



Comportamento de Cs e Co em Sedimentos Marinhos da Enseada de Piraquara de Fora - Angra dos Reis

I. M. Ferreira^a; F. M. Carvalho^{a,b}; D. C. Lauria^a

^a Instituto de Radioproteção e Dosimetria/ Divisão de Radioproteção Ambiental e Ocupacional, 22783-127,
Rio de Janeiro, RJ, Brasil

^b Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca/ Departamento de Engenharia Ambiental,
20271-110, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil
dejanira@ird.gov.br

ABSTRACT

The release of ^{137}Cs and ^{60}Co in the liquid effluents from the Angra dos Reis power plants could radiologically impact the Saco de Piraquara de Fora (SPF) inlet. The mobility and trend of the radionuclides in the water-sediment compartment were investigated by studies of thermodynamic and sorption-desorption. The values of distribution coefficients (K_d) were around 500 L. kg^{-1} for ^{60}Co and 400 L. kg^{-1} for ^{137}Cs that are lower than the literature values. The predominance of kaolinite in the clay fraction may have played a major role in the low observed K_d values. For both radionuclides, the sorption was higher for the sediment with higher cation exchange capacity, and the equilibrium conditions were reached only after the third day. Despite the relatively low K_d values and low sorption rates, both can considerably be accumulated in sediments, and the sorption reactions are partially irreversible. ^{60}Co and ^{137}Cs accumulate in orders of magnitude of 10^{10} and $10^9 \text{ Bq g}^{-1}_{\text{sediment}}$, respectively, which shows the ability of the sediments to remove and retain much of the ^{137}Cs and ^{60}Co released by the power plants. Considering the range of temperature of the SPF water, both sorption and desorption of the two metals increase with temperature. However, in general, the retention rates of the radionuclides in sediments remain constant. The sorption sites are heterogeneous since the sorption data can be adjusted by the Langmuir and Freundlich isotherms. The sorption of Co and Cs are endothermic processes, which are spontaneous at low temperature.

Keywords: ^{137}Cs , ^{60}Co , sediment, sorption, desorption.

1. INTRODUÇÃO

A presença de isótopos radioativos no ambiente pode resultar na exposição externa humana e da biota não humana à radiação. Adicionalmente, isótopos radioativos podem ser incorporados pela fauna e flora, seguindo uma cadeia alimentar de transferência para os seres humanos, aumentando sua exposição interna.

Ainda que de forma planejada e monitorada, liberações de efluentes radioativos líquidos por parte de usinas nucleares transferem isótopos radioativos para o meio ambiente, contribuindo diretamente para o impacto radiológico ambiental. Em consequência, torna-se relevante o conhecimento do comportamento dos radioisótopos presentes nestas liberações, especificamente sua dispersão e acumulação (1). Neste contexto, o sedimento é uma matriz particularmente relevante, levando-se em conta sua capacidade de sorção de metais, sendo um acumulador de metais de alta eficiência. É, portanto, uma matriz ambiental crucial em programas de monitoramento ambiental alusivos as liberações de metais em corpos hídricos (2).

A interação entre os radionuclídeos e os sedimentos é principalmente governada pelos processos de sorção e dessorção. Sorção representa a transferência de uma substância da fase aquosa para a fase sólida, já a dessorção representa a liberação da substância de uma partícula para a fase líquida. Ambos são frequentemente representados pelo coeficiente de distribuição (K_d), o qual descreve quantitativamente a partição, ou a transferência, da substância entre as duas fases e é o parâmetro usado para caracterizar a mobilidade de metal no ambiente. Entretanto, o valor deste parâmetro varia muito em função da química das soluções aquosas e sólidas. Características dos sedimentos, como tipo e teor da argila, teor de finos (teor de silte + argila), capacidade de troca catiônica (CTC), teor e características da matéria orgânica (MO) e teor de óxidos de manganês e ferro tanto podem interferir na eficiência da transferência dos metais da água do mar para os sedimentos, quanto na velocidade com que a transferência ocorre e na retenção dos metais nos sedimentos (3-8). Características do ambiente, como temperatura e tempo de residência da água na área (que aumenta o tempo de contato metal-sedimento), também influem no grau de sorção e retenção de metais nos sedimentos.

Para avaliação do impacto radiológico ambiental, são utilizadas equações matemáticas que tentam simular o comportamento do radionuclídeo no ambiente. Estas equações utilizam parâmetros de transferências. Embora valores de parâmetros genéricos possam ser utilizados para uma avaliação preliminar, para uma avaliação do comportamento do radionuclídeo mais realista, sugere-se que os parâmetros sejam estabelecidos especificamente para o local em estudo (9).

As usinas nucleares que compõem a Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA) dispõem de plantas de resfriamento que utilizam água captada em Itaorna - as quais são lançadas no Saco de Piraquara de Fora (SPF). Dentre os isótopos radioativos liberados pelo CNAAA, os isótopos de Co e Cs são considerados os mais importantes por suas contribuições (99,6%) para a dose externa (10, 11). Estudos sobre sedimentação de material em suspensão no SPF levaram a escolha de dois pontos de amostragem localizados na área de máxima sedimentação potencial, e, portanto, de maior impacto (12). A monitoração dos radionuclídeos nestes locais é considerada crucial para avaliação do impacto radiológico ambiental, pois seriam os primeiros a indicar o incremento da contaminação no meio marinho. O programa de monitoração ambiental (PMA) realizado pelo CNAAA e o programa de controle da monitoração do sitio, realizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IRD/CNEN) têm encontrado concentrações baixas de ^{60}Co e ^{137}Cs nos sedimentos destes pontos ao longo do tempo (12,13).

Uma vez que o valor de Kd varia conforme as condições do meio (isto é, composição iônica da água, características do sedimento, pH, potencial redox, temperatura, etc.) (14-16), a fim de compreender a mobilidade dos radionuclídeos no ambiente e melhorar a confiabilidade das previsões dos modelos ambientais, pesquisas sobre a sorção e dessorção de ^{137}Cs e ^{60}Co e determinação de coeficientes de distribuição água-sedimento vem sendo realizadas mundialmente (17-23). No entanto, a maioria das pesquisas e muitos dos dados de Kd disponíveis na literatura são decorrentes de pesquisas realizadas em regiões de clima temperado. Os dados de ambientes tropicais são escassos (15). Por conseguinte, esta pesquisa contribui por trazer informações importantes para diminuir a lacuna existente.

Esta pesquisa avalia o potencial de retenção dos isótopos radioativos dos metais Co e Cs e os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da sorção e dessorção dos metais em sedimentos de fundo, cruciais para o PMA do CNAAA, através de experimentos utilizando o método “*batch* agitado”. O objetivo geral foi aumentar o conhecimento e o entendimento sobre a interação de sedimentos

marinhos com os isótopos radioativos de metais em ambientes intemperizados e de elevadas temperaturas ambientais, como o brasileiro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

As componentes da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA) - as usinas nucleares Angra I e Angra II - utilizam plantas de resfriamento alimentadas por água captada na Enseada de Itaorna. Por outro lado, o Saco de Piraquara de Fora (SPF) - localizado na Baía da Ribeira, interior da Baía da Ilha Grande, Angra dos Reis – RJ (S23°00.840; W44°26.493) (Figura 1) - recebe os efluentes do processo de resfriamento através de um conduto de 1 km de extensão a uma temperatura aproximada de 40°C, em uma vazão total de 120 m³.s⁻¹ (24, 25). Como efeito colateral, ocorre uma elevação de até 7°C na temperatura da água do mar, que normalmente se situa na faixa de 24°C a 31°C (11). A profundidade do SPF está na faixa de 5 a 11 metros (10).

