



Thaísa Abreu de Souza

**Isótopos de rádio como uma ferramenta
para o estudo de mistura de águas no
estuário do Rio Paraíba do Sul**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadores: José Marcus de Oliveira Godoy
Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Rio de Janeiro
Agosto de 2008



Thaísa Abreu de Souza

Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Norbert Miekeley
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Sambasiva Rao Patchineelam
Instituto de Química – UFF

Prof. Carlos Eduardo de Rezende
Centro de Biociências e Biotecnologia - UENF

José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de agosto de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Thaísa Abreu de Souza

Graduou-se em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra (USS) em 2005, com experiência em tratamento de água e efluentes.

Ficha Catalográfica

Souza, Thaísa Abreu de

Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul / Thaísa Abreu de Souza; orientadores: José Marcus de Oliveira Godoy, Isabel Maria Neto da Silva Moreira. – 2008.

93 f.; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Isótopos de rádio. 3. Estuário. 4. Traçadores. 5. Rio Paraíba do Sul. I. Godoy, José Marcus de Oliveira. II. Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus queridos pais, Sandra e Alberto,
pelo carinho incondicional.

Agradecimentos

Ao Prof^o. Godoy e à Prof^a. Isabel pelas excelentes condições de trabalho, pela orientação e conhecimentos transmitidos, e pelo agradável convívio.

Ao Prof^o. Carlos Eduardo e aos alunos da UENF pelo apoio essencial na realização dos trabalhos de campo.

À Zenildo pelo apoio e companheirismo durante toda a realização do trabalho.

Aos funcionários do IRD pelo suporte durante as análises e pelo convívio.

À Maurício Dupim e André Vechi, do Departamento de Química da PUC-Rio, pelas análises no ICP-OES.

Aos funcionários da PUC-Rio: Fátima e Norberto, pela amizade e apoio.

À todos os professores da PUC, que de alguma forma, me ajudaram nesta caminhada.

À todos os meus amigos da PUC pela grande amizade, apoio e companheirismo durante esses anos de convivência.

Aos meus pais, Alberto e Sandra, e irmão, Vitor pelo imenso carinho e compreensão nos momentos de ausência, e pelo grande incentivo que foram fundamentais para mais essa conquista.

Ao meu noivo Leonardo pelo enorme amor, paciência e incentivo e por me proporcionar tranquilidade nas horas difíceis.

Ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria/CNEN, pelo espaço cedido para a realização das análises.

À PUC-Rio e à FAPERJ pelo apoio financeiro durante o curso.

E principalmente à Deus, pois sem ele eu nada seria, e nada disso existiria.

Resumo

Souza, Thaísa Abreu de; Godoy, José Marcus de O.; Moreira, Isabel M. N. S. **Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul**. Rio de Janeiro, 2008. 93 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Quatro isótopos de rádio com diferentes tempos de meia-vida existem na natureza. Em água doce, o rádio aparece adsorvido ao material particulado enquanto que na água do mar o rádio apresenta um comportamento conservativo, sendo a concentração dos diferentes isótopos de rádio governada pelos processos de diluição, advecção e difusão, bem como pelo decaimento radioativo. Os quatro isótopos naturais de rádio são traçadores extensamente utilizados para determinar taxas de mistura de águas. No presente trabalho, desenvolvido no estuário do Rio Paraíba do Sul, os isótopos de rádio de meia-vida curta (^{224}Ra e ^{223}Ra) foram determinados usando o sistema de contagem de coincidência com tempo de retardo (RaDeCCTM). Os isótopos de meia-vida longa (^{226}Ra e ^{228}Ra) foram determinados pela técnica de contagem alfa e beta totais, após a dissolução da fibra de MnO_2 usada para a pré-concentração do rádio. Os resultados obtidos dos isótopos de meia-vida longa (^{226}Ra e ^{228}Ra) indicaram que a difusão é o processo dominante de suas distribuições até a distância de 32 km em relação à costa. A distribuição dos isótopos de meia-vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra) nesta região apresentaram um coeficiente de difusão de $13,9 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ e $15,1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ para a 1ª amostragem, realizada na estação seca, e de $59,1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ e $59,5 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ para a 2ª amostragem, realizada na estação chuvosa.

