

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Fibra de Manganês

A fibra foi preparada utilizando-se uma solução de permanganato de potássio 0,5 mol/L (158,0 g KMnO_4 / 2,0 L H_2O deionizada), sendo a solução aquecida a aproximadamente 70 °C e transferida para um recipiente plástico (bombona).

KMnO_4 oxida locais específicos na molécula acrílica e deposita MnO_2 nestes locais. Isso produz fibra de Mn tendo partículas de tamanho sub-micrométricas de MnO_2 quimicamente ligadas à fibra. O MnO_2 constitui de 8 a 10% em massa da fibra de Mn.

Adicionou-se uma determinada quantidade de fibra acrílica, previamente desfiada, à solução, de forma que esta fibra ficasse literalmente mergulhada na solução. A fibra foi mantida em repouso na solução, por aproximadamente 3 dias em estufa à temperatura de 40 °C até que a coloração apresentada fosse um preto-lustroso.

Após atingir a coloração desejada, a fibra acrílica foi lavada, agora impregnada por MnO_2 – fibra de Mn, em grande quantidade de água deionizada até que a água de lavagem se tornasse límpida. Colocou-se a fibra de Mn em uma bandeja esmaltada e levou-se à estufa a uma temperatura de aproximadamente 40 °C para a sua devida secagem até peso constante. Após a secagem, a fibra foi novamente desfiada e armazenada em quantidades individuais de aproximadamente 40,0 g em potes plásticos devidamente identificados.

As colunas foram, então, preenchidas com as fibras previamente preparadas e dispostas para futura amostragem.

5.2. Padrão de ^{228}Th

Preencheu-se três colunas acrílicas com 40,0 g de fibra de Mn preparada de acordo com o procedimento acima citado.

Pesou-se 175,0 g de NaCl e dilui-se em 5,0 L de H₂O deionizada em um galão de plástico. À solução anterior, foi adicionado aproximadamente 0,5 g de padrão de ²²⁸Th, com atividade de 6,2 Bq m⁻³ e incerteza de 1,5% (K=2), fornecido pelo Departamento de Radionuclídeos do IRD/CNEN.

O galão foi posicionado sobre uma chapa de agitação, contendo um agitador magnético dentro do mesmo.

Foi montado um suporte de ferro com uma garra, de forma que a coluna ficasse estável na posição vertical. Foram feitas as conexões das mangueiras, com enjanelas rápidas, na entrada e saída da coluna, dentro do galão e na bomba peristáltica, mostrado na Figura 8.

Ligou-se a bomba e deixou-se circular H₂O deionizada pela coluna, até que não restasse resíduo de cor escura, proveniente do óxido de manganês na fibra. Recirculou-se, em circuito fechado, a solução contida no galão pela coluna, por aproximadamente 3 horas.

O mesmo procedimento foi repetido para as duas outras colunas, a fim de se obter três padrões no total.

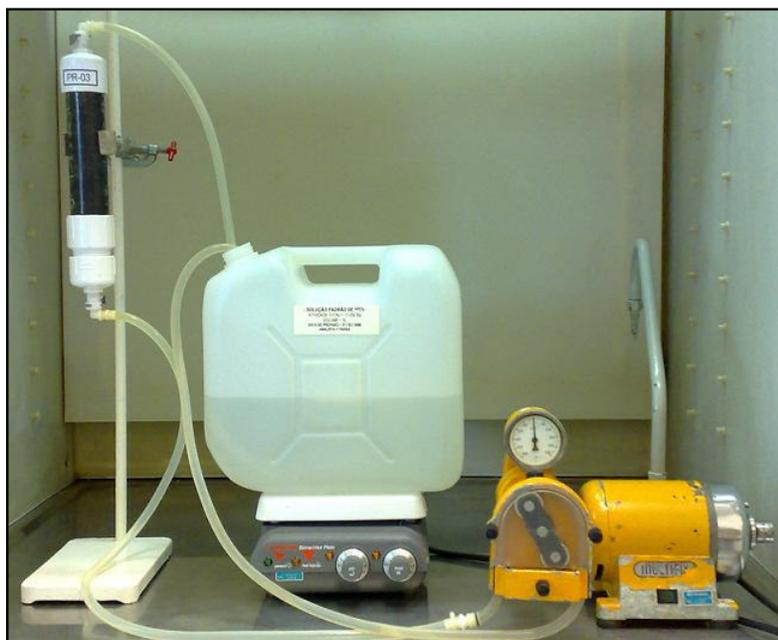


Figura 8: Procedimento adotado para preparo dos padrões de ²²⁸Th.

