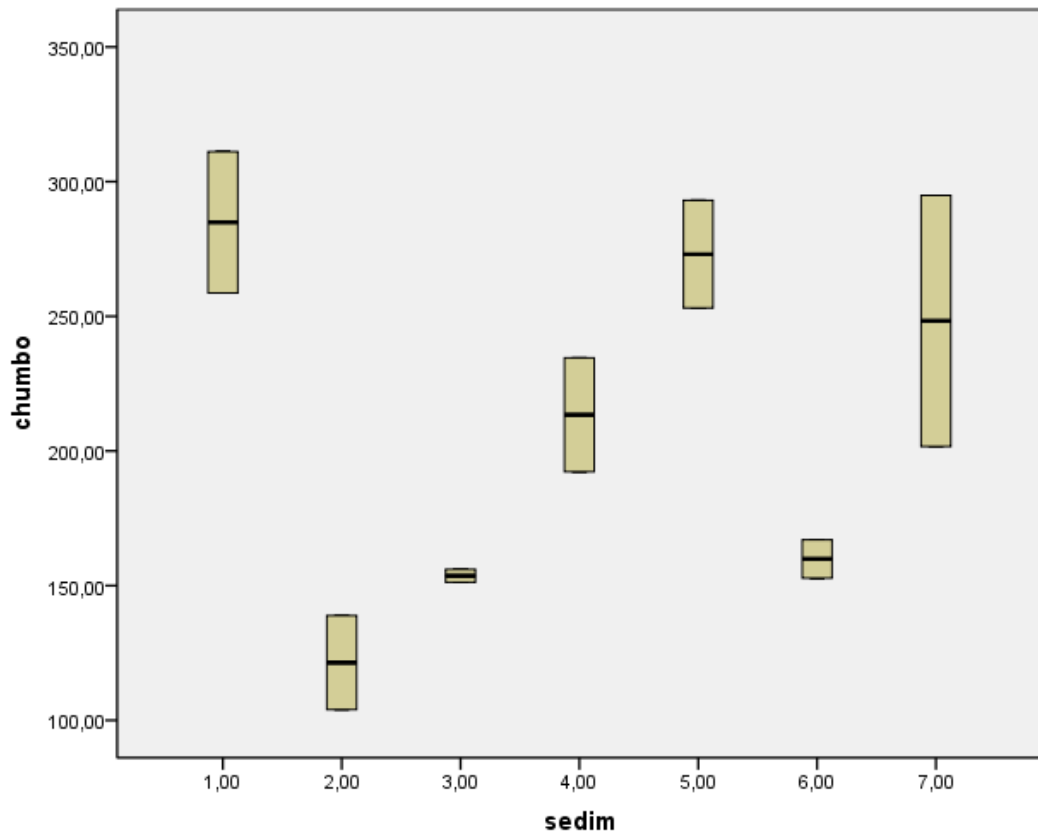


Figura 29 - Média das concentrações do ^{238}U (Bq. kg $^{-1}$) em função das amostras de folha de mangue, obtidas através do método da espectrometria gama.