Palavras-chave

Isótopos de rádio; Traçadores; Estuário; Rio Paraíba do Sul

Abstract

Souza, Thaísa Abreu de; Godoy, José Marcus de O.; Moreira, Isabel M. N. S. **Radium isotopes as a tool for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River Estuary.** Rio de Janeiro, 2008. 93 p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Four radium isotopes with different half life exist in the nature. In fresh waters, the radium appears adsorbed to the particulate material while in the sea water radium presents a conservative behavior, being the concentration of different isotopes of radium governed by the processes of dilution, advection and diffusion, as well as the radioactive decay. The four natural radium isotopes are tracers extensively used to determine taxes of water mixing. In the present work, developed in the Paraíba do Sul River Estuary, the short half life radium isotopes (^{224}Ra and ^{223}Ra) were determined using a delayed coincidence counting system (RaDeCCTM). The isotopes of long half life (^{226}Ra and ^{228}Ra) were determined by the technique of total alpha counting and beta, after the dissolution of the MnO_2 fiber used to pre-concentrate radium. The results obtained of isotopes of long half life (^{226}Ra and ^{228}Ra) had indicated that the diffusion is the dominant process of its distributions until in the distance of 32 km in relation to the coast. The distribution of isotopes of short half life (^{224}Ra and ^{223}Ra) in this region had presented a diffusion coefficient of $13.9 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ and $15.1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ for 1^a sampling, was made in the dry season, and of $59.1 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ and $59.5 \text{ km}^2\text{d}^{-1}$ for 2^a sampling, was made in the rainy season.

Keywords

Radium isotopes; Tracers; Estuary; Paraíba do Sul River

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
1.1. Fontes de Radionuclídeos	14
1.2. Radionuclídeos Naturais como Traçadores	14
1.3. Caracterização da Bacia do Rio Paraíba do Sul	16
1.4. A Foz do Rio Paraíba do Sul	18
2 OBJETIVO	19
2.1. Objetivo Geral	19
3 GEOQUÍMICA DOS RADIONUCLÍDEOS	20
3.1. Elementos Radioativos Naturais	20
3.2. Química do Rádio	21
3.3. Comportamento Conservativo dos Isótopos de Rádio	22
3.3.1. Idade dos Isótopos de Rádio (^{223}Ra e ^{224}Ra)	25
4 SISTEMA DE CONTAGEM DE COINCIDÊNCIA EM RETARDO	27
4.1. Histórico	27
4.2. Características do Sistema	29
4.3. Extensibilidade da Técnica	33
4.4. Background	34
4.5. Padrões	34
4.6. Eficiência	35
4.7. Medidas de ^{223}Ra e ^{224}Ra por Contagem de Coincidência em Retardo	36
4.7.1. Fluxo com Hélio	37
4.7.2. Segunda e Terceira Corridas	39
5 MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1. Fibra de Manganês	40
5.2. Padrão de ^{228}Th	40
5.3. Coleta de Amostras	42
5.4. Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Curta (^{224}Ra e ^{223}Ra)	44
5.5. Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Longa (^{228}Ra e ^{226}Ra)	45

5.6. Determinação da Salinidade	46
5.7. Determinação de Si e Ba	47
5.8. Determinação de U	47
5.9. Determinação do Rendimento Químico do Bário	47
 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	 48
6.1. Critérios de Desempenho do Sistema de Contagem de Coincidência em Retardo	48
6.2. Avaliação dos Dados Experimentais	49
6.2.1. 1ª Amostragem – Agosto/2007	50
6.2.2. 2ª Amostragem – Março/2008	61
6.2.3. Comparação entre estação seca (agosto/2007) e estação chuvosa (março/2008)	72
 7 CONCLUSÕES	 72
 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 73
 9 ANEXOS	 78
9.1. Cálculo da Incerteza de Medição	78
9.2. Cálculo da Eficiência	86