Os contaminantes radioativos de maior ocorrência nos efluentes da CNAAA compreendem ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn, ⁵¹Cr e ⁵⁹Fe, sendo que, dentre eles, são considerados mais relevantes os radioisótopos de céscio e cobalto, que contribuem majoritariamente (99,6%) para a dose externa (10). Em termos anuais, estima-se que as duas usinas juntas liberam, aproximadamente, 5,07 10⁸ Bq de ¹³⁷Cs. As projeções de liberação de ⁶⁰Co pelas usinas Angra 1 e Angra 2 correspondem a 2,83 10⁷ Bq e 7,40 10¹⁰ Bq, respectivamente (11,12).

Caracterizada por fluxos de baixa velocidade, a propagação de marés no SPF determina o padrão local de circulação hidrodinâmica, conflitante com a alta intensidade (cerca de 120 m³.s⁻¹) de fluxo de descarga dos efluentes líquidos das usinas. Nestas condições, ocorre uma perturbação do padrão hidrodinâmico local, com a formação de um vórtice extenso que intensifica as correntes próximas ao ponto de liberação, as quais promovem a remoção do sedimento de baixa granulometria. Por outro lado, a vazão média do escoamento na enseada é pequena, da ordem de 0,10 m³/s, o que conjuminada com a troca mínima de água entre a enseada e o oceano pode resultar num grande tempo de contato entre os radionuclídeos e os sedimentos, o que resultaria numa maior retenção dos poluentes nos sedimentos da enseada (11,12).

A sorção dos poluentes tanto pode se dar no material em suspensão, que posteriormente pode se depositar no fundo do mar, quanto diretamente nos sedimentos de fundo. Neste contexto, estudos realizados pela Eletronuclear sobre simulações de trajetórias de partículas apontaram que as áreas de deposição de sedimentos no SPF deveriam ocorrer dentro de um raio de aproximadamente 1 km do ponto de descarga (13). Baseado neste estudo, foram escolhidos os pontos de monitoramento de sedimento marinho na área de impacto do SPF: PT-01 (a 360 metros do ponto de descarga) e PT-02 (a 605 metros do ponto de descarga). As amostras de sedimento nestes pontos tem eventualmente apresentado concentrações detectáveis, mais sempre baixas, de ^{137}Cs e ^{60}Co , (12, 13, 26).

2.2. Coleta e preparo do sedimento

As amostras de água e sedimento foram coletadas nos dois pontos de monitoração na área de impacto no Saco de Piraquara de Fora (SPF), PT-01 localizado a cerca de 360 metros de distância do ponto de descarga dos efluentes no SPF, onde verificaram a deposição preferencial de sedimentos em suspensão no SPF, e PT-02 localizado a cerca de 605 m de distância do ponto de descarga e o PT-01 a cerca de 360 metros da descarga (S23°00. 840'; W44°26. 493'), figura 1.

Figura 1: Locais de monitoramento na Enseada do Saco de Piraquara de Fora.



Para a coleta foi utilizado um busca-fundo manual tipo *Van Veen* e uma garrafa oceanográfica tipo *Van Dorn*. Em seguida, cerca de 4 kg das amostras de cada sedimento foram armazenadas em sacos

de polietileno e transferidas para o IRD, onde uma alíquota foi separada e enviada à EMBRAPA Solos para determinação de parâmetros como a distribuição granulométrica, a capacidade de troca catiônica, análise mineralógica de fração argila, matéria orgânica bem como óxidos de ferro e manganês. A análise granulométrica dos sedimentos foi realizada pelo método da pipeta, a capacidade de troca catiônica pela substituição de sódio a partir da matriz e determinação de sódio deslocado por ICP-OES, a matéria orgânica pelo método de oxidação de persulfato aquecido, e os óxidos de ferro e manganês por espectrofotometria por absorção atômica no extrato sulfúrico (27). Aproximadamente 1 kg das amostras de sedimento foram submetidos a secagem em estufa a 80 °C por 48 horas até peso constante, sendo posteriormente desagregadas e peneirados em peneira de nylon 2 mm (28-31).

Aproximadamente 300 g das amostras de sedimento foram transferidas para recipientes de polietileno de capacidade de 310 ml. As amostras foram analisadas por espectrometria gama com detector HPGe 45% para determinação de ^{137}Cs (661 keV) e ^{60}Co (1173 e 1332 keV). O tempo de contagem foi de 16 horas para cada amostra.

2.3. Cinética de sorção e dessorção de ^{137}Cs e ^{60}Co

2.3.1. Cinética de sorção e determinação dos coeficientes de distribuição (K_d)

Realizou-se o experimento de cinética de sorção de ^{137}Cs e ^{60}Co em temperatura de $27^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ (temperatura média da água no SPF) e umidade relativa do ar em 65%, com o auxílio de um climatizador. Alíquotas de 0,5 g do sedimento seco e triturado foram transferidas para tubos *Falcon* de 50 ml juntamente com 35 ml de água do mar do SPF. Vale aqui destacar que para o estabelecimento da razão massa/volume foram considerados os recursos laboratoriais existentes, a preocupação em minimizar a manipulação das soluções radioativas e a geração de rejeitos e o atendimento á recomendação de que a razão m/v deveria ser tal que a porcentagem de radionuclídeo adsorvido deveria ser superior a 20%, e ainda melhor se superior a 50% (32). A premissa de que para a razão m/v de 1/70, os valores de K_d reportados na literatura para os dois radionuclídeos resultariam numa adsorção superior a 50% foi confirmada nos primeiros experimentos de sorção.

O sistema sedimento-água permaneceu em repouso por uma semana para a rehidratação do sedimento, simulando deste modo as condições ambientais existentes antes das descargas dos radionuclídeos (17, 28, 33).

Após este período, uma atividade de 100 Bq de ^{60}Co e 100 Bq de ^{137}Cs , de uma solução contendo $1000 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ de cada radionuclídeo em HCl 0,1 N, foi adicionada em cada tubo. O reajuste de pH de cada amostra para pH da água do mar, $8,0\pm 0,2$, foi realizado utilizando gotas de solução de NaOH $0,1 \text{ moles L}^{-1}$. As amostras foram posicionadas em mesa agitadora para realização do método “*batch* agitado” (32), ocorrendo a retirada de subgrupos em diferentes períodos de tempo (0,17; 0,25; 1; 3; 5; 8; 10; 12 e 15 dias). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Após agitação, as amostras foram centrifugadas com rotação de 3600 rpm durante 5 minutos, para separação das fases. Para adoção deste procedimento foram comparadas as concentrações de ^{137}Cs e ^{60}Co na fase líquida de amostras cujas fases foram separadas por centrifugação, nas condições acima descritas, analisadas por espectrometria gama para determinação de ^{60}Co e ^{137}Cs , filtradas em membrana $0,2 \mu\text{m}$ e novamente analisadas por espectrometria gama (32). Nenhuma diferença estatisticamente significativa (teste t, $p=0.01$) foi encontrada entre os resultados das concentrações de radionuclídeos nas fases líquidas separadas apenas por centrifugação e aquelas filtradas após centrifugação.

Amostras em branco contendo apenas água do mar e os radionuclídeos foram preparadas nas mesmas condições de pH, temperatura e tempo de agitação de 8 dias, com a finalidade de verificar a sorção nas paredes do frasco Falcon.