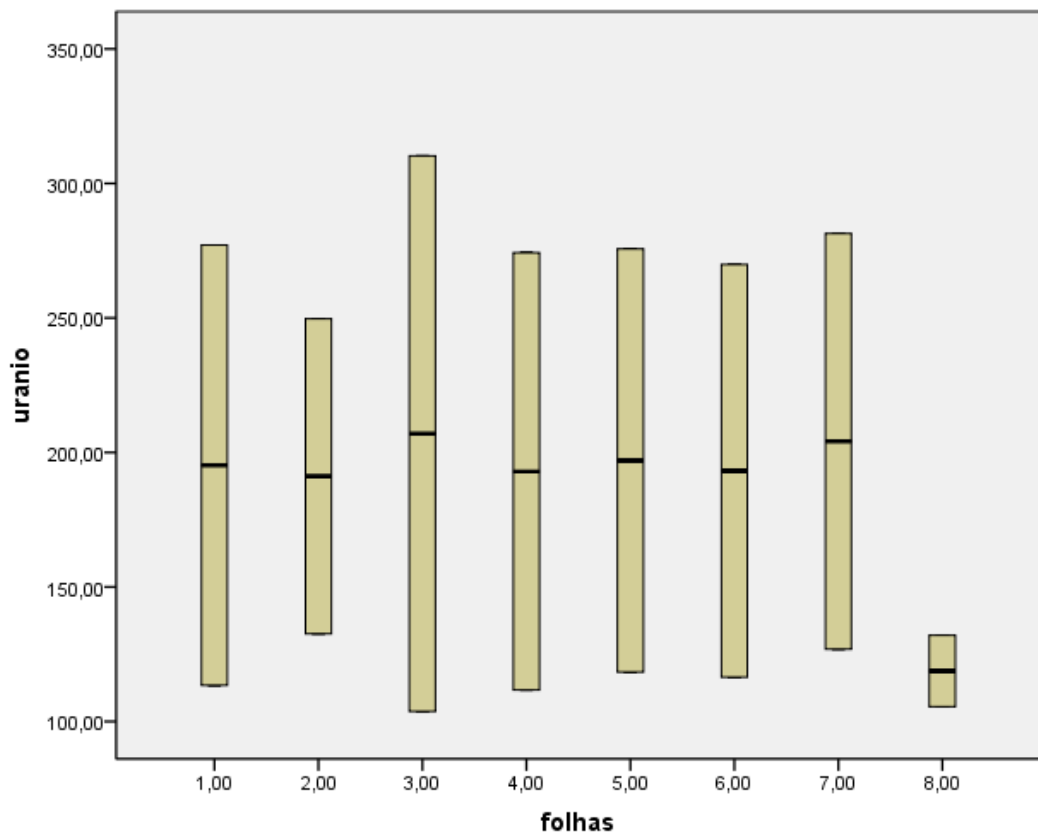


Figura 30 - Média das concentrações do ^{226}Ra (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de folha de mangue, obtidas através do método da espectrometria gama.

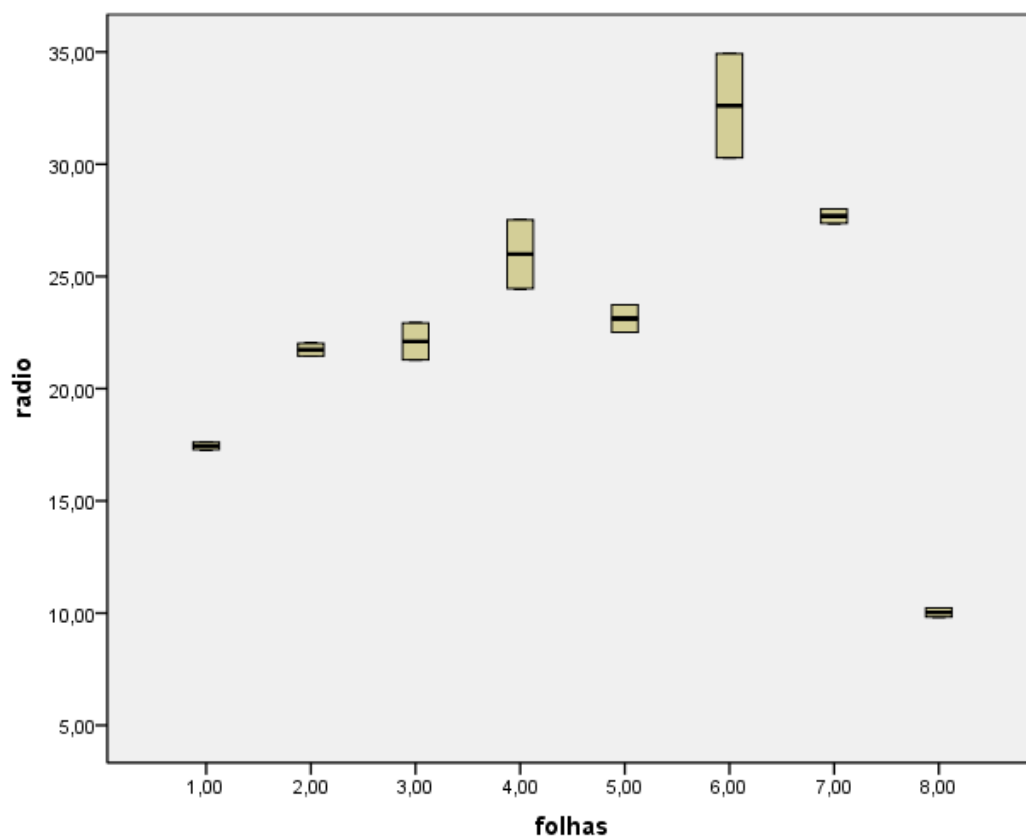


Figura 31 - Média das concentrações do ^{232}Th (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de folha de mangue, obtidas através do método da espectrometria gama.

