

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THAIS HELENA DIAS

**FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE RÁDIO NO COMPLEXO
ESTUARINO DE PARANAGUÁ**

PONTAL DO PARANÁ

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THAIS HELENA DIAS

**FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE RÁDIO NO COMPLEXO
ESTUARINO DE PARANAGUÁ**

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I como requisito parcial à conclusão do Curso de Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Fabian Sá

Co-orientadora: Prof. Dr. Eunice da
Costa Machado

PONTAL DO PARANÁ

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

Thais Helena Dias

“Fontes e distribuição de radio dissolvido no Complexo Estuarino de Paranaguá”

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Prof. Dr. Mauricio A. Noernberg-CEM/UFPR

Dr. Cristian Joshua Sanders

Dr. Cristian Joshua Sanders-Universidade Federal Fluminense

Dr. Fabian Sá

Dr. Fabian Sá-CEM -Prof^a.Dr^a. Eunice da Costa Machado-CEM/UFPR
Presidente

Eunice da Costa Machado

Pontal do Paraná, 16 de dezembro de 2011.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todas minhas conquistas até aqui.

Aos meus pais, por todo amor, compreensão e apoio em minhas decisões, não há palavras para agradecer tudo que fizeram por mim.

Aos meus irmãos, que mesmo de longe nunca deixaram de cuidar de mim, obrigada a vocês por tudo.

Ao meu querido orientador e amigo, Dr. Fabian Sá. Obrigada pela paciência e dedicação, não tenho como agradecer por tudo que fez por mim.

A Prof. Eunice, obrigada por ter me acolhido no laboratório e ter me ensinado tanto.

Aos meus queridos amigos da turma GRR2007, todos os perrengues valeram a pena, agradeço por todos os momentos que fizeram desses cinco anos os mais divertidos da minha vida.

As meninas da sala, (Re, Van, Jose, Elaine, Manu Aracajú, Manu Z. Fabi, Ana, Lari, Tai, Mayu e Carol), sem vocês a faculdade não seria a mesma, sentirei falta de tudo isso só por causa de vocês.

Agradeço especialmente minha amiga Deysi, obrigada por ter me aguentado durante cinco anos embaixo do mesmo teto. Obrigada pelas conversas, risadas, comentários hilários assistindo tv e programas de índio que no final foram divertidos, enfim, obrigada por todas as histórias engraçadas vividas durante a faculdade.

Obrigada as vizinhas Vanessa e Renata, por toda ajuda e companheirismo nas horas difíceis.

Aos meus amigos de laboratório Tailisi, Bruno e Marília por toda ajuda, vocês também tiveram muita paciência comigo.

A Liciane por ter me ensinado muita coisa, obrigada pelo seu tempo e dedicação.

A todos os professores e funcionários do CEM, especialmente a Dona Izis, por ter me ajudado sempre.

Ao Dr. Prof. Sambasiva Rao Patchineelam, Cristian Sanders e Luciana Sanders pela concessão do Laboratório de Radioisótopos Aplicados e Estudos Ambientais da Universidade Federal Fluminense, obrigada por toda a ajuda nas análises.

A Fundação Auracária e ao CNPQ pela concessão da bolsa.

RESUMO

Isótopos de rádio (Ra) têm sido utilizados por vários autores como traçadores para determinar taxas de transporte em estuários e baías. Existem quatro isótopos de Ra ocorrendo naturalmente no meio ambiente, sendo eles ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , e ^{228}Ra . Com tempos de meia-vida curta, o ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3,7$ dias) e o ^{223}Ra ($t_{1/2} = 11,4$) são traçadores ideais para estudos de processos que ocorrem até uma escala de tempo de dias. Nesse estudo, investigou-se a distribuição e as possíveis fontes de ^{223}Ra e ^{224}Ra ao longo do gradiente de salinidade do Complexo Estuarino de Paranaguá. Para tal foram coletadas nove amostras distribuídas ao longo de um transecto paralelo ao eixo Leste-Oeste, desde a parte interna até a área externa do canal de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina. As atividades desses isótopos de meia vida curta (^{224}Ra e ^{223}Ra) foram determinadas através do sistema de contagem de coincidência com tempo de retardo (RaDeCC). Ao longo da malha amostral foram encontrados concentrações máximas de $0,3 \text{ Bq m}^{-3}$ para ^{223}Ra e $7,20 \text{ Bq m}^{-3}$ para ^{224}Ra dentro do estuário. Altas concentrações, não esperadas, também foram encontradas nas áreas costeiras para os dois isótopos analisados, indicando fontes de Ra provenientes, provavelmente, de águas subterrâneas para área costeira adjacente.

O excesso de rádio encontrado nos pontos ao longo do transecto foi derivado principalmente de partículas em suspensão provenientes dos rios, difusão dos sedimentos de fundo e descarga de água subterrânea.

Palavras- chave: Isótopos de radio, Traçadores, Complexo Estuarino de Paranaguá.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** Series de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . (Adaptado de RAMA e MOORE, 1996) Fonte: SOUZA, 2008. 11
- FIGURA 2:** Atividade de um isótopo de Ra no estuário em função da salinidade. Isótopos de Ra em um estuário (Rae) originários de rios (Rar), do oceano (Rao), e processos adicionais (Raad) como dessorção de partículas e difusão de sedimentos. Fonte: LEE et al., 2005. 12
- FIGURA 3:** Sistema RaDeCC montado no laboratório de radioisótopos da Universidade Federal Fluminense. 15
- FIGURA 4:** Mapa de localização do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP). Fonte: Cazati (2010). 16
- FIGURA 5:** Mapa de distribuição dos valores de diâmetro médio no CEP. Fonte: LAMOUR et al., 2004). 19
- FIGURA 6:** Mapa com os pontos de coleta ao longo do CEP 22
- FIGURA 7:** Gráficos de turbidez (FTU) em relação à profundidade (M) de cada ponto amostrado 29
- FIGURA 8:** Gráfico com concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra ao longo do gradiente de salinidade do transecto. 31

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Concentração dos isótopos de Radio obtidos no transecto amostrado em relação à salinidade e distância entre os pontos.....25

TABELA 2: Distribuição de ph, oxigênio dissolvido e saturação de CO2 distribuídos ao longo dos pontos no transecto.26

TABELA 3: Coeficientes de correlação da amostragem.....33

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS.....	9
2.1. Objetivo geral.....	9
2.2. Objetivos específicos	9
3. BASE TEÓRICA	10
3.1. Elementos radioativos naturais	10
3.2. Comportamento Conservativo dos Isótopos de Rádio	11
3.3. Distribuição do Ra no estuário e água costeira.....	12
3.4. Sistema de contagem de coincidência em retardo (RaDeeC)	14
4. ÁREA DE ESTUDO	16
4.1. Localização	16
4.2. Clima e Hidrografia	16
4.3. Características Hidrodinâmicas.....	18
4.4. Sedimentos de fundo	18
4.5. Passivos Ambientais	20
5. MATERIAIS E MÉTODOS	21
5.1. Coleta das amostras	21
5.2. Fibra de Manganês	22
5.3. Oxigênio Dissolvido (OD).....	23
5.4. pH e Salinidade.....	23
5.5. Saturação de CO ₂	23
5.6. Determinação dos Isótopos de Rádio de Meia-Vida Curta (²²⁴ Ra e ²²³ Ra)	24
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
6.1. Caracterização do transecto (Oxigênio Dissolvido, CO ₂ e pH).....	26
6.2. Resultados CTD.....	27
6.3. Distribuição de Ra e salinidade.....	30
6.4. Análise Estatística.....	33
7. CONCLUSÃO	35
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

1. INTRODUÇÃO

Os radionuclídeos podem ser subdivididos em três grupos conforme sua origem. O primeiro está relacionado à sua síntese durante a formação do sistema solar, sendo que as meias-vidas desses nuclídeos se aproximam da idade da Terra ($4,5 \times 10^9$ anos). Dentro desse grupo estão incluídos: ^{238}U (Urânio), ^{235}U (Urânio), ^{232}Th (Tório), ^{40}K (Potássio) e ^{87}Rb (Rubídio), entre outros menos abundantes. O segundo grupo é formado por radionuclídeos provenientes do decaimento natural dos núcleos do primeiro grupo, com suas meias-vidas variando de frações de segundos a milhões de anos, e por fim, no terceiro grupo estão os produtos da interação dos raios cósmicos com o ar, água e rochas (BONOTTO, 2006).

A crosta terrestre e a atmosfera são as principais fontes naturais de radionuclídeos. Agentes intempéricos atuam nas rochas através da erosão e do processo de lixiviação carreando os elementos nela presentes para o meio oceânico. Na atmosfera os elementos radioativos se formam a partir do bombardeamento contínuo de alguns de seus constituintes instáveis por raios cósmicos, sendo esses radionuclídeos transferidos para o oceano por mecanismos de deposição, dissolução e precipitação em águas pluviais (JOSEPH et al., 1971).

Os radionuclídeos naturais ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K e ^{87}Rb são as principais fontes de radioatividade para o meio ambiente, sendo que suas meias-vidas são longas o bastante para existirem na Terra em altas concentrações (BONOTTO, 2006).

A mistura entre água do rio e a água do mar em um estuário está associada com vários processos físicos, químicos e biológicos. No ambiente estuarino as propriedades de mistura da água são controladas pela força iônica, pH, composição química, floculação, remoção por organismos e adsorção ou dessorção de constituintes, os quais podem influenciar os fluxos de espécies químicas para o oceano (LEE et al., 2005).

Nas áreas costeiras ocorrem vários processos como: a) material particulado proveniente dos rios encontra água do mar, b) gradientes hidráulicos permitem a descarga de água subterrânea, c) e a renovação de espécies químicas reativas é

intensa (SOUZA, 2008). Radionuclídeos naturais são eficientes traçadores utilizados na determinação das vazões relacionadas a esses processos.

A utilização de um radioisótopo como traçador depende de suas características químicas, origem e escala de tempo de interesse, assim como o tempo de meia-vida do radionuclídeo a ser empregado no estudo (COCHAN et al., 2006), com isso os isótopos de Ra tem sido utilizados por vários autores como traçadores para determinar taxas de transporte em estuários e baías (TORGERSEN et al., 1996; TUREKIAN et al., 1996; KREST et al., 1999).