Uma alíquota de 30 ml da solução sobrenadante de cada amostra foi enviada para análise por espectrometria gama, utilizando um detector de germânio ultrapuro (HPGe) com eficiência relativa de 20%. As atividades foram obtidas dos fons picos 661 keV para o ^{137}Cs e para ^{60}Co pelos fons picos 1173 e 1332 keV. O tempo de contagem foi de 3600 segundos para cada amostra, com uma atividade mínima detectável de $1,28 \cdot 10^{-2} \text{ Bq}$ para ^{60}Co e de $4,14 \cdot 10^{-2} \text{ Bq}$ para ^{137}Cs .

Com os resultados obtidos foram calculados os valores percentuais de radionuclídeos sorvidos e os valores dos coeficientes de distribuição K_d (L kg^{-1}), o qual é definido como a razão entre a concentração do radionuclídeo sorvido por unidade de massa de sedimento, após um tempo (t) de contato entre as fases, sendo calculado pela Equação 1:

$$K_d = \frac{A_{eq}}{C_{eq}} \quad (1)$$

Sendo A_{eq} a concentração do radionuclídeo por unidade de massa do sedimento ($Bq\ kg^{-1}$) e C_{eq} a concentração do radionuclídeo por unidade de volume de solução ($Bq\ L^{-1}$).

A porcentagem do radionuclídeo sorvido é calculado pela Equação 2:

$$\% A_{sed} = \frac{(A_{tot} - A_{sol})}{A_{tot}} * 100 \quad (2)$$

Sendo A_{sed} a atividade na fase sólida após tempo de contato (%), A_{tot} é a atividade total adicionada à solução (Bq) e A_{sol} é a atividade total na fase líquida após determinado tempo de contagem (Bq).

2.3.2. Cinética de dessorção

Para os experimentos de dessorção, foram utilizados os tubos contendo os sedimentos do experimento de sorção que foram novamente centrifugados, para melhor separação entre as fases sólida e os 5 ml de solução restante. Após descarte da fase líquida, foi adicionado ao tubo contendo o sedimento, um volume de 35 ml da água do SPF, o pH foi ajustado a $8,0 \pm 0,2$. As amostras foram agitadas pelos mesmos períodos de tempo utilizados no experimento de sorção, em temperatura em torno de $27\ ^\circ C$ mantida por um climatizador. Após centrifugação, 30 ml da fase líquida foi separada e enviada para análise por espectrometria gama. A partir dos valores obtidos foram calculados os percentuais dos radionuclídeos dessorvidos utilizando a Equação 3:

$$\% D_{sed} = \frac{A_{sol}}{A_{tot\ sed}} * 100 \quad (3)$$

Sendo D_{sed} a atividade dessorvida do sedimento (%), $A_{tot\ sed}$ a atividade total inicial no sedimento (Bq) e A_{sol} a atividade na solução após determinado tempo de contato (Bq).

2.4. Efeito da temperatura na sorção e dessorção de ^{60}Co e ^{137}Cs

Realizou-se o estudo termodinâmico da sorção e dessorção dos radionuclídeos seguindo os mesmos procedimentos anteriores, porém utilizando as temperaturas extremas observadas usualmente no SPF, em torno de 23 e $31\ ^\circ C$. O tempo de agitação foi de 8 dias - período de tempo de equilíbrio determinado no experimentos da cinética de sorção - e após a separação das fases por centrifugação, 30 ml da fase líquida de cada amostra líquida foi enviada para análise por espectrometria gama.

Realizou-se também, a dessorção nas temperaturas de 23 e 31 °C a partir das amostras de sedimento derivadas dos experimentos de sorção correspondentes. Os valores percentuais dos radionuclídeos sorvidos e dessorvidos, assim como os valores de K_d foram calculados utilizando as equações descritas acima.

2.5. Isotermas de sorção

Para a determinação das isotermas de sorção, alíquotas de 0,5 g de sedimento de PT-01 e PT-02, foram colocadas em contato com um volume de 35 ml de cada uma de soluções preparadas em diferentes concentrações de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} e 10^{-9} M) com água do SPF, em tubos *Falcon*, permanecendo em repouso por uma semana. Após tal período foi adicionada uma atividade aproximada de 100 Bq de ^{60}Co em cada amostra. O experimento foi realizado em triplicata. O mesmo procedimento foi seguido para o experimento das isotermas de ^{137}Cs , porém, utilizando as soluções preparadas de CsCl e o traçador radioativo de ^{137}Cs . O pH de cada amostra foi ajustado em $8,0 \pm 0,3$ e a temperatura do ambiente foi climatizada para 27 ± 1 °C, que corresponde a temperatura média do SPF. As amostras foram posicionadas em mesa agitadora e retiradas após oito dias, tempo estimado após o experimento de sorção, como o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio. Após este período, as amostras foram centrifugadas e uma alíquota de 30 ml da solução de cada tubo foi enviada para análise por espectrometria gama. Os valores obtidos foram utilizados no desenvolvimento das isotermas de sorção segundo os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* utilizando as equações descritas a seguir.

A isoterma de *Langmuir* preconiza a restrição da sorção a uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas; fornece ainda informações sobre a capacidade máxima de sorção do metal pelo sedimento, além do coeficiente K_L que está relacionado com a energia de ligação do íon nos substratos (1,3,4). A expressão linear de *Langmuir* é representada pela Equação 4:

$$\frac{C_{eq}}{C_{sed}} = \frac{1}{K_L} \cdot \frac{1}{Am} + \frac{1}{Am} \cdot C_{eq} \quad (4)$$

Sendo C_{Sed} a concentração de contaminante sorvido no sólido (moles kg^{-1}), C_{eq} a concentração do contaminante em equilíbrio na solução (moles L^{-1}), K_L a constante de sorção de *Langmuir* (L moles^{-1})

¹) e A_m a quantidade máxima de contaminante que pode ser sorvido no sólido (g kg^{-1}). A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida pela Equação 5:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (5)$$

Sendo C_0 a concentração inicial mais alta (moles L^{-1}). Se $0 < R_L < 1$, a sorção é favorável.

O modelo de isoterma de *Freundlich* considera que a sorção ocorre em multicamadas, sendo considerada de grande utilidade na descrição da sorção em superfícies altamente heterogêneas e na estimativa da intensidade de sorção do contaminante na superfície do sedimento (1,3,4). Nessa isoterma, as constantes de *Freundlich* são obtidas pela Equação 6:

$$\log C_{sed} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (6)$$

Sendo C_{sed} a concentração de contaminante sorvido no sólido (moles kg^{-1}) no equilíbrio, C_{eq} a concentração do contaminante em equilíbrio na solução (moles L^{-1}), K_F é a constante relacionada com a sorção de *Freundlich* (L moles^{-1}) e $1/n$ a constante de *Freundlich*. Se $1/n < 1$, a sorção é favorável. Os valores de K_F podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log C_{sed}$ versus C_{eq} .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos sedimentos.

Os resultados das análises dos sedimentos, apresentados na Tabela 1, apontam para a ocorrência de maior concentração de argila (36%) e finos (87%) em PT-02 do que em PT-01, evidenciando a maior CTC do PT-02 quando comparada a do PT-01. O ponto PT-02 também apresenta maior teor de óxidos de Fe e Mn e de matéria orgânica do que o ponto PT-01.

O laudo das análises do tipo de argila presente nos sedimentos do PT-01 e PT-02 apresentado pela EMBRAPA Solos, relata a identificação dos seguintes minerais: caulinita, mica, esmectita, gibbsita,

calcita, aragonita e clorita (esta última somente em PT-02). As análises evidenciaram a predominância da caulinita, que possui baixa capacidade de sorção, tanto em PT-01 como em PT-02. A mica (termo inclusivo para illita) foi identificada no difratograma em aparente equivalência com esmectita.

Tabela 1. Resultados do pH, análise granulométrica - areia, silte e argila - (%), CTC (cmolc dm⁻³), óxidos (g kg⁻¹) e matéria orgânica (%).