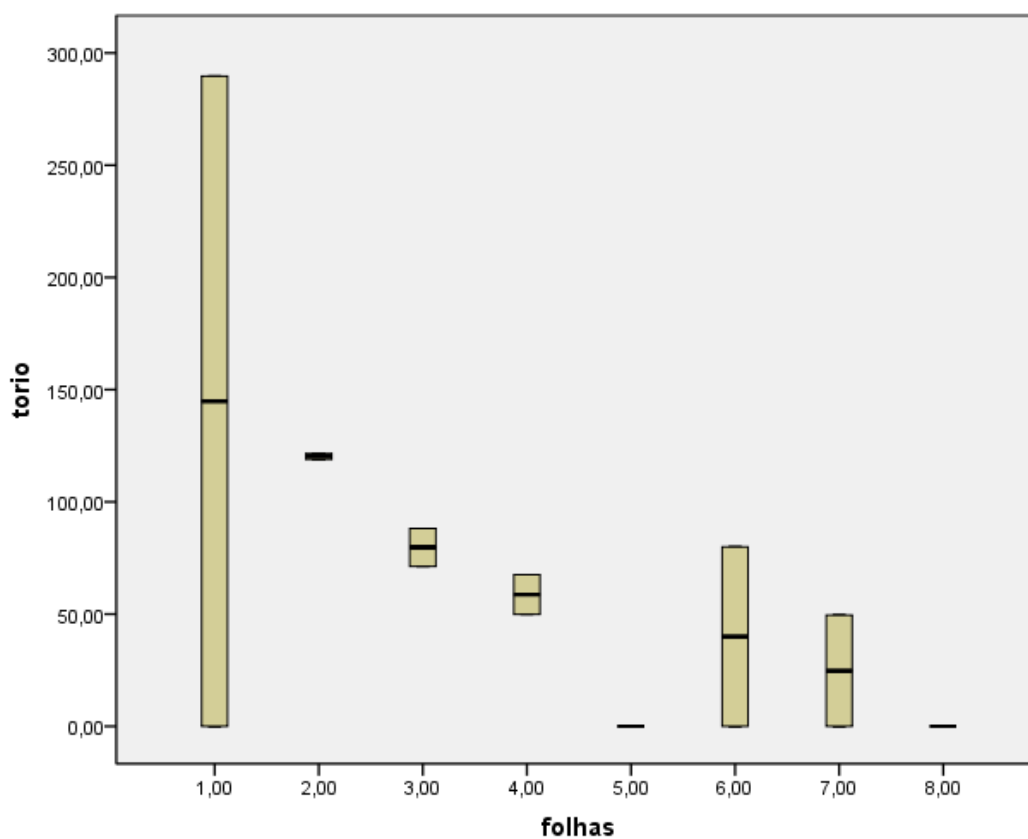


Figura 32 - Média das concentrações do ^{40}K (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de folha de mangue, obtidas através do método da espectrometria gama.