Lista de Figuras

Figura 1: Mapa geográfico com a localização da Bacia do Rio Paraíba do Sul. (Adaptado de Agência Nacional de Águas/ANA, 2008).	18
Figura 2: Séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th com os respectivos isótopos de rádio destacados. (Adaptado de Rama e Moore, 1996).	18
Figura 3: Representação esquemática da atividade de um isótopo de Ra no estuário como uma função da salinidade. (Adaptado de Lee et al., 2005).	23
Figura 4: Diagrama esquemático do sistema de circulação, fora de escala. (Adaptado de Rama et al., 1987).	30
Figura 5: Célula de cintilação utilizada no sistema de contagem de coincidência em retardo. (Adaptado de Araújo, 2005).	30
Figura 6: Decaimentos sistemáticos de ^{224}Ra e ^{223}Ra e diagrama esquemático do circuito de coincidência em retardo. (Adaptado de Moore e Arnold, 1996).	32
Figura 7: Amostragem de isótopos de rádio.	37
Figura 8: Procedimento adotado para preparo dos padrões de ^{228}Th .	41
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.	42
Figura 10: Tambores de amostragem de 200 L para os pontos distantes da costa com as colunas conectadas para remoção quantitativa do Ra na própria embarcação.	43
Figura 11: Sistema RaDeCC montado no laboratório de radiometria do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).	45
Figura 12: Médias das eficiências dos detetores 1, 2, 3 e 4 obtidas a partir dos três padrões preparados para a 1ª amostragem.	46
Figura 13: Médias das eficiências dos detetores 1, 2, 3 e 4 obtidas a partir dos três padrões preparados para a 2ª amostragem.	47
Figura 14: Precipitação média mensal na bacia do RPS de outubro 2001 a setembro 2003. (Adaptado de INPE, 2005).	48
Figura 15: Imagem obtida de satélite com os três transectes realizados na 1ª amostragem.	49

Figura 16: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Ba da 1ª amostragem.	56
Figura 17: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Si da 1ª amostragem.	56
Figura 18: Resultados obtidos de concentração (atividade) do isótopo ^{228}Ra em relação à distância na 1ª amostragem.	57
Figura 19: Gráfico do logaritmo das concentrações dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra em relação à distância da 1ª amostragem.	57
Figura 20: Gráfico da idade de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em dias em relação à distância.	59
Figura 21: Imagem obtida de satélite com os três transectes realizados na 2ª amostragem.	60
Figura 22: Resultados obtidos de concentração (atividade) do isótopo ^{228}Ra em relação à distância na 2ª amostragem.	66
Figura 23: Resultados obtidos de Ba e ^{228}Ra da 2ª amostragem.	66
Figura 24: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e U da 2ª amostragem.	67
Figura 25: Gráfico do logaritmo das concentrações dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra em relação à distância da 2ª amostragem.	67
Figura 26: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Ba da 2ª amostragem.	68
Figura 27: Gráfico dos resultados obtidos de salinidade e Si da 2ª amostragem.	68
Figura 28: Gráfico da idade de $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ em dias em relação à distância.	70
Figura 29: Resultados obtidos de Ba e salinidade para os transectes das duas amostragens.	71
Figura 30: Resultados obtidos de Si e salinidade para os transectes das duas amostragens.	71

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados de corridas de padrões em quatro sistemas utilizando hélio e ar como gás carreador.	38
Tabela 2: Contagens dos padrões de ^{228}Th da 1ª campanha.	47
Tabela 3: Contagens dos padrões de ^{228}Th da 2ª campanha.	49
Tabela 4: Dados geográficos do 1º transecte realizado no dia 07/08/2007.	51
Tabela 5: Dados geográficos do 2º transecte realizado no dia 08/08/2007.	52
Tabela 6: Dados geográficos do 3º transecte realizado no dia 09/08/2007.	52
Tabela 7: Resultados obtidos do 1º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.	53
Tabela 8: Resultados obtidos do 2º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.	54
Tabela 9: Resultados obtidos do 3º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 1ª amostragem.	55
Tabela 10: Coeficientes de correlação da 1ª amostragem (Correlação de Pearson).	56
Tabela 11: Dados da idade da razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ na 1ª amostragem.	59
Tabela 12: Dados geográficos do 1º transecte realizado no dia 04/03/2008.	61
Tabela 13: Dados geográficos do 2º transecte realizado no dia 05/03/2008.	61
Tabela 14: Dados geográficos do 3º transecte realizado no dia 06/03/2008.	62
Tabela 15: Resultados obtidos do 1º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.	63
Tabela 16: Resultados obtidos do 2º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.	64
Tabela 17: Resultados obtidos do 3º transecte dos traçadores utilizados para o estudo na 2ª amostragem.	65
Tabela 18: Coeficientes de correlação da 2ª amostragem (Correlação de Pearson).	66
Tabela 19: Dados da idade da razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ na 2ª amostragem.	70