AMOSTRA	pH	AREIA	SILTE	ARGILA	CTC	Fe ₂ O ₃	MnO	MO
PT-01	8,2	46	37	18	39	37	0,294	2,40
PT-02	7,9	13	51	36	71	46	0,343	3,43

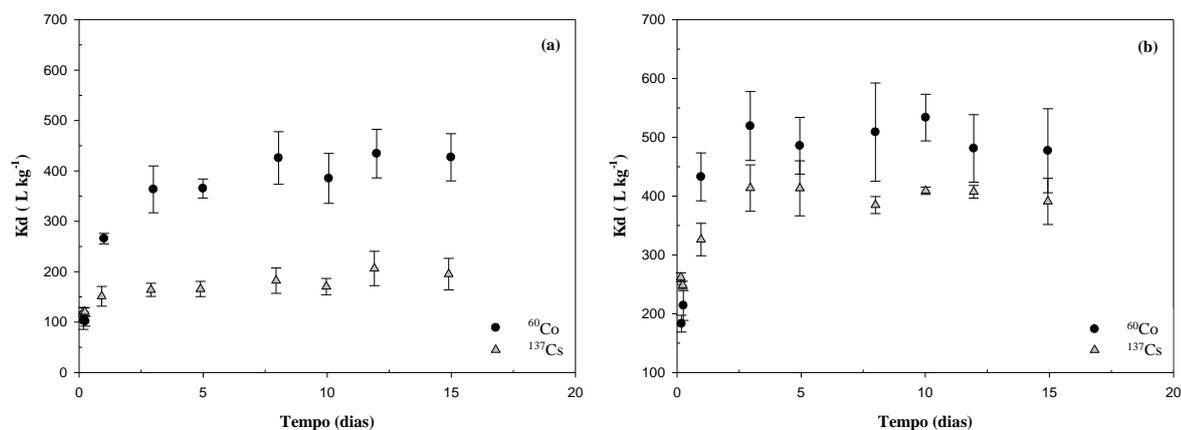
Os valores das concentrações dos radionuclídeos nos dois sedimentos PT-01 e PT-02 foram <4 Bq/kg para ¹³⁷Cs e < 2 Bq/kg para ⁶⁰Co.

3.2. Cinética de sorção e dessorção de Co e Cs.

Os gráficos de sorção contra o tempo de contato para o ⁶⁰Co e ¹³⁷Cs nos sedimentos de PT-01 e PT-02, são apresentados nas Figuras 2 (a) e (b), respectivamente.

Os resultados dos experimentos para verificar a adsorção dos radionuclídeos nas paredes do frasco Falcon não evidenciaram diferenças estatisticamente significantes entre as concentrações dos radionuclídeos antes e após o contato das soluções com os frascos (teste t, p=0,01), portanto não foi observada adsorção dos radionuclídeos nas paredes dos frascos.

Figura 2: Variação da sorção de ⁶⁰Co e ¹³⁷Cs no ponto PT-01(a) e PT-02 (b) em função do tempo de contato.



Os valores de K_d para ^{60}Co variaram de 103 a 434 L kg^{-1} para o PT-01 e 183 a 534 L kg^{-1} para o PT-02, sendo observado um aumento na sorção na fase inicial até aproximadamente o terceiro dia para PT-02 e uma menor velocidade para atingir o equilíbrio em PT-01, visto que o equilíbrio foi atingido após o oitavo dia, a partir do qual ocorre uma tendência à estabilidade, a qual foi verificada pela comparação dos valores médios, teste t ($p=0,05$). Assim, para o ^{60}Co , considerando que o equilíbrio seja alcançado no oitavo dia, o valor de K_d para PT-01 estaria em torno de 426 L kg^{-1} , o qual é inferior ao do PT-02, cujo valor é cerca de 509 L kg^{-1} .

Estes valores são inferiores à maior parte dos valores citados na literatura para sedimentos marinhos. Mc Donald e Johnston (1997) encontraram valores de K_d para o ^{60}Co em torno de $2,5 \cdot 10^3 \text{ L kg}^{-1}$, em $\text{pH} = 8$ (21). Já Carroll *et al.* (1999) reportam valor de K_d para o cobalto de $1,5 \cdot 10^5 \text{ L kg}^{-1}$ (22). Pela compilação de dados da literatura foram recomendados valores de K_d para Co de $3 \cdot 10^5 \text{ L kg}^{-1}$ para ambientes marinhos (15). Os valores obtidos nesta pesquisa também são inferiores ao valor utilizado para a estimativa de dose externa decorrente das liberações líquidas do CNAEA, $K_d=10.000 \text{ L kg}^{-1}$ (12).

Os valores de K_d para ^{137}Cs variaram entre 120 e 206 L kg^{-1} para o PT-01, inferiores aos valores entre 248 e 415 L kg^{-1} obtidos para o PT-02. As sorções de ^{137}Cs em PT-01 e PT-02 se estabilizam após o terceiro dia (teste t, $P=0,05$). Os valores de K_d no equilíbrio para PT-01 e PT-02 foram 182 e 385 L kg^{-1} , respectivamente. Embora estes valores sejam muito inferiores ao valor recomendado pela IAEA (15) de $4 \cdot 10^3 \text{ L kg}^{-1}$, são compatíveis com alguns valores reportados na literatura para sedimentos marinhos com valores de 195 e 500 L kg^{-1} (22, 23) e são ligeiramente inferiores ao valor de 500 L kg^{-1} , utilizado para modelagem e estimativa de dose externa no SPF pela CNAEA (16).

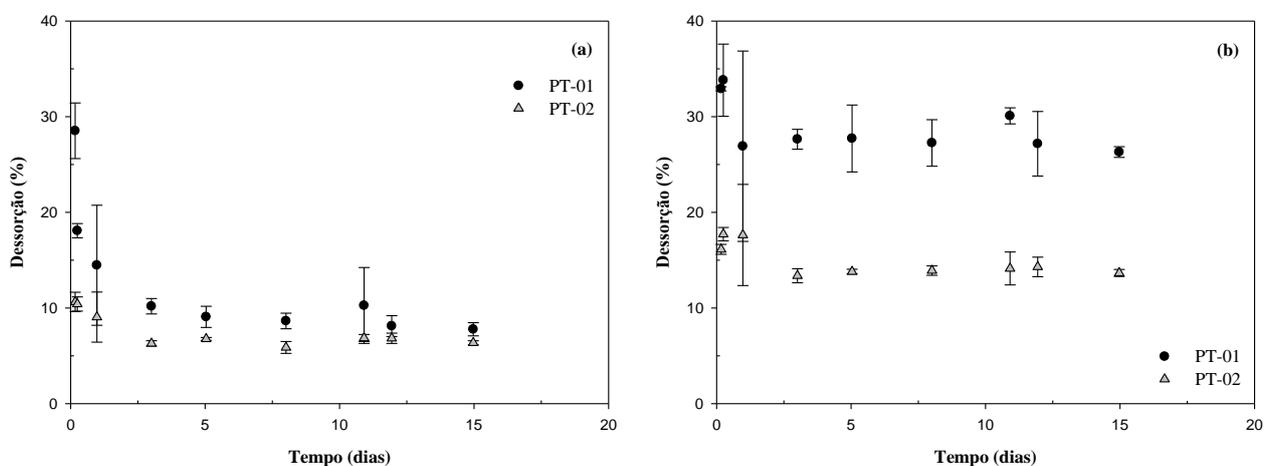
A predominância da caulinita na fração argila pode ser responsável pelos baixos valores de K_d encontrados nos sedimentos do SPF quando comparado aos valores obtidos para outros locais (8). As diferenças entre os valores reportados na literatura e os encontrados nesta pesquisa podem ser decorrentes das características diferentes dos sistemas estudados, mas também podem ser causadas pelas diferentes condições experimentais utilizadas. Cabe aqui ressaltar que uma metodologia padrão e amplamente aceita para determinação de K_d ainda não está estabelecida (34)