Quatro isótopos de Ra ocorrem naturalmente no meio ambiente, são eles ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , e ^{228}Ra .

Com tempos de meia vida curta, o ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3,7$ dias) e o ^{223}Ra ($t_{1/2} = 11,4$) são traçadores eficientes no estudo de processos que ocorrem em uma escala de tempo de dias. Esses isótopos são utilizados para quantificar fluxos de descarga de águas subterrâneas em áreas costeiras (MOORE, 1996; RAMA e MOORE, 1996; CHARETTE et al, 2001.; SWARZENSKI, 2007; MOORE, 2008.; BURNETT et al, 2008), aferir taxas de descarga dos rios em estuários (DULAIOVA e BURNETT, 2008), traçar plumas ribeirinhas que se misturam no oceano (MOORE e KREST, 2004), determinar idades das águas da plataforma continental (MOORE, 2000; SWARZENSKI, 2007; DULAIOVA e BURNETT, 2008; BURNETT et al., 2008), e quantificar a mistura entre águas costeiras e oceânicas (DULAIOVA et al, 2006.; MOORE e DE OLIVEIRA, 2008, SOUZA et al., 2010).

O ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,7$ anos) e o ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1,6 \times 10^3$ anos) são isótopos de rádio de meia-vida longa, os quais têm sido utilizados como traçadores para processos de mistura estuarina e oceânica. Como exemplo, o ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,7$ anos), filho do ^{232}Th é um traçador eficiente para processos de mistura estuarina e costeira na ordem de 1-30 anos (LEVY et al., 1985).

Em águas costeiras os isótopos de Ra, podem ser oriundos da descarga de rios, difusão de sedimentos, descarga de águas subterrâneas e dessorção de partículas em suspensão. A dessorção do Ra ligado à superfície do material particulado ocorre quando esse isótopo encontra águas com alta força iônica, como a região estuarina (LI et al, 1977).

O ^{223}Ra e ^{224}Ra , são fornecidos para a água de forma contínua através do Tório (Th), que está fortemente ligado aos sedimentos. Sendo assim o ^{223}Ra e ^{224}Ra são regenerados no ambiente em uma escala de tempo de dias.

No Brasil ainda são escassos os trabalhos envolvendo análises de isótopos de rádio, principalmente em estuários. Desta forma, este estudo realizado no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) é inédito, e seus resultados, ainda que iniciais, podem auxiliar na melhor compreensão dos processos de transporte de materiais entre continente e oceano, não somente na oceanografia química, como nas demais esferas desta ciência, como por exemplo, em processos físicos de mistura e tempo de residência das águas estuarinas e costeiras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a distribuição do rádio dissolvido no Complexo Estuarino de Paranaguá, relacionando-a com suas possíveis fontes.

2.2. Objetivos específicos

- determinar a variabilidade da atividade dos isótopos de rádio (^{223}Ra e ^{224}Ra) no meio hídrico;

- verificar as interações entre as variáveis ambientais (salinidade, turbidez, pH) com a atividade dos isótopos de rádio analisados;

- inferir sobre possíveis fontes dos isótopos de rádio (^{223}Ra e ^{224}Ra) dentro do estuário e na área costeira adjacente;

- gerar dados primários da atividade dos isótopos de rádio no CEP, visando sua aplicação como ferramenta para estudos ambientais.

3. BASE TEÓRICA

3.1. Elementos radioativos naturais

Os radioisótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th encabeçam três séries de decaimento constituídas por isótopos também radioativos de diversos elementos químicos, as quais tem sido empregadas em estudos geoquímicos, geocronológicos e ambientais (IVANOVICH e HARMON, 1992).

Os membros radioativos derivados das séries de decaimento encontram-se envolvidos em processos de transformação, em que são formados elementos de características físico-químicas diferentes (BONOTTO, 2006).

O Tório (Th) encabeça a série a qual através de sucessivos decaimentos origina os isótopos ^{228}Ra e ^{224}Ra , enquanto o Urânio (U) inicia a série de origem dos isótopos ^{223}Ra e ^{226}Ra (Figura 1).

Embora o tório seja mais abundante na crosta terrestre do que o urânio (Th: 10 mg kg⁻¹, U: 3 mg kg⁻¹), em água doce o tório é geralmente encontrado em concentrações inferiores às do urânio (LAURIA, 1999).

Segundo Moore (1980), a concentração elevada de urânio na água é causada pela liberação desse elemento do material particulado sedimentado, que pode ser causada pela redução do Fe que dissolve as partículas óxidas nas quais o U está ligado, ou pela alta alcalinidade da água, que induz a dessorção.

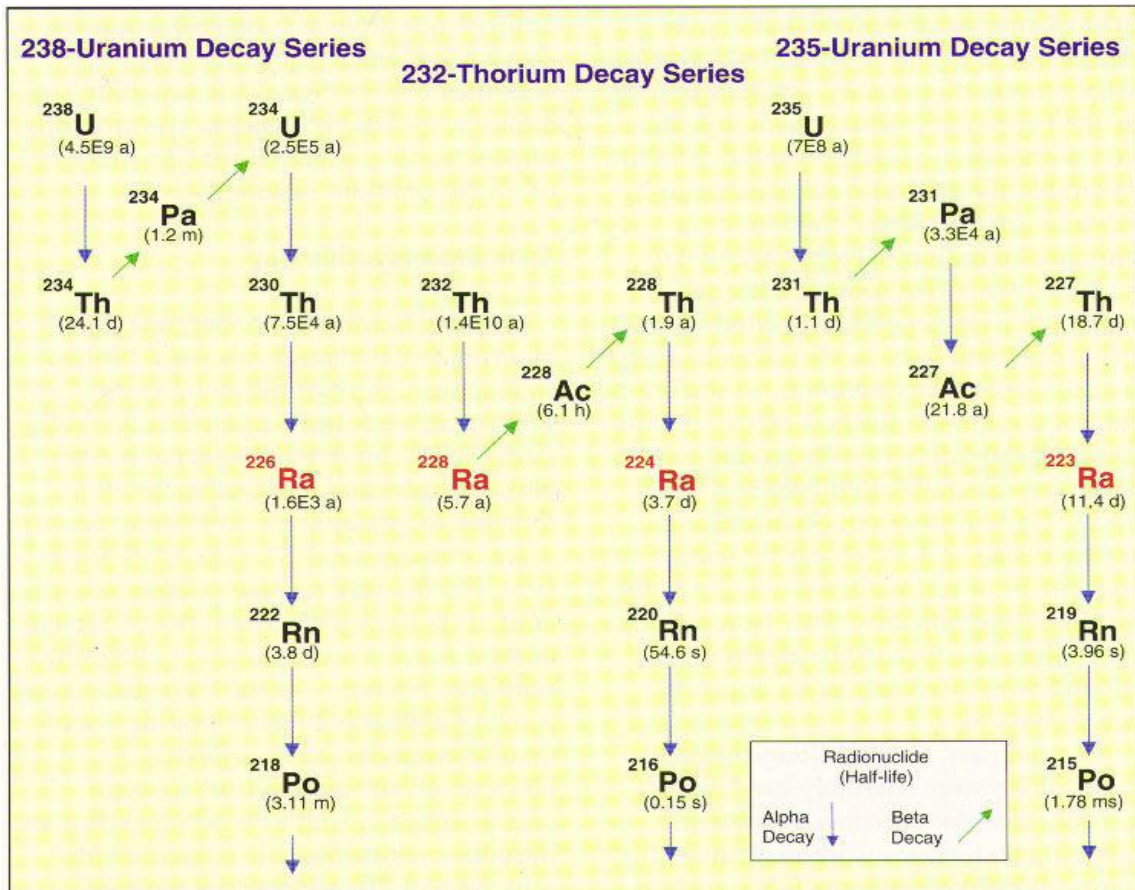


FIGURA 1: Series de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th . (Adaptado de RAMA e MOORE, 1996) Fonte: SOUZA, 2008.

O principal mecanismo observado nos estuários é o de adsorção em material particulado, sendo que o ^{234}Th , produzido pelo decaimento do ^{238}U é rapidamente removido da coluna d'água.

O Rádio por possuir uma química simples controlada por processos de coprecipitação (óxidos hidratados) e adsorção superficial (argilas), possui uma afinidade muito alta por partículas sólidas, devido a isso é quase que adsorvido por completo no ambiente marinho (SOUZA, 2008).

3.2. Comportamento Conservativo dos Isótopos de Rádio

Em um sistema fechado, as séries de decaimento são encontradas em equilíbrio radioativo, ou seja, as atividades de todos os radionuclídeos da série são iguais. Entretanto, em ambientes abertos, as características físico-químicas dos radioisótopos são responsáveis pelo desequilíbrio radioativo, onde características

físicas e químicas diferentes resultam em comportamentos diferentes no ambiente (SOUZA, 2008).

Dentro do ambiente estuarino ocorre um mecanismo de compensação dinâmico, de tal forma que a acreção de rádio nas proximidades da costa é sustentada por fluxos de cada um de seus isótopos em direção ao mar aberto (Figura 2) (LEE et al., 2005; SOUZA, 2008).