5.3. Coleta de Amostras

A coleta de amostras tem por finalidade obter uma matriz em condições de confiabilidade para subsidiar uma análise e por conseqüência a interpretação representativa dos resultados. Para tanto, no presente trabalho foram realizadas duas campanhas de amostragem, na Foz do Rio Paraíba do Sul, uma em agosto de 2007, com estação seca e a outra em março de 2008, com estação chuvosa, sendo que em cada uma foram determinados três transectes, sendo cada um composto por oito pontos de amostragem.

Estas amostras foram bombeadas e armazenadas em tambores plásticos, os quais possuíam um volume de 90 L para os três primeiros pontos, levando-se em conta que o rádio está presente em maior concentração em águas próximas à costa e de 200 L para os pontos seguintes, devidamente identificados, e contendo sua localização. Ainda na própria embarcação, as amostras coletadas foram processadas, ou seja, todo o conteúdo dos tambores foi percolado através da coluna com fibra-Mn, de forma a se promover a extração quantitativa do rádio (Moore, 1976), conforme as Figuras 9 e 10. Uma quantidade reduzida de fibra não-impregnada foi aplicada na extremidade de cada coluna como unidade de filtração da água.



Figura 9: Tambores de amostragem de 90 L para os pontos próximos à costa com as colunas conectadas para remoção quantitativa do Ra na própria embarcação.



Figura10: Tambores de amostragem de 200 L para os pontos distantes da costa com as colunas conectadas para remoção quantitativa do Ra na própria embarcação.

Inicialmente foram estabelecidos os pontos de coleta dos transectes de água superficial, a partir do registro cartográfico da Baía de Campos.

Em seguida, traçou-se uma reta arbitrária (linha-base), iniciando dentro do rio e seguindo em direção ao oceano. A priorização dessa proximidade se deve ao fato de o rádio ser desorvido do material particulado na região da foz do rio.

Conhecidos o ponto inicial e final da linha-base, procedeu-se à marcação dos demais pontos de amostragem, todos pertencentes à linha-base, referenciados à orla como segue: cada transecte foi delimitado com 8 pontos, sendo as distâncias entre os pontos diferenciadas entre si.

Os pontos foram marcados inicialmente no mapa e suas coordenadas (latitude e longitude) extrapoladas a partir da escala. Os dados obtidos foram introduzidos no GPS, de forma a que se produzisse um alerta quando da aproximação de cada ponto selecionado no decorrer do processo de amostragem.

Uma vez atingido o ponto, a coleta de água era realizada manualmente. Coletou-se 90 L nos três primeiros pontos, passando para 200 L nos demais. Realizada cada coleta, o tambor era identificado.

O registro da hora de coleta era posteriormente aplicado na tábua de maré, de forma que fosse determinada sua vigência em cada evento.

Ainda em alto mar, foram retiradas alíquotas de 50 mL de cada tambor para posterior determinação da concentração de bário, sílica, além da salinidade.

5.4.

Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Curta (^{224}Ra e ^{223}Ra)

No laboratório, as fibras foram removidas da coluna, lavadas com água deionizada e manualmente comprimidas em papel toalha, de forma que a massa unitária individual para contagem de coincidência em retardo se situasse próxima a 80 g, indicativa de 100% de umidade, já que a massa inicial de fibra-Mn em cada coluna era de 40 g.