Visto que tanto a sorção de Cs quanto a do Co estão diretamente relacionadas aos teores de finos em sedimentos, o sedimento com maior teor tenderia a apresentar a maior sorção dos dois metais, o que foi observado neste estudo para PT-02 (7, 19). Adicionalmente, os teores mais elevados de óxidos de ferro e manganês em PT-02 podem também justificar a maior sorção de Co neste sedimento (20). Em relação à velocidade de sorção, em alguns estudos de Cs, o equilíbrio foi alcançado num tempo muito mais curto: após 1h, atingindo cerca de 85% de sorção, e 8 horas para mais de 99% ser sorvido (17, 18). Já para ^{60}Co , Hansen et al. relatam uma velocidade de sorção maior do que para o Cs, a sorção se daria em duas etapas: na primeira etapa, que seria a mais rápida, o equilíbrio foi alcançado entre 5-10 dias, na segunda etapa 100 dias foram necessários para o alcance do equilíbrio (35)

Fazendo uma analogia entre laboratório e campo, as baixas velocidades de sorção observadas para os dois sedimentos do SPF indicam que a maximização da sorção vai depender da circulação e do tempo de residência da água no local; uma rápida circulação e um tempo de residência curto implicariam numa quantidade menor dos metais sorvidos. No entanto, os estudos de modelagem no SPF reportam que as velocidades do escoamento são em geral muito baixas e que a troca de águas, entre a enseada e o oceano é muito pequena (12). Portanto, como o tempo de permanência dos radionuclídeos liberados é grande no SPF, é provável que o tempo necessário para o equilíbrio ser alcançado e, portanto, para que a sorção atinja valores máximos seja alcançado.

Os resultados do experimento de dessorção ao longo do tempo a 27 °C para ^{60}Co nos sedimentos PT-01 e PT-02, estão representados nas Figuras 3 (a) respectivamente, e revelaram que a maior parte do cobalto previamente sorvido nos sedimentos permaneceu na matriz sólida.

Figure 3: *Varição da dessorção de ^{60}Co (a) e ^{137}Cs (b) no ponto PT-01 e PT-02 em função do tempo de contato.*



O maior percentual de dessorção foi observado em PT-01 (28%) e o menor em PT-02 (11%), sendo que no equilíbrio foram dessorvidos 9% e 5%, em PT-01 e PT-02, respectivamente. Esses resultados apresentam similaridade com a baixa reversibilidade deste radionuclídeo descrito na literatura (apenas em torno 10% é dessorvida) (19,20). De acordo com Bunker *et al.* (2000), a baixa reversibilidade pode ser decorrente da fixação de uma grande fração de cobalto no interior da fração mineral de óxido de Fe/Mn e argila dos sedimentos (19).

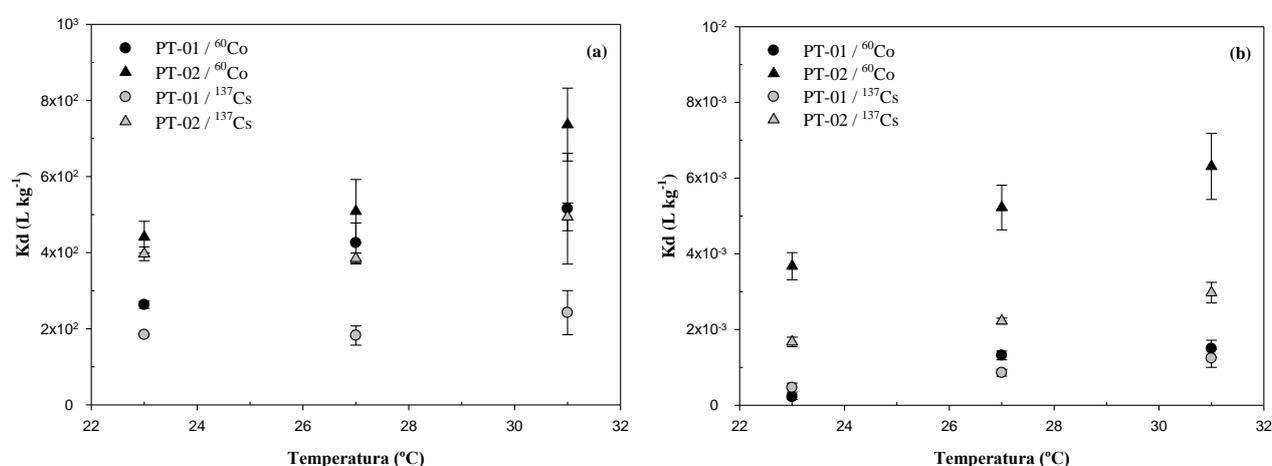
Os resultados para o ^{137}Cs , podem ser observados nas Figuras 3 (b), e mostram uma dessorção inicial de cerca de 33% de ^{137}Cs do sedimento PT-01 e em torno de 17% para o PT-02, tendendo a estabilização após 3 dias em valores de 27% (PT-01) e 14% (PT-02). Estes resultados indicam também a baixa reversibilidade da sorção de ^{137}Cs , pois um percentual em torno de 73-85% do radionuclídeo pode permanecer agregado ao sedimento. A baixa reversibilidade do ^{137}Cs nos sedimentos do SPF pode estar relacionada a presença da illita no sedimento, pois na presença desta argila o Cs^+ pode facilmente perder a sua camada de hidratação e penetrar nas camadas internas da illita, de onde é dificilmente removido (17).

De um modo geral, podemos observar que o sedimento do PT-02 tem uma maior capacidade de sorção e retenção de ^{60}Co e ^{137}Cs do que o sedimento do PT-01.

3.3. Influência da temperatura na retenção de Co e Cs nos sedimentos.

A Figura 4 (a) mostra a relação entre o aumento da temperatura e o coeficiente de distribuição na sorção. Para Co, um aumento na temperatura de 23 para 31 °C resultou num aumento do valor de K_d de 263 para 516 para PT-01 (uma diferença entre 79 e 87% na sorção, ou seja um aumento de 8% na sorção) e de 441 para 737 para PT-02 (em termos de sorção 5% de aumento).

Figura 4: Relação entre o coeficiente de distribuição e temperatura para PT-01 e PT-02 na sorção (a) e dessorção (b).