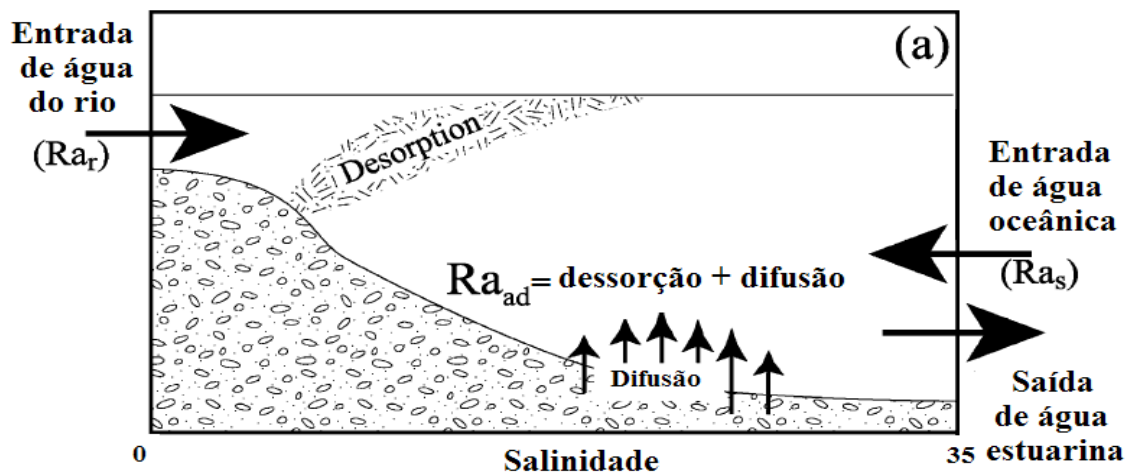


FIGURA 2: Atividade de um isótopo de Ra no estuário em função da salinidade. Isótopos de Ra em um estuário (Ra_e) originários de rios (Ra_r), do oceano (Ra_o), e processos adicionais (Ra_{ad}) como desorção de partículas e difusão de sedimentos. Fonte: LEE et al., 2005.

No caso dos isótopos de meia-vida curta (^{223}Ra e ^{224}Ra), a redução da atividade em função do rápido decaimento é equilibrada por seu aporte sucessivo na massa d'água a partir dos sedimentos ricos em isótopos de tório nas adjacências, promovendo a reposição desses isótopos a curto prazo.

3.3. Distribuição do Ra no estuário e água costeira

O estuário por ser um ambiente de transição (continente-oceano), é uma zona onde ocorre varias reações químicas devido à interação da água do rio com a água do mar de alta força iônica.

Os processos físicos e químicos que ocorrem no ambiente estuarino aumentam o fornecimento dos isótopos de rádio para o oceano pelos rios

(EISINGER e MOORE, 1980; EISINGER e MOORE, 1983; LI et al, 1977; LI e CHAN, 1979; MOORE, 1981)

Em estuários o Ra pode ser encontrado em três formas distintas:

-Ra na forma dissolvida;

-Ra adsorvido nas partículas fluviais;

-Ra originado do decaimento do Th em sedimentos, lançado na coluna d'água por difusão ou durante mistura física, bioturbação e difusão de água intersticial (SOUSA, 2008).

No material particulado em suspensão o rádio pode estar associado às partículas inorgânicas, como óxi-hidróxidos de ferro e manganês, os quais podem ser provenientes da ressuspensão de sedimentos, erosão de solos, transporte fluvial e deposição atmosférica de aerossóis. Esta associação é particularmente determinada por processos como adsorção (ex: argilo minerais) e co-precipitação (óxi-hidróxidos de ferro e manganês). Esses processos podem favorecer a sedimentação desse elemento.

O comportamento de isótopos de Ra em estuários demonstra que nessas áreas os processos físicos e químicos resultam no aumento da atividade de cada isótopo desse elemento.

A atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra em águas costeiras é proveniente principalmente da interação com sedimentos, água subterrânea e aporte de rios. Quando comparadas com oceano aberto, as águas costeiras são enriquecidas em ^{223}Ra e ^{224}Ra devido ao seu tempo de meia-vida ser curto com relação aos tempos de mistura do oceano aberto.

Devido a isso no oceano aberto as atividades de Ra são constantes ou muito baixas. Portanto, o Ra em excesso indica uma fonte costeira que pode ser originária da descarga de águas subterrâneas submarinas (*submarine groundwater discharge* – SGD) (CHARETTE et al., 2003; WINDOM et al., 2006).

Os isótopos de Ra são traçadores eficientes na detecção de SGD e mistura em sistemas costeiros devido à diferença das atividades entre as fontes (por exemplo, águas fluviais, águas estuarinas e do oceano aberto).

A utilização de isótopos de Ra para se quantificar os fluxos relacionados à SGD é vantajosa quando comparado a outras técnicas, uma vez que permite a integração espacial e temporal sobre o tempo de meia vida dos radionuclídeos (MOORE, 2003). As diferenças na escala de tempo do decaimento são úteis como

traçadores de mistura. Quando a atividade inicial deste elemento no estuário pode ser determinada, as alterações nas atividades de Ra medidas em águas costeiras podem fornecer informações a respeito do tempo decorrido desde que a água deixou o estuário (idade aparente/idade da massa d'água) (SOUSA, 2008).

Por esse motivo, os isótopos de Ra são amplamente utilizados para determinar a descarga de água doce, nutrientes (CABLE et al., 1996; KELLEY e MORAN, 2002; KREST et al., 2000) e outros constituintes dissolvidos para o oceano costeiro (SHAW, 1998).

3.4. Sistema de contagem de coincidência em retardo (RaDeeC)

Giffin et al. (1963), através de seu trabalho, facilitou a medição dos quatro isótopos de rádio (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra), servindo como base para trabalhos posteriores que aprimoraram a técnica de contagem em coincidência em retardo (RaDeeC).

A medida dos isótopos de rádio pelo sistema RaDeeC foi primeiro descrito por Moore e Arnold (1996); desde então esse sistema tem se tornado a técnica mais usada para medir isótopos de rádio de meia vida curta.

O rádio é extraído da água do mar por meio de uma coluna acrílica com fibra de vidro impregnada com dióxido de manganês (fibra de Mn). O procedimento adotado em sua determinação é baseado no fato de que o radônio produzido pelo decaimento do Ra é expelido dessa fibra (BUTTS et al., 1988; RAMA et al., 1987).

No RaDeeC, o gás Hélio (He) circula através da fibra de manganês para remover o ^{219}Rn e ^{220}Rn gerados pelo decaimento do ^{223}Ra e ^{224}Ra . Ambos atravessam uma célula de Lucas, onde as partículas originárias do decaimento do Radônio (Rn) e seus filhos são captadas por um tubo fotomultiplicador (TFM) anexado à célula (Figura 3).

Esse sistema utiliza a diferença das constantes de decaimento do ^{219}Rn e ^{220}Rn , para identificar as partículas alfa derivadas do decaimento desses isótopos, determinando assim as atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra na fibra-Mn.

O Ra é incorporado à água salgada através do contato dessa com os sedimentos. Por apresentarem em sua composição isótopos de tório adsorvidos, os

sedimentos se tornam fonte de filhos de Ra de meias vidas curtas, os quais fornecem de forma contínua isótopos de ^{220}Rn e ^{219}Rn ao ambiente marinho.

Pelo fato da maioria dos sedimentos apresentarem uma atividade muito maior de ^{232}Th em relação ao ^{235}U , a atividade inicial de ^{224}Ra será consideravelmente maior que a de ^{223}Ra (SOUZA, 2008).



FIGURA 3: Sistema RaDeCC montado no laboratório de radioisótopos da Universidade Federal Fluminense.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1. Localização

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), situado na costa sul do Brasil, entre 25°16' e 25°34' S e 48°17' e 48°42' W, é formado pelas baías de Paranaguá, incluindo a Baía de Antonina, e das Laranjeiras, apresentando área total de 612 km² (LANA et al., 2000). A conexão desta região com o Oceano Atlântico ocorre através de dois canais principais, o canal da Galheta e o canal sudeste (Figura 4).

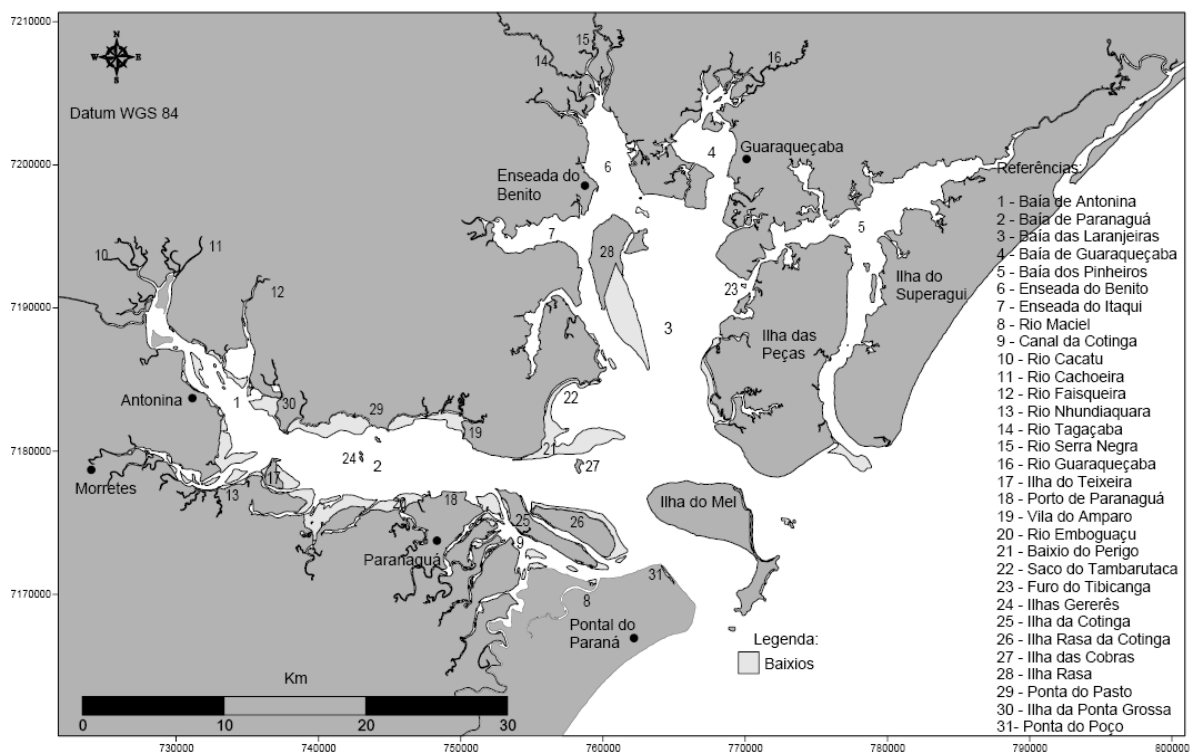


FIGURA 4: Mapa de localização do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP). Fonte: Cazati (2010).

4.2. Clima e Hidrografia

O clima regional é subtropical úmido mesotérmico, segundo a classificação de Koeppen (IAPAR, 2000).