Cada célula de cintilação foi purgada com gás hélio por aproximadamente 2 minutos e com uma vazão de 6 L min^{-1} , e imediatamente as colunas conectadas aos sistemas, para a determinação do isótopo de ^{224}Ra , conforme o mostrado na Figura 11. Deu-se início às contagens e substituiu-se as colunas até que todas as amostras tivessem sido contadas. Anteriormente à cada coleta, *backgrounds* foram contados no sistema, para posterior ajuste de cálculo.

Uma semana após a amostragem, as amostras foram recontadas no sistema para a determinação do isótopo de ^{223}Ra , devido ao seu tempo de meia-vida ser de 11,4 dias.

No estágio analítico seguinte, as amostras de fibra de manganês foram estocadas por 4-5 semanas, de forma a permitir o equilíbrio do ^{224}Ra inicial em excesso com o ^{228}Th adsorvido pela própria fibra. Em seguida, as amostras foram medidas novamente para que fosse determinada a atividade de ^{228}Th , propiciando subsídios para as necessárias correções dos resultados referentes ao ^{224}Ra suportado.

O sistema RaDeCC (Contagem de Coincidência em Retardo), adaptado por Moore e Arnold para contagem dos isótopos de ^{223}Ra e ^{224}Ra , é comercializado pela Scientific Instruments.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Ambientais do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).

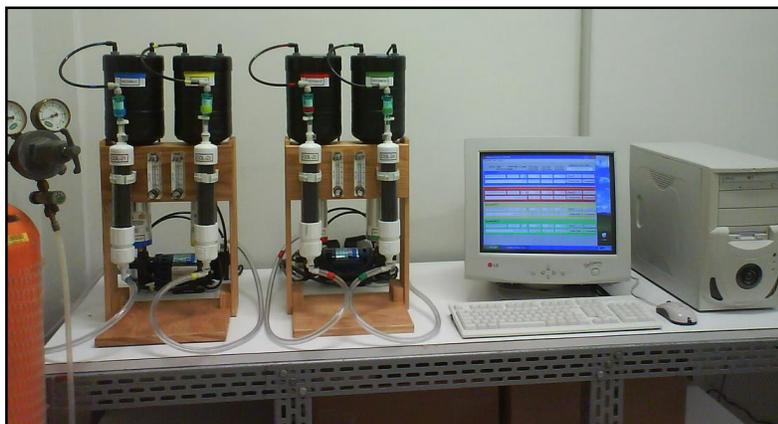


Figura11: Sistema RaDeCC montado no laboratório de radiometria do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).

5.5.

Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Longa (^{228}Ra e ^{226}Ra)

Após as determinações dos isótopos de meia-vida curta (^{224}Ra e ^{223}Ra), as fibras de manganês foram lixiviadas para que fossem quantitativamente removidos os isótopos de rádio de meia-vida longa.

Aqueceu-se 100,0 mL HCl concentrado em um becher de 2,0 L e adicionou-se aos poucos fibra-Mn desfiada ao becher, homogeneizando com bastão de vidro de forma que a fibra estivesse totalmente imersa no ácido.

Ao clarear, a fibra foi lavada com água deionizada e transferida para outro becher de 2,0 L contendo água deionizada e 3,0 g cloreto de hidroxilamina aquecido. O efluente obtido na etapa anterior foi filtrado em papel de filtro Whatman 40 para becher de 2,0 L para a eliminação das fibras permanentes após a lixiviação da mesma.

À solução coletada anteriormente, adicionou-se 1,0 mL do carreador de bário ($20,0 \text{ mg mL}^{-1}$) e 1,0 mL do carreador de chumbo ($100,0 \text{ mg mL}^{-1}$). Aqueceu-se a solução até a ebulição, e adicionou-se 50,0 mL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 M, com agitação vigorosa, deixando decantar o precipitado em repouso durante a noite.

O sobrenadante foi drenado, e o precipitado transferido para um tubo de centrífuga de 100,0 mL, com auxílio de água deionizada. Centrifugou-se a 3.000 rpm por 5 minutos, sendo o sobrenadante descartado. O precipitado foi lavado com 20,0 mL de água deionizada, centrifugado por mais 5 minutos, sendo o sobrenadante novamente descartado.