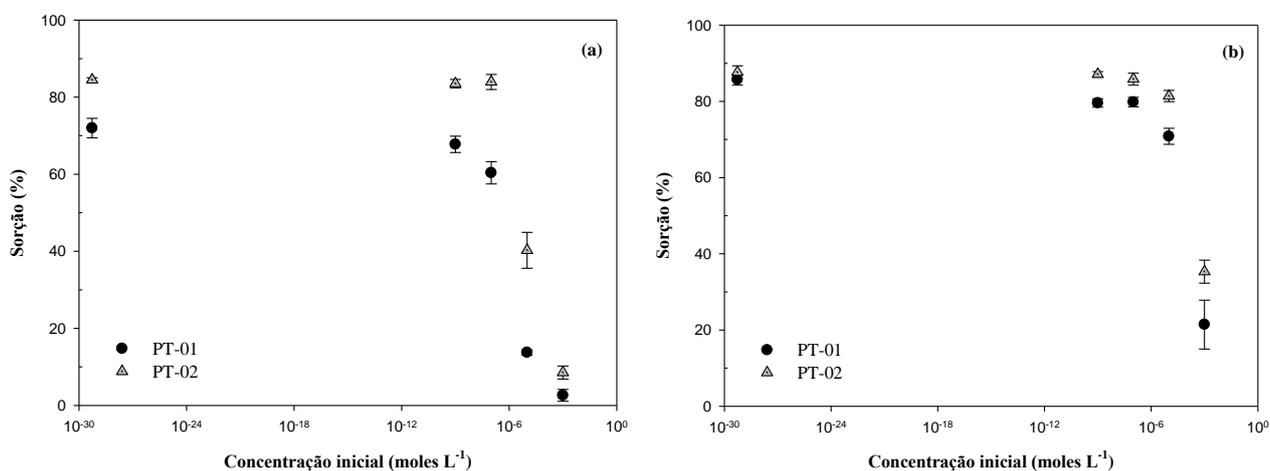
Para Cs, a sorção na faixa entre 23 e 27 °C aparentemente não é influenciada. No entanto, entre 27 e 31 °C, os valores de K_d aumentaram de 184 para 242 para PT-01 (em termos de %, equivale a um aumento de 5% na sorção) e de 397 para 494 para PT-02 (aumento de 3% na sorção) (teste t, $p=0,05$). Assim, os resultados indicam que com o aumento da temperatura da água na enseada, pela liberação de efluentes ou por fatores climáticos, há um aumento na sorção dos metais. Os dados indicam ainda que a reação é endotérmica, visto que o aumento da temperatura causa um aumento no K_d .

Como na sorção, um aumento na dessorção também pode ser observado com o aumento de temperatura, como pode ser verificado na Figura 4 (b). A reação de dessorção é, portanto, também endotérmica. O aumento de temperatura de 23 para 31 °C aumentaria a dessorção em 10% para Cs e 8,5% para Co, para PT-01. Para PT-02, o aumento da dessorção seria de 5% para Co e 8% para Cs (teste t, $p=0,05$)

Deste modo, o aumento na temperatura aumenta a sorção, mas também aumenta a dessorção. Para Co os aumentos na sorção se equivalem às perdas devido a dessorção, mas para Cs, de forma geral, haveria uma leve tendência a uma menor retenção no sedimento, devido ao maior aumento da dessorção do que sorção. A dependência do processo de remoção de Cs e Co em diferentes concentrações iniciais (10^{-30} molesL⁻¹ a 10^{-3} moles L⁻¹) é ilustrado nas Figuras 5 (a) e (b), respectivamente.

3.4. Influência da massa de Co e Cs na sorção pelos sedimentos.

Figura 5: Variação da sorção de ¹³⁷Cs (a) e ⁶⁰Co (b) em diferentes concentrações iniciais.



A sorção dos ions Cs⁺ diminuiu em PT-01 de 72% para 3% , enquanto que em PT-02 de 84% para 9%. Para Co²⁺ a redução é de 86 para 21% (PT-01) e de 88 para 35% (PT-02). Este comportamento é justificado pelo número constante e limitado de sítios de sorção disponíveis numa massa constante do sorvente. A medida que os sítios vão sendo preenchidos, a capacidade de sorção vai diminuindo, resultando assim numa diminuição da percentagem da concentração inicial do sorbato sorvida.

3.5. Isotermas de sorção

As relações entre os logaritmos das concentrações de Co e Cs no sedimento e nas soluções, estão apresentados através dos parâmetros das isotermas de *Freundlich* e *Langmuir* na Tabela 2. As

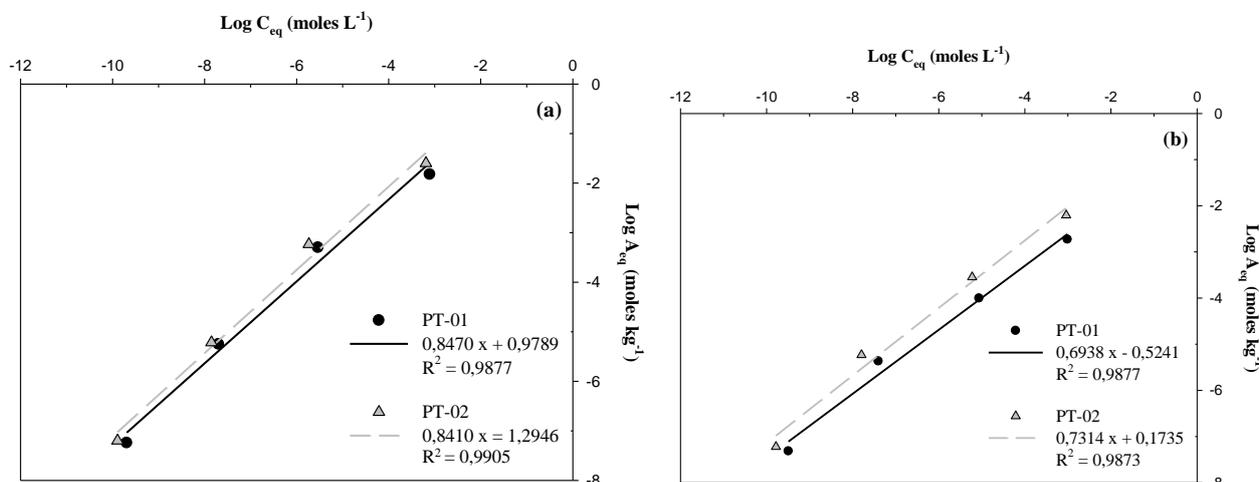
Figuras 6 (a) e (b) representam o modelo de *Freundlich*. Os valores dos coeficientes de correlação lineares são elevados para os dois modelos e, portanto, a sorção de Co ou Cs, nos dois sedimentos, pode ser descrita pelos dois modelos na faixa de concentração estudada.

Tabela 2: Parâmetros das isotermas de *Freundlich* e *Langmuir* para Co e Cs.

Modelo de Sorção	Parâmetros Estatísticos e de Sorção	Co		Cs	
		PT-01	PT-02	PT-01	PT-02
Freundlich	R ²	0,99	0,99	0,99	0,99
	K _F (L kg ⁻¹)	9,52	19,7	0,30	1,49
	1/n	0,83	0,84	0,69	0,73
Langmuir	R ²	1,00	1,00	0,98	0,99
	K _L (L mol ⁻¹)	14384	14373	15357	17812
	A _m (moles g ⁻¹)	1,64 10 ⁻⁵	2,79 10 ⁻⁵	1,99 10 ⁻⁶	6,60 10 ⁻⁶
	R _L	0,065	0,065	0,061	0,053
	ΔG ₀ (kJ mol ⁻¹)	-23,9	-23,9	-24,0	-24,4

Para ambos os sedimentos, os valores de 1/n, são menores que a unidade (cerca de 0,7 para Cs e cerca de 0,8 para Co), indicando que o processo de sorção é favorável (7).

O valor da constante de *Freundlich* (K_F), parâmetro que indica a intensidade com que ocorre a sorção, para o ponto PT-01 é inferior ao valor em PT-02, indicando novamente, a maior capacidade de sorção para este último ponto. Adicionalmente, o valor desta constante fornece informações sobre a constituição dos sítios de sorção na superfície do sedimento; quanto mais próximo o valor de K_F da unidade, maior a homogeneidade dos sítios de sorção na superfície. Um valor baixo como o encontrado para o Cs em PT-01 indica uma grande heterogeneidade da afinidade da matriz sólida para este elemento. Estas diferenças de sítios e tipos de sorção podem ser causadas pelos tipos de argilas presentes nos sedimentos PT-01 e PT-02. Íons Cs⁺ são sorvidos através de mecanismos de troca iônica, como cátion hidratado facilmente trocável em sítios planares de argilas expansivas tais como a esmectita. Entretanto, o Cs⁺ também pode ser seletivamente sorvido por sítios de bordas desgastadas de micas intemperizadas, hidratadas e ilitas (8).