A Serra do Mar constitui uma barreira natural para os ventos provenientes do oceano, o que faz com que a umidade desses ventos se condense gerando chuvas intensas nas encostas leste da serra, onde são registrados os maiores índices pluviométricos dentro do CEP (PAULA, 2005).

A pluviosidade atua como intensificador do aporte dos materiais, pois o aumento das taxas de precipitação implica em maiores vazões e, por conseguinte, maior quantidade de material transportado pelos rios.

Fazem parte da bacia hidrográfica litorânea os municípios de Antonina, Guaraqueçaba, Guaratuba, Matinhos, Morretes, Paranaguá e Pontal do Paraná.

A bacia hidrográfica possui um elevado potencial erosivo, decorrente da alta instabilidade natural dessas regiões de serras e morros, devido à declividade (maior que 45°), associados ao grande desnível entre planalto e o nível do mar (ANGULO, 1992).

A região da Baía de Antonina apresenta uma bacia hidrográfica muito complexa com um total de 9.181 canais, sendo que os principais rios que deságuam nessa região do CEP são os rios Faisqueira, Nhundiaquara e Cachoeira (SÁ, 2008).

Na Baía de Paranaguá os principais rios que influenciam na descarga de material fluvial para essa região são os rios Itiberê, Guaraguaçu, Piedade e Emboguaçu.

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) recebe aproximadamente 70% da drenagem oriunda da bacia hidrográfica litorânea do Estado do Paraná, onde as bacias de Antonina e Paranaguá recebem 54% da drenagem, sofrendo assim maior influência do aporte continental de água doce (MANTOVANELLI, 1999).

A principal fonte de água doce e material particulado em suspensão para o estuário é o rio Cachoeira. Onde nos anos de 1997 e 1998, a soma deste e do rio Nhundiaquara foram responsáveis por 82% do total do aporte de água doce. Neste mesmo período o rio Cachoeira forneceu 88% da carga de material particulado em suspensão com uma carga de 355 ton/dia de material e aporte médio de 182 m³/s (MANTOVANELLI, 1999).

Noernberg (2001) identificou três fatores que provocam picos na concentração de material particulado em suspensão na superfície da água: o aporte de material provindo da bacia de drenagem em momentos de grande precipitação na região próxima a Antonina, a formação da zona de máxima turbidez (ZMT) entre as Ilhas

Gererês e Paranaguá e a penetração de água marinha com elevada biomassa planctônica nas regiões mais próximas à desembocadura do sistema estuarino.

Os principais fatores que influenciam os fluxos de materiais conservativos e não conservativos nas bacias do CEP são geomorfologia, regime de precipitação e impactos antrópicos. A declividade acentuada das bacias, o tipo do solo e o tipo e quantidade de vegetação determinam o potencial erosivo e, conseqüentemente, a quantidade de material carregado pelas bacias de drenagens (SÁ, 2008).

4.3. Características Hidrodinâmicas

O eixo L – O, das baías de Paranaguá e Antonina é basicamente regida por correntes com influência sazonal do aporte fluvial (KNOPPERS et al., 1987). Processos de estratificação halina e de mistura vertical são bastante dinâmicos dentro do CEP, alterados tanto em escalas horárias (ciclos de maré) quanto entre ciclos de sizígia e quadratura, variando a intensidade das correntes de maré. Segundo Mantovanelli (1999) a circulação gravitacional e a difusão são importantes fatores para o balanço horizontal de sal.

Na Baía de Paranaguá o tempo de renovação da água doce situa-se entre 3 e 10 dias, tendendo a ser menor nos períodos chuvoso (MARONE et al.,1995; MANTOVANELLI, 1999).

Mantovanelli (1999) verificou que ao longo da coluna d'água a distribuição vertical do material particulado em suspensão é controlada pelo grau de turbulência, sendo que nas marés de quadraturas há um predomínio da advecção sobre a ressuspensão.

As correntes longitudinais à costa atuantes no litoral paranaense, segundo Angulo (1992,1993,1996) e Soares et al., (1994,1997), possuem sentido dominante S-N.

Noernberg (2001) concluiu ainda que o transporte longitudinal à linha de costa do Paraná está associado ao aumento de energia das ondas, e ocorre preferencialmente para norte.

4.4. Sedimentos de fundo

Lamour (2007) elaborou um mapa com a distribuição da granulometria do Complexo Estuarina de Paranaguá (Figura 5).

Segundo seu trabalho, areias finas predominam na área das desembocaduras do CEP e também nas desembocaduras dos rios que deságuam no estuário.

No setor mediano (Baía de Paranaguá) e interior (Baía de Antonina) do estuário é observada a distribuição de silte médio e fino, sendo essa característica predominante desde Antonina até as proximidades de Paranaguá.

Em um estudo realizado por Sá (2008), altas concentrações de Ferro e Manganês associadas ao sedimento superficial foram encontradas dentro do estuário próximo a Ilha Gererês.

Esses locais com concentrações elevadas de Fe e Mn podem influenciar no sequestro (coprecipitação) de elementos como o rádio nos sedimentos.

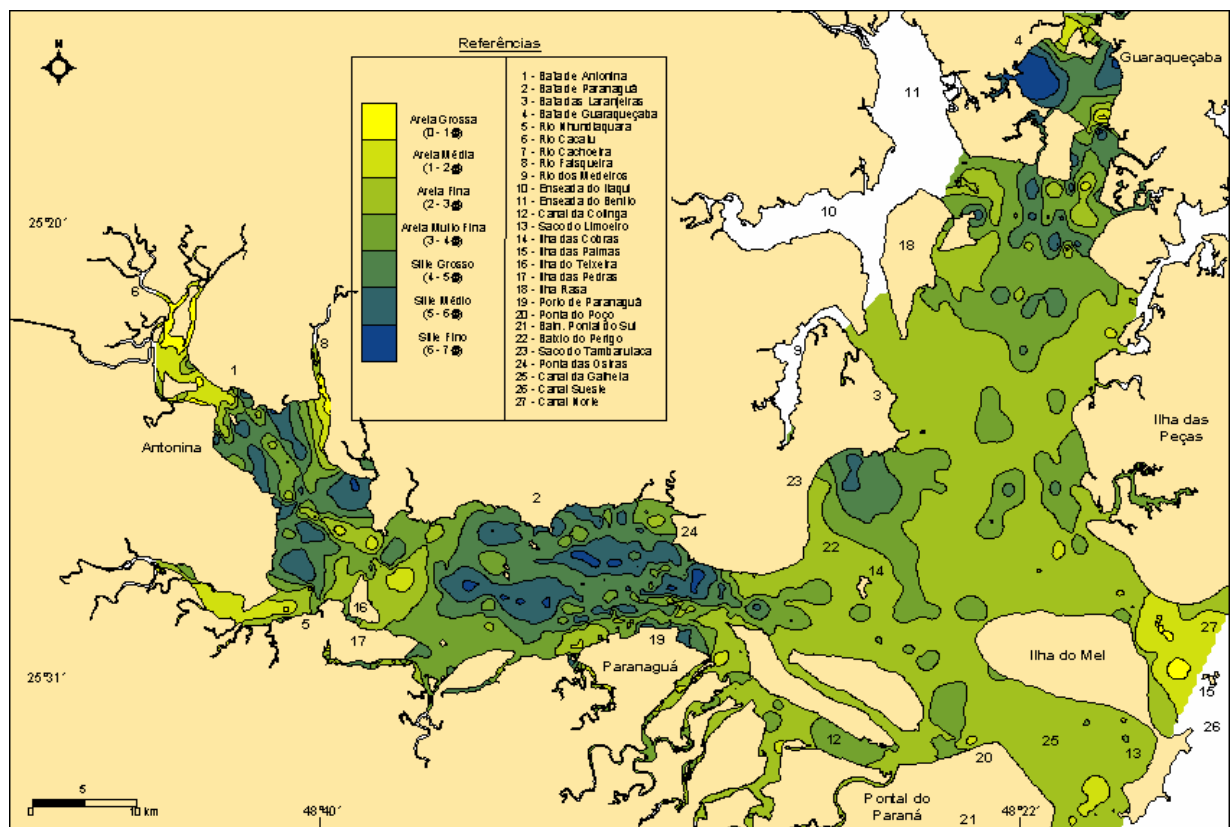


FIGURA 5: Mapa de distribuição dos valores de diâmetro médio no CEP. Fonte: LAMOUR et al., (2004).

4.5. Passivos Ambientais

Poluentes gerados pelas populações humanas como rejeitos urbanos, agrícolas e industriais, são transportados para ambientes marinhos, por meio do escoamento superficial dos rios ou pela atmosfera.

A entrada de navios no Complexo Estuarino de Paranaguá ocorre no eixo leste-oeste, onde estão localizados o Porto Barão de Tefé, os Terminais Portuários da Ponta do Félix S.A. (ambos no Município de Antonina) e o Porto de Paranaguá (Município de Paranaguá). Sendo que este último é um dos principais portos brasileiros em relação ao volume de exportações de cereais e fertilizantes (SÁ, 2008).

O Programa CAD III (Contaminantes, assoreamento e dragagem) (ADEMADAN, 2006) realizou o levantamento de passivos ambientais presentes na bacia de drenagem das baías de Paranaguá e Antonina.

As principais fontes poluidoras no município de Antonina são os cinco lixões (apenas um ativo), uma fábrica de papel, uma indústria de ferro desativada e o Porto Barão do Tefé, que possui um antigo pátio para depósito de carvão.

Segundo Cazati (2010), no município de Paranaguá existem 15 (quinze) indústrias no ramo de fertilizantes, entre produção e depósito. Ressalta-se tal atividade pela importância do subproduto produzido, o qual vem sendo reportado como uma possível fonte de Ra para os ecossistemas adjacentes a estas indústrias.

O fosfogesso, subproduto da indústria de fertilizantes, leva em sua composição produtos do decaimento de U e Th, particularmente ^{226}Ra e ^{223}Th . O armazenamento do fosfogesso em pilhas ao ar livre ou sua descarga em rios e oceanos pode levar ao aumento dos níveis naturais de radiação ambiental, contaminar reservas de águas subterrâneas e aumentar os riscos de exposição à radiação dos trabalhadores desse setor (SILVA, 2004).