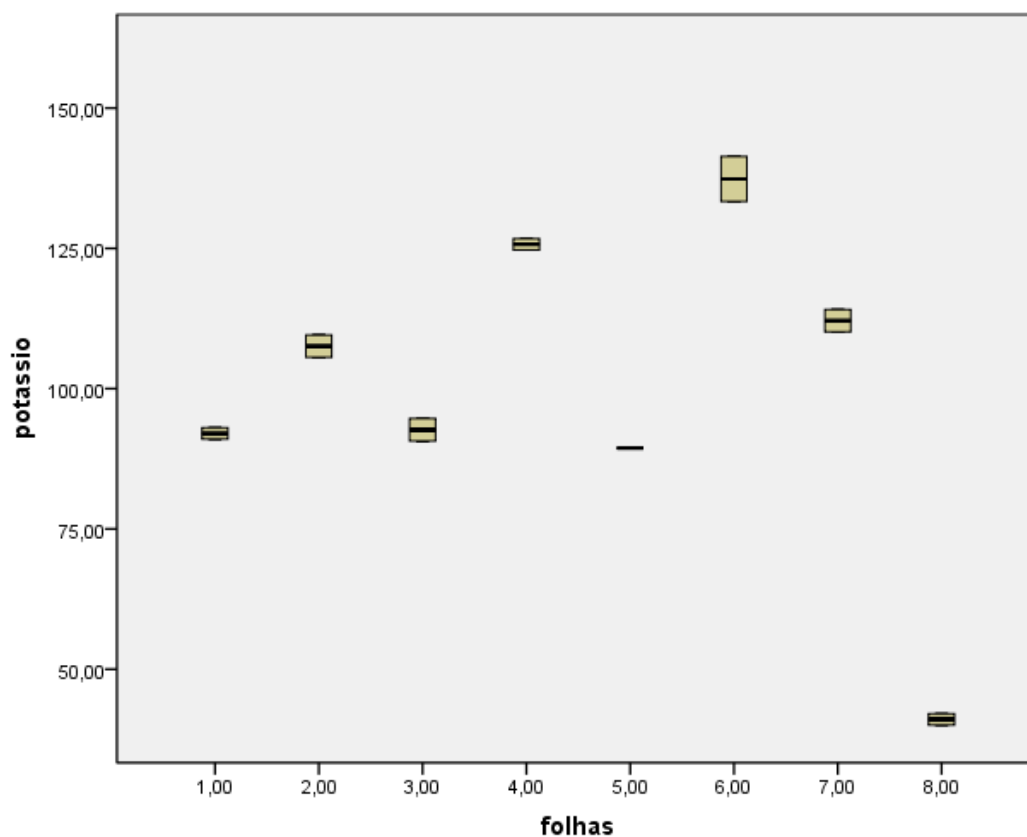


Figura 33 - Média das concentrações do ^{210}Pb (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de folha de mangue, obtidas através do método da espectrometria gama.