Figura 6: Isoterma de sorção de Freindlich para Co (a) e Cs (b).

Para o modelo de *Langmuir*, os coeficientes angulares e a interceptação foram calculados pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se o código computacional ProUCL 4.1.00 (36).

Através dos dois modelos estudados, foi constatada a favorabilidade de sorção de Cs e de Co pelos dois sedimentos, uma vez que os valores de R_L são inferiores a unidade, e que a sorção é favorável se $0 < R_L < 1$ (4). Para ambos os radionuclídeos, a capacidade de sorção do PT-02 é superior à capacidade do PT-01, em consonância com níveis mais elevados de finos e óxidos e, portanto, maior CTC neste sedimento em comparação a PT-01.

Em termos de concentração máxima de contaminante passível de sorção na matriz sedimentar (A_m), o Co atingiu níveis de $1,64 \cdot 10^{-5}$ moles g^{-1} ($4,12 \cdot 10^{10}$ Bq g^{-1} de ^{60}Co) e $2,79 \cdot 10^{-5}$ moles g^{-1} ($7,03 \cdot 10^{10}$ Bq g^{-1} de ^{60}Co) para PT-01 e PT-02, respectivamente, enquanto para o Cs valores menores foram determinados: $1,99 \cdot 10^{-6}$ moles g^{-1} ($9,70 \cdot 10^8$ Bq g^{-1} de ^{137}Cs) e $6,60 \cdot 10^{-6}$ moles/g ($2,87 \cdot 10^9$ Bq g^{-1} de ^{137}Cs) para PT-01 e PT-02, respectivamente.

Para determinar a viabilidade termodinâmica e o efeito térmico da sorção, a energia livre de *Gibbs* (ΔG°) foi calculada a partir da constante de sorção de *Langmuir* (K_L) segundo a Equação 7 (37):

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_L \quad (7)$$

Sendo R a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T a temperatura absoluta ($^\circ\text{C}+273$) (K).

Os valores negativos de ΔG_0 , apresentados na Tabela 3, indicam a espontaneidade da reação, revelando valores superiores àqueles típicos de energia de ligação de mecanismos de troca iônica (8- 16 KJ mol⁻¹) e indicando que, além da troca iônica, outros mecanismos podem estar presentes na sorção de Cs e Co por estes sedimentos (17).

4. CONCLUSÃO

Os resultados evidenciam uma boa capacidade de sorção e retenção de ⁶⁰Co e o ¹³⁷Cs nos sedimentos estudados do SPF; a sorção de Co na matriz sedimentar atingiu níveis da ordem de 10¹⁰ Bq g⁻¹ e da ordem de 10⁹ Bq g⁻¹ para ¹³⁷Cs e os níveis de retenção atingiram níveis de 73-85% para ¹³⁷Cs e de 88-95% para ⁶⁰Co. As cinéticas de sorção para os sedimentos PT-01 e PT-02 são lentas para os dois radionuclídeos, visto que o equilíbrio é alcançado apenas entre 3 e 8 dias, o que poderia implicar numa baixa sorção se o tempo de contato entre as fases fosse curto, no entanto a circulação da água na enseada é lenta, o que pode possibilitar que a quantidade máxima de sorção seja atingida. Para os dois radionuclídeos, os valores de coeficiente de distribuição (K_d) em PT-02 foram superiores aos valores determinados para PT-01. Tal fato está relacionado com a maior CTC e conteúdo de finos em PT-02, quando comparado a PT-01. A eficiência de sorção diminuiu com o aumento da concentração inicial dos elementos, fato que está relacionado à competição pelos sítios disponíveis na fase sólida e, portanto, à ausência de sítios ativos para concentrações mais elevadas na fase líquida. Na faixa de temperatura encontrada no SPF (entre 21 e 31 °C), o aumento de temperatura na enseada aumenta a sorção dos metais, mas aumenta também a dessorção, apontando no cômputo geral para uma baixa influência das mudanças de temperatura na capacidade de retenção dos radioisótopos. Os dados indicam ainda que a reação é endotérmica, visto que o aumento da temperatura causa um aumento no K_d . Os valores de K_d dos sedimentos do SPF são inferiores aos valores recomendados na literatura para sedimentos marinhos, o que pode estar relacionado à predominância de um mineral de baixa capacidade de sorção e muito presente nos solos e sedimentos altamente interperizados brasileiros, a caulinita. O processo de sorção é espontâneo e favorável para ambos os sedimentos e tanto o modelo de sorção de *Freundlich* quanto o de *Langmuir* descrevem adequadamente a sorção para as concentrações estudadas. A quantidade

máxima de ^{60}Co e de ^{137}Cs nos sedimentos foi estimada, mostrando que os sedimentos teriam capacidade de sorver grande parte do ^{60}Co e do ^{137}Cs liberados pelas usinas. Os estudos de sorção e dessorção e a compreensão da termodinâmica dos radionuclídeos liberados pela CNAAA ajudam na compreensão da mobilidade desses radionuclídeos na enseada e produzem parâmetros locais para serem utilizados na modelagem ambiental. Adicionalmente o estudo aumenta o conhecimento sobre o comportamento dos radionuclídeos ^{60}Co e ^{137}Cs em ambientes tropicais, com características de sedimentos e de temperaturas ambientais específicas, características estas que podem ser muito diferentes da região de clima temperado, de onde provém a maioria dos dados de parâmetros disponíveis na literatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pelo apoio financeiro. Este trabalho não poderia ter sido realizado sem o apoio efetivo de Fernando Carlos Araújo Ribeiro, que realizou as análises radiométricas no Laboratório de Espectrometria Gama (SEAIA / IRD / CNEN). Os autores agradecem ainda ao Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI / IRD / CNEN) por fornecer fontes de referência; a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA Solos) pelo suporte analítico; e à Eletrobrás Termonuclear S. A (ELETRONUCLEAR) por participarem da amostragem de água e sedimento para este estudo.

REFERÊNCIAS

1. IAEA-INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments**. IAEA-TECDOC-1616, Vienna, Áustria, 2009.616p.
2. BRUGNARA, M., 1977, Influência dos Sedimentos Marinhos na Distribuição dos Principais Radionuclídeos do Efluente da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (Unidade 1). Dissertação de M.Sc, Instituto de Biofísica da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