Os passivos gerados por indústrias não se restringem apenas à de fertilizantes, já que também há nesse município armazéns de grãos, terminais petroquímicos e o lixão do Imbocuí, em funcionamento há cerca de 30 anos.

No município de Morretes os passivos ambientais são dois lixões, sendo apenas um ativo e três fábricas de papel.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Coleta das amostras

Para este trabalho foi realizada uma campanha amostral, com um transecto composto por nove pontos (Figura 6) ao longo do eixo L - O do CEP, acompanhando o gradiente de salinidade.

Os pontos amostrados foram previamente marcados em um mapa da área de estudo, e as coordenadas geográficas foram delimitadas através do GPS da própria embarcação.

A campanha amostral desse trabalho foi realizada no dia 12 de setembro de 2011, durante um período de estiagem, com média pluviométrica mensal de 1,95 mm em um momento de maré enchente.

Durante a coleta de amostras, foram registradas para cada um dos pontos informações importantes que poderiam de alguma forma influenciar nos resultados, tais como:

- volume de amostragem;
- data e horário de amostragem em cada ponto;
- observações sobre as condições meteorológicas do dia de coleta;
- data e horário da contagem de cada amostra;
- tempo decorrido entre a amostragem e a contagem de cada amostra;

Em cada um dos pontos, foram coletadas na superfície (1 m), 60 L de água. As amostras foram bombeadas e armazenadas em bombonas plásticas identificadas. Na própria embarcação, as amostras coletadas foram processadas, ou seja, todo o conteúdo das bombonas foi percolado através da coluna com fibra de Mn, de forma a promover a extração quantitativa do rádio (MOORE, 1976)

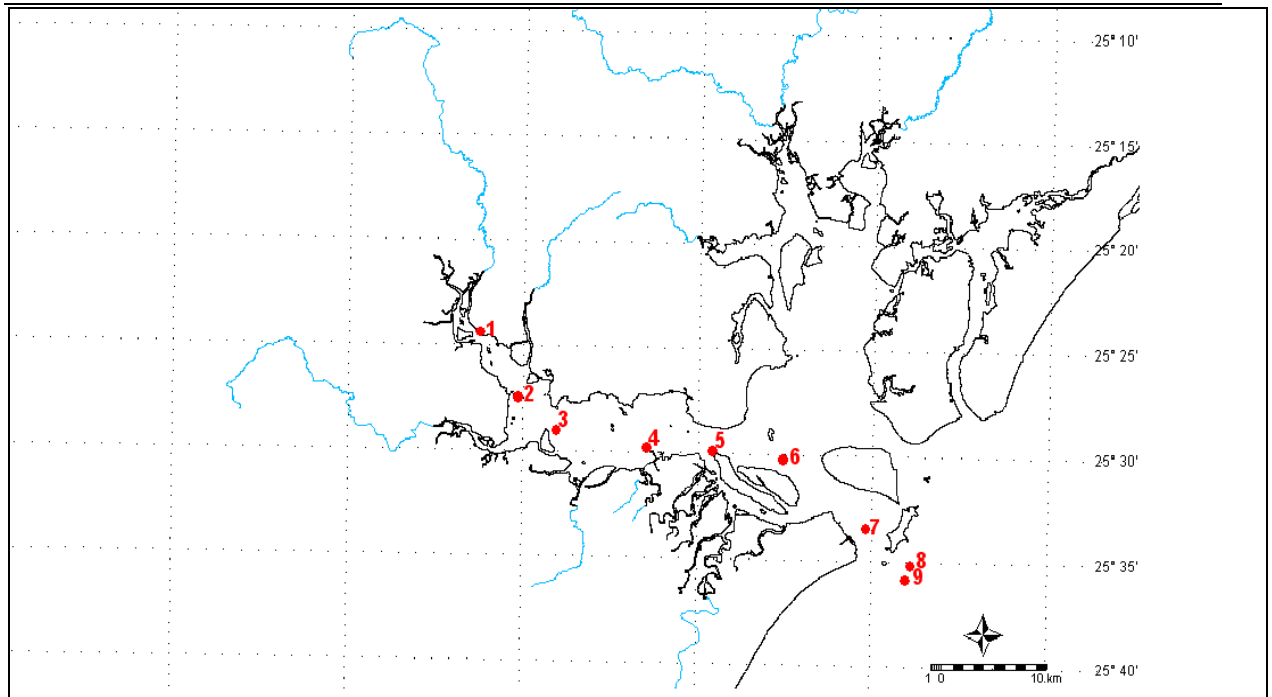


FIGURA 6: Mapa com os pontos de coleta ao longo do CEP

Em cada ponto a salinidade foi medida com um refratômetro, e também, amostras de água para análise de oxigênio dissolvido (OD), CO_2 e pH foram coletadas para análise em laboratório. Ao longo do transecto foi feita a perfilagem da coluna da água com ajuda de um CTD JFE Compact, fornecendo assim dados de salinidade, turbidez e profundidade, dentre outros parâmetros.

5.2. Fibra de Manganês

Uma solução de permanganato de potássio 0,5 mol/L (158,0 g KMnO_4 / 2,0 L H_2O deionizada) aquecida a 70°C , foi preparada e posteriormente transferida a um becker onde a fibra acrílica previamente desfiada foi adicionada a essa solução de forma que a mesma ficasse submersa. 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

secagem até peso constante. Após a secagem, a fibra foi armazenada em quantidades individuais de aproximadamente 40,0 g em sacos plásticos identificados.

5.3. Oxigênio Dissolvido (OD)

Para este parâmetro, a coleta da água foi realizada em frasco de vidro com tampa esmerilhada de volume conhecido. Procedeu-se então a fixação do oxigênio utilizando os reagentes cloreto de manganês (R1) e iodeto de potássio (R2). As amostras foram armazenadas no escuro, em água à temperatura ambiente do local de coleta até a chegada em laboratório. O método aplicado é o descrito por WINKLER (1888) modificado por GRASSHOFF et al., (1983).

5.4. pH e Salinidade

O pH da água foi medido com um pH-metro da marca HANNA e a salinidade foi inferida em campo no refratômetro ATAGO.

5.5. Saturação de CO₂

As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno de volume igual a 15 ml e acondicionadas em água à temperatura ambiente do local de coleta para posterior análise em laboratório.

A determinação da alcalinidade foi realizada através da titulação da amostra descrito por CARMOUZE (1994). O cálculo é feito através do modelo de interações iônicas, no programa ALCAGRAN. Através do valor encontrado para a alcalinidade (em mg.dm⁻³) é feito o cálculo da saturação de CO₂, utilizando-se o mesmo programa.

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

Após o término da percolação dos 60 L de água pela fibra, a mesma foi retirada da coluna com ajuda de um pinça e colocada de volta ao plástico identificado com o número de cada amostra.

As amostras foram levadas lacradas até o laboratório de Radioisótopos Aplicados e Estudos Ambientais da Universidade Federal Fluminense.

No laboratório, as fibras foram removidas do plástico, 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 com uma vazão de 6 L min^{-1} , e imediatamente as colunas foram conectadas aos sistemas, para a determinação dos isótopos de ^{224}Ra e ^{223}Ra (Figura 3). Deu-se início às contagens e substituíram-se as colunas até que todas as amostras tivessem sido contadas. Anteriormente, *backgrounds* foram contados no sistema, para a determinação do isótopo de ^{224}Ra e ^{223}Ra . No sistema de coincidência em retardo (RaDeeC) foram utilizados como material de referência dois padrões, ^{232}Th (Tório) e ^{227}Ac (Actínídeo), com a finalidade de verificar o funcionamento do equipamento utilizado. Os dois padrões foram preparados no dia 23/03/2003 na University of South Florida (USA).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro ponto foi amostrado na parte interna do estuário, com salinidade de 1,4 e o último ponto foi coletado em um local com maior influência marinha com salinidade de 31,3, obedecendo assim um gradiente de salinidade ao longo do transecto. No total foram percorridos 48 km do interior da baía até a área costeira.

Picos de atividade ao longo do transecto também foram encontrados inesperadamente na área costeira, sendo possível uma fonte de descarga de água subterrânea que pode estar influenciando o excesso de Ra nos pontos mais externos.

Os resultados obtidos em cada ponto com relação à atividade de ^{223}Ra , ^{224}Ra e salinidade são descritos na tabela 1.

TABELA 1: Concentração dos isótopos de Radio obtidos no transecto amostrado em relação à salinidade e distância entre os pontos

Amostra	Salinidade	*Distância (Km)	^{223}Ra (Bq m ⁻³) (t _{1/2} = 11,4 d)	^{224}Ra (Bq m ⁻³) (t _{1/2} = 3,7d)
1	1,4	-	0,08 ± 0,51%	1,34 ± 6,17%
2	14,7	6	0,30 ± 0,43%	4,57 ± 2,55%
3	21,9	10,6	0,28 ± 2,39%	7,20 ± 16,98%
4	24,1	19,1	0,19 ± 2,49%	3,23 ± 29,40%
5	25,9	25,6	0,25 ± 1,84%	4,20 ± 23,48%
6	28,3	32,6	0,14 ± 0,96%	2,80 ± 9,23%
7	31,1	42,6	0,05 ± 0,30%	1,17 ± 1,70%
8	31,5	46,6	0,05 ± 0,22%	1,36 ± 4,40%
9	31,3	48,6	0,13 ± 0,72%	4,61 ± 17,5%

* Distância em Km dos pontos em relação ao ponto de menor salinidade.

6.1. Caracterização do transecto (Oxigênio Dissolvido, CO₂ e pH)

Durante a realização da coleta de dados, foram analisados parâmetros físico-químicos a fim de caracterizar quimicamente o ambiente estudado.

Dados de pH, oxigênio dissolvido e saturação de CO₂ foram analisados e estão descritos na tabela 2.

TABELA 2: Distribuição de pH, oxigênio dissolvido e saturação de CO₂ distribuídos ao longo dos pontos no transecto.