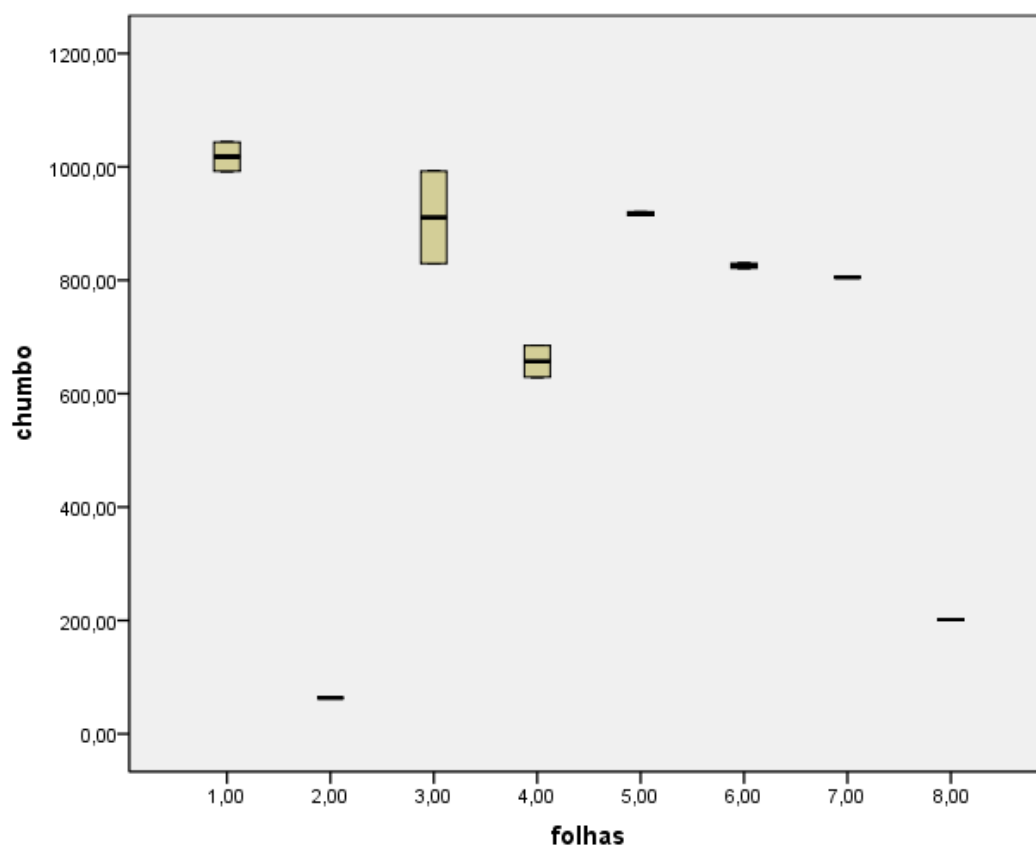


Figura 34 - Média das concentrações do ^{238}U (Bq.kg⁻¹) em função das amostras de peixe, obtidas através do método da espectrometria gama.

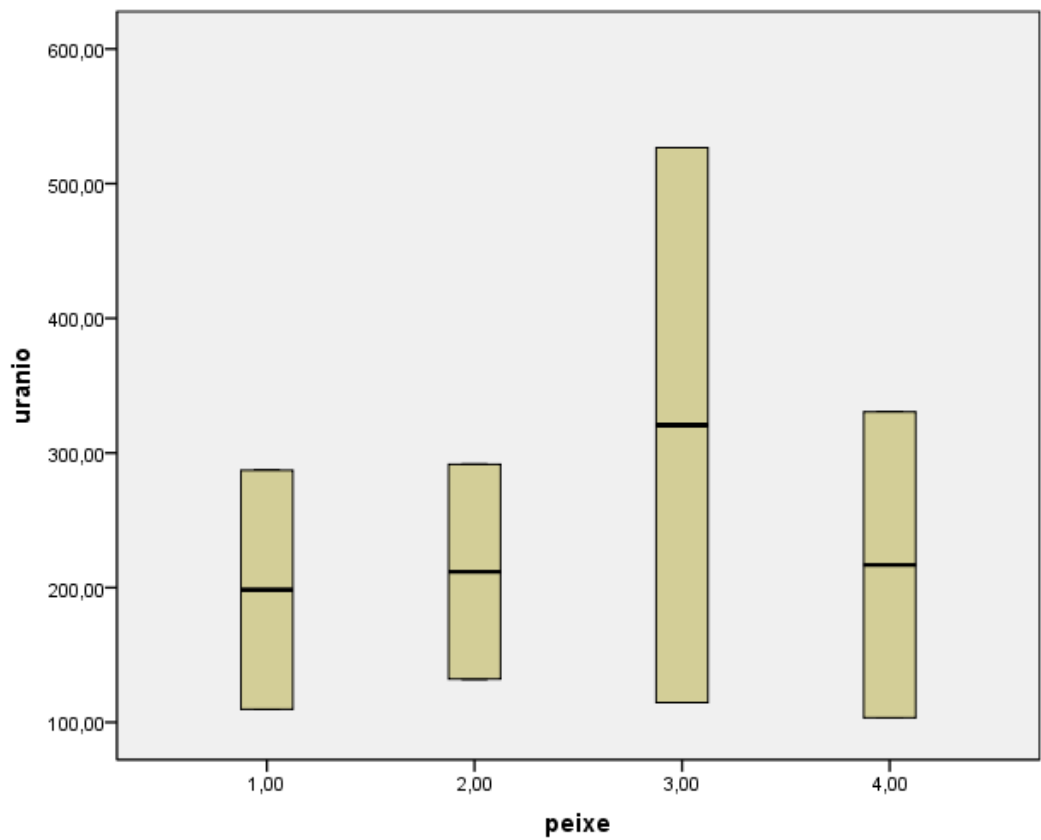


Figura 35 - Média das concentrações do ^{226}Ra (Bq.kg⁻¹) em função das amostras de peixe, obtidas através do método da espectrometria gama.