Dissolveu-se o precipitado com 2,0 g de EDTA, 5,0 mL de NH_4OH concentrado e 25,0 mL de água deionizada, aquecendo em banho-maria. Em seguida, filtrou-se a solução em papel de filtro Whatman 44 para becher de 250,0 mL lavando o filtro com água deionizada.

Aqueceu-se a solução filtrada e adicionou-se 5,0 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 M, ajustando o pH para 4,5-5,0 com ácido acético glacial concentrado, e utilizando vermelho de metila como indicador. Anotou-se o dia e a hora da precipitação, e deixou-se em repouso durante a noite.

No dia seguinte, filtrou-se o precipitado contendo o rádio em papel de filtro Whatman 44 faixa branca, com 2,8 cm de diâmetro e previamente pesado, lavando-o com água deionizada e etanol 80%. A secagem do precipitado foi realizada em estufa a 80 °C até peso constante e, em seguida, a massa foi obtida para determinação do rendimento químico ($20,0 \text{ mg mL}^{-1} \text{ Ba} = 34 \text{ mg BaSO}_4$).

Preparou-se o precipitado para ser contado após 21 dias, transferindo o papel de filtro contendo o precipitado para uma plaqueta de aço inox e fixando com um anel de PVC (Godoy et al., 1994).

A contagem alfa do ^{226}Ra foi realizada em espectrômetro de contagem alfa e beta totais (Berthold, modelo LB 770), após cerca de 21 dias, tempo necessário para que o equilíbrio do Ra-Rn fosse atingido, bem como para o ^{224}Ra e o ^{223}Ra decaírem.

O ^{228}Ra foi determinado pela contagem beta do mesmo precipitado, cobrindo o sistema com um papel de filtro de igual diâmetro, para blindar as partículas alfa do ^{226}Ra e contar as partículas beta do radioelemento de interesse. Esta etapa teve lugar no Laboratório de Radioquímica do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).

Terminadas as etapas, disponibilizou-se uma série de dados obtidos experimentalmente e relativos às magnitudes das concentrações presentes de rádio.

5.6. Determinação da Salinidade

O sistema foi calibrado com uma solução de KCl 35 g kg^{-1} . Utilizou-se um condutivímetro WTH modelo pH/Cond 340 i. As medidas da solução padrão e das amostras foram realizadas em laboratório a uma temperatura de 25 °C.

5.7.

Determinação de Si e Ba

As concentrações de sílica e bário nas amostras de água do mar foram determinadas por ICP-OES (Perkin Elmer, modelo: Optima 4300 DV) no laboratório de espectrometria de massas do Departamento de Química da PUC-Rio.

As determinações de Si e Ba foram realizadas sob as seguintes condições: análise direta, sem necessidade de diluição, curva de calibração mista para Ba e Si com variações de concentração de 0 a 5 mg mL⁻¹ e, comprimentos de onda de 455,403 nm para Ba e de 251,611 nm para Si.

5.8.

Determinação de U

A concentração do isótopo ²³⁸U nas amostras de água do mar foi determinada por ICP-MS (Varian, modelo: 820 MS) no laboratório de caracterização de águas do Departamento de Química da PUC-Rio.

A determinação de ²³⁸U foi realizada sob as seguintes condições: diluição 1:10, e calibração empregando Tl como padrão interno.

5.9.

Determinação do Rendimento Químico do Bário

Após a contagem de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra presentes no precipitado do papel de filtro, o mesmo foi colocado em um tubo Falcon de 15,0 mL pré-pesado, adicionou-se 10,0 mL da solução (25,0 g EDTA, NH₄OH até pH~12 e diluir para 1 L). Tampou-se o tubo, aqueceu-se em banho-maria e deixou-se o papel de filtro em contato com a solução por 24 horas.

O tubo foi centrifugado, a solução drenada e pesada. Retirou-se uma alíquota de 1,0 mL, transferiu-se para outro tubo Falcon previamente pesado e determinou-se a massa. Diluiu-se a solução com H₂O deionizada para 10,0 mL e pesou-se novamente.

A concentração de Ba presente na solução foi determinada por ICP-OES, com uma diluição de 100 vezes.