Pontos	pH	Oxigênio dissolvido	Saturação de CO ₂ (%)
1	7,89	7,59	25,81
2	7,44	7,03	83,36
3	7,59	6,89	117,9
4	7,72	7,19	76,01
5	7,8	7,33	65,05
6	7,89	7,62	72,28
7	8,02	7,80	41,94
8	8,06	7,98	40,95
9	8,1	7,93	32,63

Os valores de oxigênio dissolvido ficaram entre 6,89 e 7,93 mg/L, não ocorrendo grandes variações ao longo do transecto. Tais padrões já foram encontrados dentro do CEP por Machado (2007), onde durante o período de inverno (baixa precipitação), teores de oxigênio dissolvido variaram entre 6,47 e 8,10 mg.dm⁻³.

Os valores encontrados para oxigênio dissolvido e saturação de CO₂ descrevem os pontos amostrados, indicando que no ponto três, onde se encontra a zona de máxima turbidez, a concentração de oxigênio é baixa quando comparada aos outros pontos e a saturação de CO₂ é a mais alta (6,69 e 117,9, respectivamente), isso ocorre devido à alta concentração de partículas nesse local, ocasionando assim baixa produtividade primária, o que conseqüentemente faz com

que os níveis de oxigênio no ambiente diminua, aumentando assim o CO_2 disponível no local. Outro processo que pode ter interferido nestas concentrações de oxigênio é o fato da região da zona de máxima turbidez acumular não só partículas inorgânicas como orgânicas, aumentando assim o consumo de oxigênio pela degradação deste material orgânico, produzindo CO_2 .

Nos pontos da área costeira (7, 8 e 9) e no ponto mais interno da baía foram encontradas as maiores concentrações de oxigênio, resultado da produção primária nesses ambientes associada a uma taxa de respiração e degradação de matéria orgânica mais reduzida. Como consequência há uma queda na saturação de CO_2 nesses pontos, principalmente na área mais interna do estuário com maior influência fluvial. .

6.2. Resultados CTD

No primeiro ponto, na parte mais interna da baía, foram encontrados valores relativamente elevados de turbidez na superfície (17,2 FTU – 1 m), devido à contribuição de partículas oriundas de aporte fluvial que influenciam esse local do CEP.

Nos pontos dois e três foram encontrados os maiores valores relacionados a turbidez na superfície dentro do transecto (11,84 FTU e 20,07 FTU respectivamente – 1 m), tais dados estão relacionados com a desembocadura dos rios Nhundiaquara e Faisqueira, e a zona de máxima turbidez, respectivamente.

A partir do ponto quatro, os valores de turbidez na superfície diminuíram gradativamente até o ponto mais externo do transecto.

Nas maiores profundidades o comportamento da turbidez seguiu padrões semelhantes aos encontrados na superfície. Os pontos dois, três, quatro e seis apresentaram os maiores valores de turbidez no fundo ao longo do transecto. (Figura 7).

No ponto quatro a influência da instalação do Porto de Paranaguá e a atracação dos navios nas áreas próximas ao porto fazem com que os sedimentos de fundo sejam ressuspensos, aumentando assim a turbidez nesse local nas maiores profundidades.

No ponto cinco a turbidez no fundo voltou a diminuir e novamente no ponto seis os valores voltaram a aumentar, chegando a 74 FTU na profundidade de 13 metros, indicando que há ressuspensão de sedimentos de fundo nesse ponto, provavelmente ocasionada pelo momento de maré de enchente, a qual proporciona esta ressuspensão através do atrito com o fundo.

Nos pontos seguintes (7, 8 e 9) a turbidez de fundo diminuiu gradativamente, não ultrapassando valores maiores que 15 FTU nesses locais (Figura 7). Tal fato está relacionado com a granulometria arenosa do local (LAMOUR, 2007), a qual não é facilmente ressuspensa, principalmente em períodos de marés de quadratura.

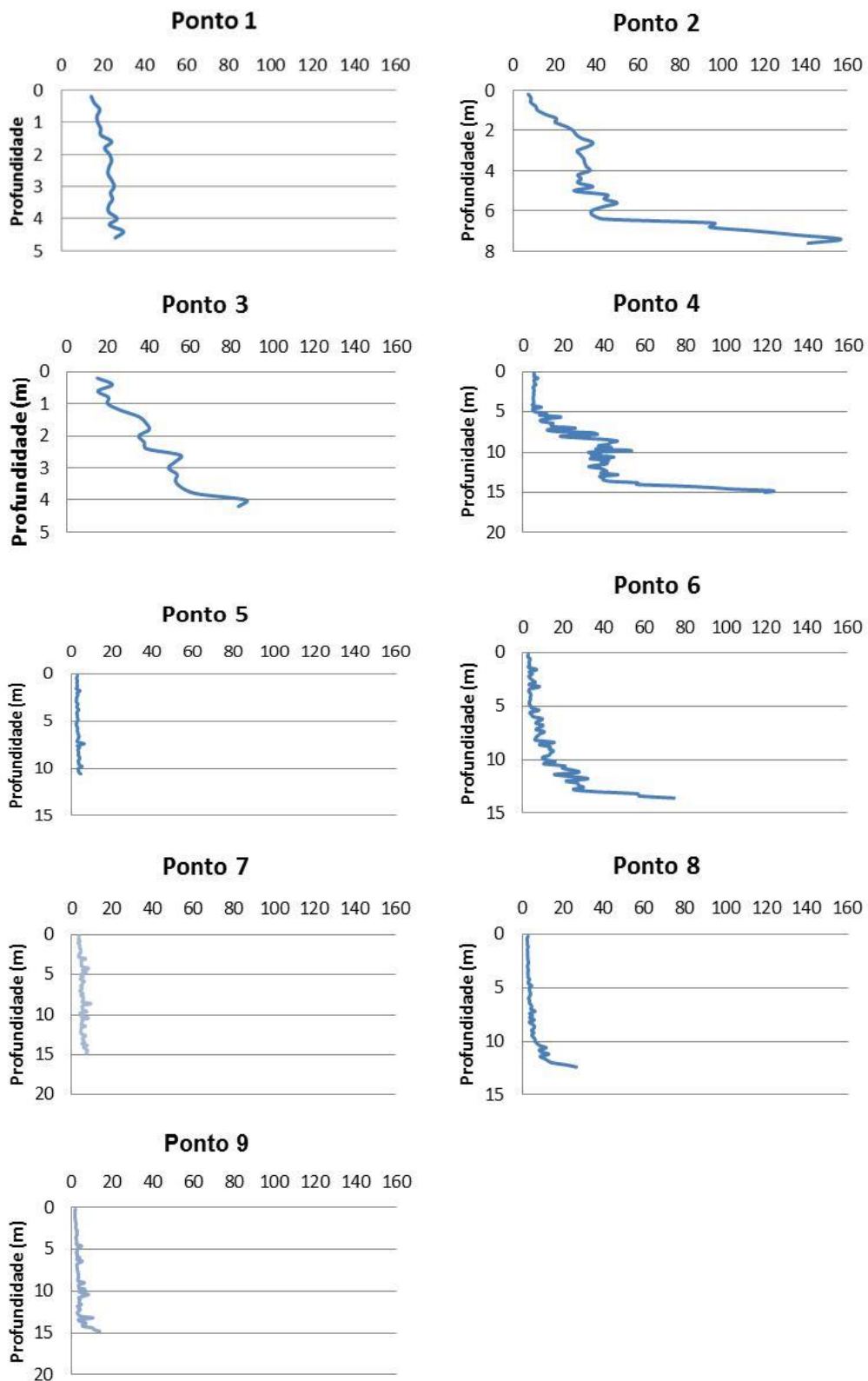


FIGURA 7: Gráficos de turbidez (FTU) em relação à profundidade (M) de cada ponto amostrado

6.3. Distribuição de Ra e salinidade

Em águas doces, o Ra adsorve-se intensamente às partículas; em águas salobras encontra-se principalmente dissolvido (KREST, 2000). Essas diferenças no comportamento químico desse isótopo ocorrem devido a mudanças no coeficiente de adsorção do Ra entre água doce e água do mar. Por isso a tendência do Ra é diminuir ao longo do gradiente de salinidade. O comportamento da atividade de ^{223}Ra e ^{224}Ra ao longo do CEP variou consideravelmente em relação a salinidade, não obedecendo a tendência esperada.

Para ^{223}Ra a maior concentração foi encontrada na salinidade 14,7 (ponto 2) ($0,30 \text{ Bq m}^{-3}$), diminuindo novamente nos demais pontos e aumentando na salinidade de 31,3 (ponto 9) (Figura 8). Na salinidade 14,7 este aumento na atividade do ^{223}Ra pode estar associada ao material particulado provindo da descarga fluvial dos rios Faisqueira e Nhundiaquara. Neste ponto é observado um aumento significativo da turbidez próxima ao fundo (Figura 8), inferindo que este valor da atividade do ^{223}Ra também pode ter como fonte a perturbação nos primeiros centímetros da coluna sedimentar. A atividade deste isótopo de Ra no próximo ponto do transecto (ponto 3) é muito similar ($0,28 \text{ Bq m}^{-3}$) e a turbidez aumenta na camada superficial da coluna d'água, podendo indicar sua relação direta com o material particulado.

A distribuição horizontal da atividade do ^{224}Ra manteve um padrão parecido com a do ^{223}Ra ao longo do gradiente de salinidade, tendo seu valor máximo na salinidade 21,9 (ponto 3) ($7,20 \text{ Bq m}^{-3}$), diminuindo nos pontos seguintes e voltando a aumentar sua atividade na salinidade 31,3 (Figura 8). O valor máximo de atividade do ^{224}Ra possivelmente está associado ao aumento do material particulado, evidenciado pelos altos valores de turbidez (Figura 7), nesta região. Noernberg (2001) definiu nesta localidade a presença da zona de máxima turbidez (ZMT) do eixo L – O do CEP. Assim, os valores elevados da atividade do ^{224}Ra é suportada pelos processos de dessorção das partículas fluviais com o aumento da força iônica, bem como pela difusão dos sedimentos através da atividade do ^{228}Th .

É importante ressaltar para o ponto 3, 4 e 5 a proximidade com o porto de Paranaguá e a possível influência de suas atividades industriais nas concentrações de Ra, em especial para a produção de fertilizantes, o qual tem como subproduto o

fosfogesso que leva em sua composição U e o Th, precursores do Ra durante o decaimento de suas atividades.