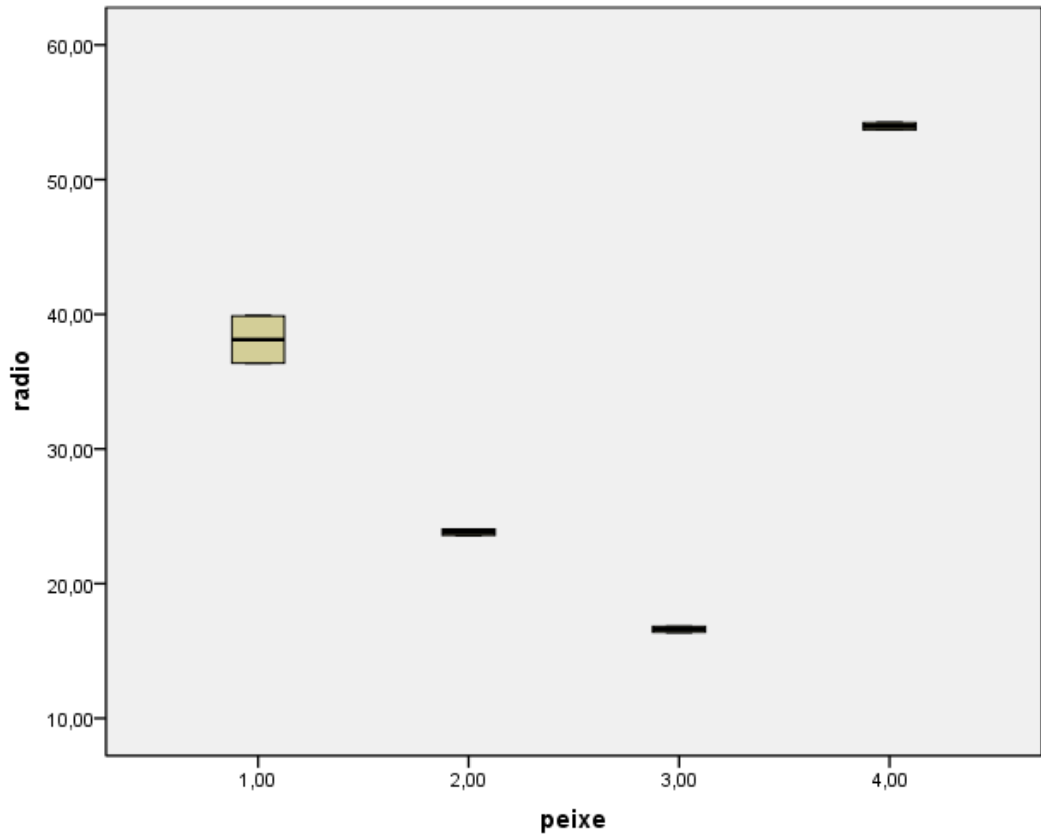


Figura 36 - Média das concentrações do ^{232}Th (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de peixe, obtidas através do método da espectrometria gama