SILVA (2004) relacionou aumento das atividades de isótopos de Ra no estuário de Santos com a produção e disposição do fosfogesso. .

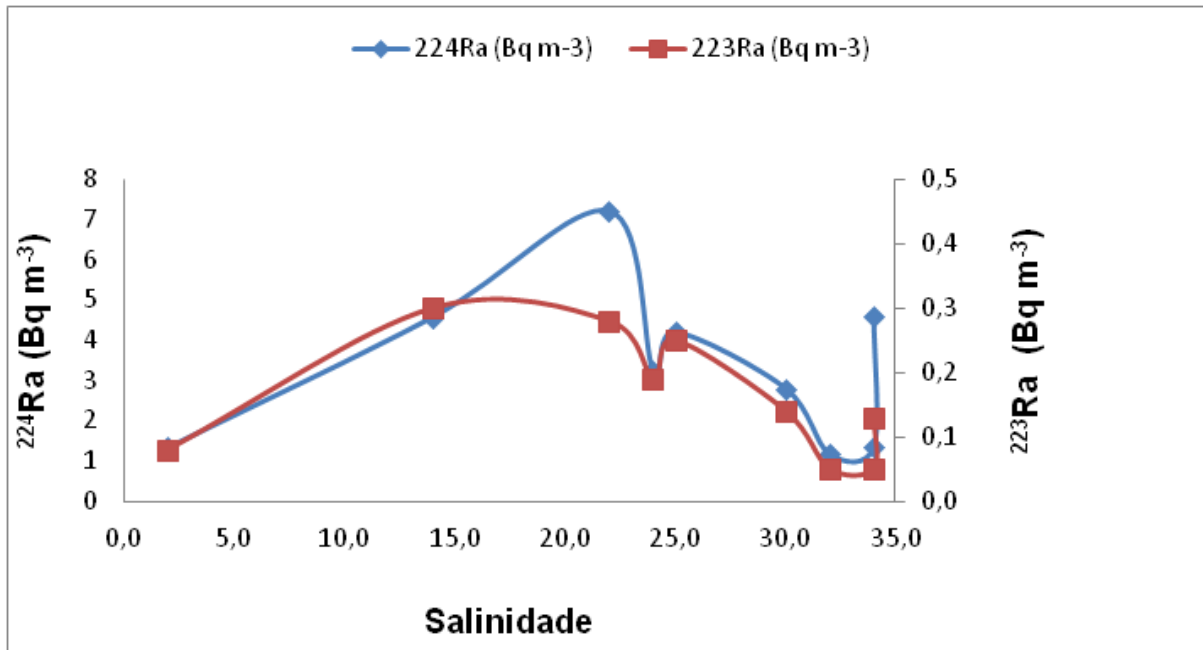


FIGURA 8: Gráfico com concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra ao longo do gradiente de salinidade do transecto.

Hwang et al (2005) em seu estudo constatou que as atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra foram maiores na parte interna da Baía, concluindo ainda que a fonte de raios de meia-vida curta para áreas costeiras são provenientes principalmente das águas das partes internas da Baía Yeoja, e as anomalias nos padrões de distribuição de Ra podem estar associados ao decaimento desse isótopo e possíveis entradas secundárias adjacentes às margens rasas que podem contribuir para a adição de Ra no sistema. Ainda nesse estudo foi observado que as concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra no interior da baía foram maiores que nos demais pontos, indicando similaridades com os pontos analisados no presente estudo. Os valores para ^{223}Ra oscilaram entre 1,6 dpm 100L⁻¹ dentro da baía com salinidade 11 e 0,9 dpm 100L⁻¹ na parte mais externa para salinidade de 30. Para o ^{224}Ra os valores encontrados nesse estudo foram de 18 dpm 100 L⁻¹ no ponto com menor salinidade de 11 e 8,6 dpm 100 L⁻¹ no ponto com maior salinidade de 30. Mostrando que em pontos com maior influência marinha a tendência da concentração do Ra é diminuir.

No transecto amostrado o Ra exibiu um comportamento anômalo em alguns pontos. Isto ocorre devido à presença de diversos compartimentos (*end members*) como rios, canais de maré, manguezais, descarga subterrânea e águas costeiras, bem como processos industriais (fertilizantes), que podem influenciar, agindo separadamente ou em conjunto, nas atividades dos isótopos de rádio.

No estudo de Hancock (1995), o excesso desse isótopo foi encontrado na maior salinidade de 35, devido à fonte de descarga subterrânea detectada nesse local.

Em vários estudos a atividade de ^{224}Ra é maior quando comparada ao ^{223}Ra , indicando que os sedimentos de fundo podem ser responsáveis por grande parte do incremento de Ra no ambiente marinho (Souza, 2010; Hancock, 1995; Lee, 2004; Vieira, 2011; Gomes, 2010; Teixeira, 2004). No trabalho de Moore (2000) esse padrão não foi encontrado, devido ao fato da fonte desses isótopos não ser proveniente da difusão dos sedimentos de fundo e sim da descarga de água subterrânea detectada no local.

Lee (2004) no estudo realizado na Baía Ulsan na Coreia, encontrou atividades ^{224}Ra condizentes com o presente estudo. As maiores atividades foram encontradas no interior da baía, onde há grande influência de aporte fluvial e as menores atividades foram encontradas nas partes mais externas, devido ao tempo de decaimento desse isótopo ser na escala de poucos dias e altas atividades de Ra não conseguem atingir a área costeira.

Vieira (2011) no estudo realizado na Antártica, encontrou em diferentes estações atividades de ^{223}Ra e ^{224}Ra relativamente elevadas na superfície quando comparadas com a distância em relação a costa de cada local amostrado.

Teixeira (2004) em seu estudo em Ubatuba (SP) encontrou valores maiores de ^{223}Ra e ^{224}Ra em áreas próximas a costa, corroborando o trabalho de Gomes (2010) que encontrou maiores atividades dos isótopos de Ra em pontos de menor salinidade na plataforma costeira em Ilha Grande (RJ).

Souza (2010) encontrou maiores concentrações de ^{223}Ra e ^{224}Ra na área costeira com salinidade de 8,5, sendo que a medida que os pontos amostrados se distanciaram da costa a atividade de Ra diminui gradativamente.

6.4. Análise Estatística

Na Tabela 3 são apresentados os coeficientes de correlação de Spearman envolvendo os isótopos de Ra em relação à distância dos pontos de coleta, pH, salinidade, saturação de CO₂, oxigênio dissolvido e turbidez.

TABELA 3: Coeficientes de correlação da amostragem.

	²²³ Ra	²²⁴ Ra	Sal.	Distância	CO ₂	OD	pH	Turbidez
²²³ Ra	-----							
²²⁴ Ra	0.76	-----						
Sal.	-0.59	-0.20	-----					
Distância	-0.54	-0.08	0.98	-----				
CO ₂	0.79	0.53	-0.33	-0.36	-----			
OD	-0.87	-0.51	0.79	0.8	-0.78	-----		
pH	-0.54	-0.08	0.98	1	0.36	0,8	-----	
Turbidez	0,42	0,06	-0,83	-0,88	0,48	-0,78	-0,73	-----

Pode-se notar uma forte correlação de 76% entre os isótopos de meia vida curta (²²³Ra e ²²⁴Ra), mostrando que os dois possuem comportamentos parecidos no ambiente.

O ²²³Ra apresentou boa correlação com todos os parâmetros analisados, já o ²²⁴Ra a correlação foi significativa apenas com a saturação de CO₂ e oxigênio dissolvido.

A baixa correlação entre ²²⁴Ra e salinidade indica que a atividade desse isótopo não depende apenas da salinidade e pode ser associado a outros fatores, como descarga de água subterrânea e difusão de sedimentos de fundo.

A correlação significativamente negativa entre os isótopos de Ra e o oxigênio dissolvido demonstra que estes elementos podem estarem sendo retirados da coluna d'água através do processo de coprecipitação com óxi-hidróxidos. Porém, em condições mais anóxicas estes isótopos podem ser disponibilizados através da redução de certos compostos.

Souza et al. (2010) observaram que apenas em condições de maiores vazões, ou seja durante um período chuvoso, as correlações entre os isótopos de Ra e as variáveis ambientais analisadas foram estatisticamente significativas.

7. CONCLUSÃO

Foram encontradas diferentes respostas de concentração de rádio nos pontos amostrados, demonstrando a variabilidade dos isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra no meio hídrico do CEP. Alguns pontos apresentaram concentrações excessivas de rádio, devido a seu aporte por diferentes fontes que podem ser de origem fluvial, processos de difusão nos sedimentos e aporte de água subterrânea, as quais podem contribuir para o acréscimo desse elemento no sistema.

Foram gerados os primeiros dados de isótopos de Ra para o CEP, onde a metodologia aplicada mostrou-se adequada e os resultados são muito similares aos trabalhos já realizados no Brasil, mesmo que estes dependam de uma gama de fatores geológicos e hidrodinâmicos característicos para cada região.

As maiores atividades de Ra dentro do CEP foram encontradas nos pontos onde a zona de máxima turbidez exerce influência sobre a concentração de material particulado disposto no ambiente, afirmando que o excesso de rádio nesses pontos é proveniente da dessorção de partículas suspensas na coluna massa d' água.

A presença de fábricas de fertilizantes nas áreas próximas ao CEP, também pode estar contribuindo no incremento de Ra no estuário, os pontos ao longo do transecto onde há possível presença de rejeitos dessas fábricas apresentaram atividades de rádio em excesso, o que pode ser relacionado ao tráfego de navios do Porto de Paranaguá que transportam fertilizantes ou aos rejeitos oriundos dessas fábricas que chegam até o estuário.

O padrão observado em outros trabalhos para atividade de rádio foi similar ao encontrado no presente trabalho, com aumento nas atividades dos isótopos de Ra nas áreas internas do estuário e região costeira. Porém, neste trabalho não foi possível calcular a idade aparente da razão $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ com a finalidade de determinar o tempo de residência das massas d' água e seus processos de mistura. Isto se deve a falta de dados dos demais compartimentos (*end members*) que podem influenciar nas atividades destes isótopos, como os rios, descarga subterrânea e região costeira adjacente.