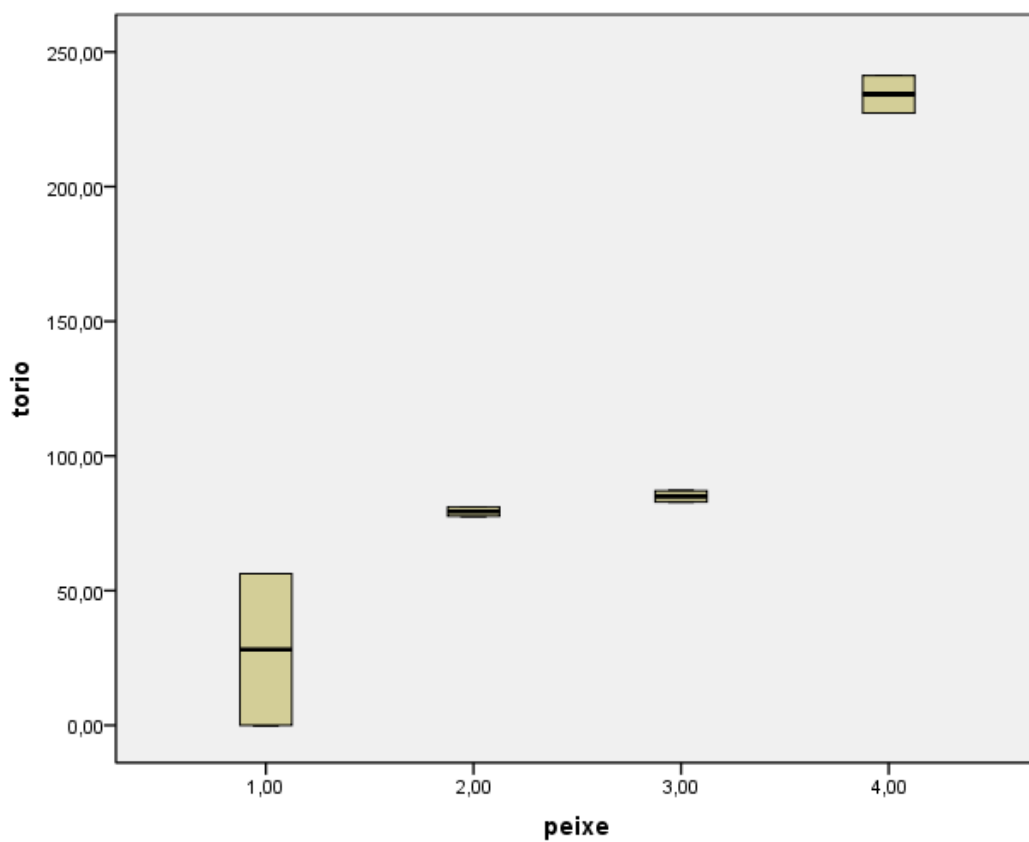


Figura 37 - Média das concentrações do ^{40}K (Bq.kg $^{-1}$) em função das amostras de peixe, obtidas através do método da espectrometria gama.

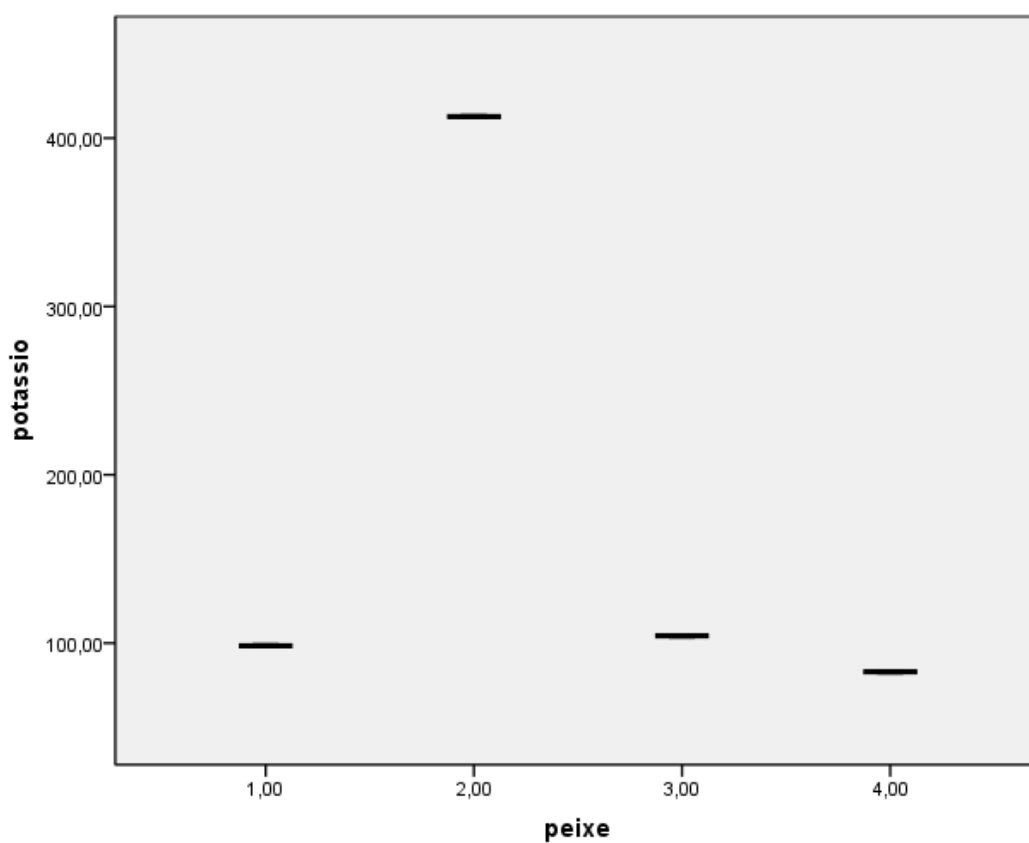


Figura 38 - Média das concentrações do ^{210}Pb (Bq.kg^{-1}) em função das amostras de peixe, obtidas através do método da espectrometria gama.