Por fim, ressalta-se a importância da SGD nos fluxos laterais (de bordas) tanto internamente nos estuários quanto nas regiões costeiras, a qual influencia

diretamente no transporte e aporte, não só de água doce, mas de nutrientes e poluentes. Desta forma são necessárias novas abordagens e pesquisas contínuas com estes excelentes traçadores.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGULO, R.J.; **Geologia da planície costeira do Estado do Paraná**. 334 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

BONOTTO, D.; SILVEIRA, E. **Geoquímica do Urânio aplicada a águas minerais**. São Paulo: Unesp: 2006.

BURNETT, W.C. et al. (2008). Radon and Radium Isotopes as Tracers of Submarine Groundwater Discharge e Results from the Ubatuba, Brazil SGD Assessment Intercomparison. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 76, p. 501-511.

BUTTS, J et al. (1988). A Simplified Method for ^{226}Ra Determinations in Natural Waters. **Marine Chemistry**, v. 25, issue 4, p. 349-357.

CABLE, J.E.; BURNETT, W.C; CHANTON, J.P.; WEATHERLY, G.L. (1996). Estimating groundwater discharge into the northeastern Gulf of Mexico using radon-222. **Earth and Planetary Science Letters**, 144, p . 591-604.

CARMOUZE, J. P. (1994). O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. Edgard Blücher: FAPESP.

CAZATI, C. **FRACIONAMENTO DO FÓSFORO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ**. 95 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) Setor de Ciências da Terra, universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

COCHRAN, J. Kirk et al. (2006). Natural Radionuclides as Tracers of Coastal Biogeochemical Processes. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 88, p. 376- 379.

CHARETTE, M.A.; BUESSELER, K.O.; ANDREWS, J.E. (2001). Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater derived nitrogen to a Cape Cod estuary. **Limnol Oceanogr**, vol. 46, p. 465-470.

CHARETTE et al., (2003). Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. **Marine Chemistry**. V.84, p. 113-121.

CHEN, J.H., EDWARDS, R.L., WASSERBURG, G.J. (1986). 238-U, 234-U and

DULAIIOVA, H ; BURNETT, W.C. (2008). Evaluation of the Flushing Rates of Apalachicola Bay, Florida via Natural Geochemical Tracers. **Marine Chemistry**, v. 109, p. 395-408.

ELSINGER, R.J.; MOORE, W.S. (1980). Ra-226 behaviour in the Pee Dee River-Winyah Bay estuary. **Earth and Planetary Science Letters**, vol. 48, p. 239-249.

ELSINGER, R.J.; MOORE, W.S. (1983). Ra-224, Ra-228 and Ra-226 sources in Winyah Bay and Delaware Bay. **Earth and Planetary Science Letters**, vol. 64, p. 430-436.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMILING, K. (1983). Methods of Seawater Analyses, 2. ed., Verlag Chemie: Weinheim.

HANCOCK et al. (1996). Source and distribution of dissolved radium in the Bega River estuary, Southeastern Australia. **Earth and Planetary Science Letters** , pp. 145- 155.

HAWANG et al. (2005). Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes. **Marine Chemistry** , pp. 61–71.

IAPAR – INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ. (2000). Cartas climáticas do Estado do Paraná. Londrina/PR.

IVANOVICH, M. & HARMON, R.S (1992). Uranium serie disequilibrium; Applications to Environmental Problems. 2.ed. Oxford, **Claredon Press**, p.571, 1992.

JOSEPH et al. (1971). Sources of Radioactivity and their Characteristics. In: Committee on Oceanography National Research Council, **Radioactivity in the Marine Environment**, chapter 2, National Academy of Sciences, Washington.

KELLEY, R.P.; MORAN, S.B. (2002). Seasonal changes in groundwater input to a well-mixed estuary estimated using radium isotopes and implications for coastal nutrient budgets. ***Limnol Oceanogr***, vol. 47, p. 1796-1807.

KREST, M. et al. (1999). ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Mixing Zones of the Mississippi and Atchafalaya Rivers: indicators of groundwater input. ***Marine Chemistry***, v. 64, p. 129-152.

KREST, J.M.; MOORE, W.S.; GARDNER, L.R.; MORRIS, J. (2000). Marsh nutrient export supplied by groundwater discharge: evidence from radium measurements. ***Glob. Biogeochem. Cycles***, vol. 14, p. 167-176.

LAURIA, D.C. (1999). **Transporte de Radionuclídeos Naturais e Elementos das Terras Raras Leves no Sistema Lagunar de Buena, RJ**. 133 p. Tese de Doutorado-Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

LAMOUR M. (2007). **Morfodinâmica sedimentar da desembocadura do complexo estuarino de Paranaguá – Pr.** 177 f. Tese (Pós Graduação em Geologia) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R.M.; MACHADO, E.C.(2000). The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: Ecological Studies, ***Coastal Marine Ecosystems of Latin America***. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 144, p. 131-145.

LEE, J.S et al. (2005). Radium Isotopes in the Ulsan Bay. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v. 82, p. 129-141.

LEVY, M.; MOORE, S. (1985). ^{224}Ra in Continental Shelf Waters. ***Earth and Planetary Science Letters***, v. 73, p. 226-230.

LI, Y.H et al. (1977). The Flux of ^{226}Ra from Estuarine and Continental Shelf Sediments. ***Earth and Planetary Science Letters***, v. 37, p. 237-241.

LI, Y.H.; CHAN, L.H. (1979) Desorption of Ba and Ra-226 from river-borne sediments in the Hudson Estuary. ***Earth and Planetary Science Letters***, vol. 43, p. 343-350.

MACHADO, C. **Caracterização Química do Material Particulado em Suspensão e Sedimentos Superficiais na Zona de Máxima Turbidez no Eixo Leste – Oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), Pr, Brasil.** Dissertação (Mestrado em geologia Ambiental) Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MANTOVANELLI, A. **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem.** 146 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

MARONE, E. et al. (1995). *Caracterização física das condições oceanográficas, meteorológicas e costeiras das zonas estuarinas da Baía de Paranaguá.* In: CONGRESSO LATINO – AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 6., Mar del Plata, Argentina. Resumos. p. 129.

MOORE, W.S. (1980). Radium Isotopes in Sub-Arctic Waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 6, p. 437-446.

MOORE, W.S. (1996). Large Groundwater Inputs to Coastal Waters Revealed by ^{226}Ra Enrichments. **Nature**, v. 380, p. 612-614.

MOORE, W.S. (2000). Ages of Continental Shelf waters determined from Ra-^{223} and Ra-^{224} . **J. Geophys. Res.** V. 105, p. 22,117-22,894.

MOORE, W.S. (2003) Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes. **Biogeochemistry**, vol. 66, p. 75-93.

MOORE, W.S. (2008). Fifteen Years Experience in Measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by Delayed Coincidence Counting. **Marine Chemistry**, v. 109, p. 188-197.

MOORE, W.S.; OLIVEIRA, J. (2008). Determination of Residence Time and Mixing Processes of the Ubatuba, Brazil, Inner Shelf Waters Using Natural Ra Isotopes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 76, p. 512-521.

NOERNBERG, M. A. Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá: um estudo utilizando dados Landsat-TM e medições in situ. 118 f. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental – Departamento de Geologia), Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

PAULA, E. V.; CUNICO, C. (2005). **Caracterização físico-geográfica da Baía de Antonina e bacia de drenagem**. Relatório Técnico. Projeto CAD, Terminais Portuários da Ponta do Félix. Antonina.

RAMA et al. (1987). A New Method for the Rapid Measurement of ^{224}Ra in Natural Waters. **Marine Chemistry**, v. 22, p. 43-54.

RAMA; MOORE, W.S. (1996). Using the Radium Quartet for Evaluating Groundwater Input and Water Exchange in Salt Marshes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, nº 23, p. 4645-4652.

SÁ, F. **Geoquímica do arsênio no Complexo Estuarino da baía de Paranaguá- PR**. 128f. Tese (Doutorado em Geociências) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2008.

SILVA, P. **Caracterização Química e Radiológica dos Sedimentos do Estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos**. 282 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2004.

SOARES, C.R.; ANGULO, R.J.; LESSA, G.C. Morfodinâmica dos ambientes atuais, evolução da planície durante o Quaternário e problemas de erosão costeira. VI Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário. Publicação Especial no 2. Roteiro da Excursão ao Litoral do Estado do Paraná, 127p. 1997.

SOUSA, K. **Estudo dos fluxos fluviais de isótopos naturais de rádio e bário dissolvido para as enseadas de Ubatuba, litoral norte do estado de São Paulo**. 171 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SOUZA, T. **Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.

SOUZA, T. et al. (2010). Use of multitracers for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River estuary. **Journal of Environmental Radioactivity**. pp. 564–570.

SHAW (1998). The flux of barium to the coastal Waters of the southeastern USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 62, p. 3047-3054.

SWARZENSKI, P. (2007). Ra and Rn isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in Tampa Bay, Florida. **Marine Chemistry**. V. 104, p. 69–84

TEIXEIRA, W. **Determinação das Concentrações dos Isótopos Naturais de Ra em amostras costeiras do litoral norte do Estado de São Paulo**. 103 f. Dissertação (Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2004.

TORGERSEN, T et al. (1996). ^{224}Ra Distribution in Surface and Deep Water of Long Island Sound: sources and horizontal transport rates. **Continental Shelf Research**, v. 16, nº 12, p. 1545-1559.

TUREKIAN, K.K. et al. (1996). Transfer Rates of Dissolved Tracers Through Estuaries Based on ^{228}Ra : a study of Long Island Sound. **Continental Shelf Research**, v. 16, nº 7, p. 863-873.

VIEIRA, L. **Aplicação dos Isótopos Naturais de Ra e do ^{234}Th como traçadores do carbono orgânico exportado para o Estreito de Bransfield, Antártica**. 153 f. Dissertação (Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2011.

WINDOM, H et al., (2006). Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. **Marine Chemistry**, v.102, p. 252-266.

YANG et al. (2002). Factors controlling excess radium in the Nakdong River estuary, Korea: submarine groundwater discharge versus desorption from riverine particles. **Marine Chemistry**, p.1– 8.