3. STAUNTON, S.; DUMAT, C.; ZSOLNAY, A. Possible Role of Organic Matter in Radiocaesium Adsorption in Soils, **J. Environ. Radioact.**, v.58 (2 e 3), p. 163-173, 2002.
4. PORTILHO, A. P., 2005, A Influência da Adição de Composto Orgânico na Mobilidade e Bio-disponibilidade do ^{137}Cs e do ^{60}Co em Solos Tropicais. Dissertação de M.Sc., Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD/CNEN, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
5. SURAJ, G.; IYER, C.S.P.; LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. **Appl. Clay Sci.**, v.13 (4), p. 293-306, 1998.
6. MIRANDA-TREVINO, J. C., COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. **Appl. Clay Sci.**, v. 23, p. 133-139, 2003.
7. YOSHIMURA, K.; ONDA, Y.; FUKUSHIMA, T. Sediment particle size and initial radiocaesium accumulation in ponds following the Fukushima NPP accident. **Scientific Reports 4**, Article number: 4514, 2014.6p.
8. STAUNTON, S.; ROUBAUD, M. Adsorption of ^{137}Cs on Montmorillonite and Illite: Effect of Charge Compensating Cation, Ionic Strength, Concentration of Cs, K And Fulvic Acid. **Clays Clay Miner.**, v. 45 (2), p. 251-260, 1997.
9. IAEA- International Atomic Energy Agency. **Report of Working Group 1 Reference Methodologies for Controlling Discharges of Routine Releases of EMRAS II Topical Heading Reference Approaches for Human Dose Assessment. Environmental Modelling for Radiation Safety (EMRAS II) Programme. IAEA-TECDOC-1808**, Viena, 2017. 96 p.
10. ELETRONUCLEAR - Eletrobrás Termonuclear S.A. **Final Safety Analysis Report-FSAR. Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto-Unit 1. ELETRONUCLEAR - FSAR Angra 1**, versão 32, Rio de Janeiro, 2004.104 p.
11. ELETRONUCLEAR - Eletrobrás Termonuclear S.A. **Final Safety Analysis Report-FSAR, Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto Angra Nuclear Power Plant-Unit 2**, v.5, Eletronuclear, Rio de Janeiro, Brasil. 2001. 95p.

12. ELETRONUCLEAR. **Estudos de Impacto Ambiental. EIA da Unidade 3. Da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto.** Disponível em: <http://www.eletronuclear.gov.br/hotsites/eia/>. Último acesso em 31 de maio de 2017.
13. LAURIA, D. C.; PERES, S. S.; MARTINS, N. S. F. Impact Assessment for the Aquatic Biota Arising from Discharges of Radioactive Liquid Effluents into the Marine Environment-Angra dos Reis Nuclear Power Plants, In: **INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC 2011**, Belo Horizonte, pp. 1-9.
14. CHAPRA S.C. **Surface Water-Quality Modeling.** Waveland Press, Long Grove, IL, USA, 17 de dez de 2008, 844 p.
15. IAEA- International Atomic Energy Agency. **Sediment Distribution Coefficients and Concentration Factors for Biota in the Marine Environment.** Technical Reports Series, n., 422, Vienna. 2004.
16. RADOVANOVIC, H., KOELMANS, A.A., 1998. Prediction of in situ trace metal distribution coefficients for suspended solids in natural waters. **Environ. Sci. Technol.** 32, p.753-759,1998.
17. BUCUR, C.; OLTEANU, M.; DULAMA, N.; PAVELESCU, M. Cesium Sorption/ Desorption on Saligny Geologic Formations. **Roman. J. Phys.**, 56, p. 769-783, 2011.
18. PEREZ, F. F. P.; SWEECK, L.; BAUWENS, W.; MAY, V.H. Adsorption and desorption kinetics of ^{60}Co and ^{137}Cs in fresh water Rivers. **J. Environ. Radioact.**, v. 149, p. 81-89, 2015.
19. BUNKER, D. J.; SMITH, J. T.; LIVENS, F. R.; HILTON, J. Determination of Radionuclide Exchangeability in Freshwater Systems. **Sci. Total Environ.**, v. 263, p. 171-183, 2000.
20. CIFFROY, P.; GARNIER, J. M.; KHANH PHAM, M. Kinetics of the Adsorption and Desorption of Radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, and Cd in Freshwater Systems: Experimental and Modelling Approaches. **J. Environ. Radioact.**, v. 55, p. 71-91, 2001.
21. MC DONALD, P. AND JOHNSTON, K. The distribution coefficient of ^{60}Co in sediments from the Solway Firth, UK. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 220 (1), p. 9-13, 1997.

22. CARROLL, J., BOISSON, F., TEYSSIE J. Distribution Coefficients (Kd's) for Use in Risk Assessment Models of the Kara Sea. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 51 (1), p. 121-129, 1999.
23. TOPCUOGLU, S., GUNGOR, N., KIRBASSOGLU, C. Distribution Coefficients (Kd) and Desorption Rates of ^{137}Cs and ^{241}Am in Black Sea Sediments. **Chemosphere**, v. 49, p. 1367-1373, 2002.
24. HERMS F.H.; GURGEL M.H.C.; MATHIAS G.L.; PESSOA I.A.; ROCHA A.C.M.N.; OLENKA S. E.; LOUREIRO D.D. **Monitoramento Oceanográfico da Enseada de Piraquara de Fora: Parâmetros Químicos**, Relatório Final, 84, 2004. 19p.
25. FRANKLIN, M. R. **Estudo da Circulação Hidrodinâmica e do Transporte de Radionuclídeos na Baía da Ilha Grande**. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
26. CARVALHO F. M.; LAURIA, D., C.; RIBEIRO, F.C. A.; FONSECA, R.T.; PERES, S. S.; MARTINS, N. S. F. Natural and man-made radionuclides in sediments of an inlet in Rio de Janeiro State, Brazil. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 107(1), p. 269–276, 2016.
27. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Embrapa Solos, Segunda revisão. Rio de Janeiro, RJ, 2011, disponível em: < https://www.researchgate.net/profile/Wenceslau_Teixeira/publication/267038200_Manual_de_Metodos_de_Analise_de_Solo_2a_Edicao/links/5442ea7c0cf2e6f0c0f9390d/Manual-de-Metodos-de-Analise-de-Solo-2a-Edicao.pdf> último acesso em 05 de maio de 2015.
28. LIMA, M. F., 1992, Determinação dos coeficientes de Distribuição para os Radionuclídeos ^{60}Co , ^{134}Cs e ^{234}Th no Rio Pinheiros. Dissertação de M. Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brasil.
29. FRIŠTÁK V., PIPÍŠKA M., VALOVČIAKOVÁ M., LESNÝ J., ROZLOŽNÍK M. Monitoring ^{60}Co activity for the characterization of the sorption process of Co^{2+} ions in municipal activated sludge. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 299 (3), p. 1607–1614, 2014.

30. RUMYNIN V.G, NIKULENKOV A.M., Geological and physicochemical controls of the spatial distribution of partition coefficients for radionuclides (Sr-90, Cs-137, Co-60, Pu-239,240 and Am-241) at a site of nuclear reactors and radioactive waste disposal (St. Petersburg region, Russian Federation). **J. Environ. Radioact.**, v. 162–163, p. 205-218, 2016.
31. WIJAYA A.R., OHDE S., SHINJO R., GANMANEE M., COHEN M. D. Geochemical fractions and modeling adsorption of heavy metals into contaminated river sediments in Japan and Thailand determined by sequential leaching technique using ICP-MS. **Arabian J. Chem.**, In press, 2017.
32. **EPA-Environmental Protection Agency.** Fate, Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.1230 Adsorption/Desorption (Batch Equilibrium), **EPA Method 835.1230: United States, 2008, p 20–39.**
33. **EPA-Environmental Protection Agency.** Methods for determining Kd values. In: Understanding variation in partition coefficient, Kd, values. The Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, vol. I. EPA Report No 402-R-99e004A, 1999 a.
34. GIL-GARCIA, C. A., RIGOL, M. V., New Best Estimates for Radionuclide Solid–liquid Distribution Coefficients in Soils, Part 1: Radiostrontium and Radiocaesium. **J. Environ. Radioact.**, v. 100, n. 9 (Set), pp. 690-696 (2009)
35. Hansen A.M., Leckie J., Mee L.D. Cobalt(II) interactions with near-coastal marine sediments. **Environ. Geology** 19(2):97-111 · March 1992. DOI: 10.1007/BF01797438.
36. ProUCL Version 4.1.00 Technical Guide - Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations. Disponível em: http://www.epa.gov/osp/hstl/tsc/ProUCL_v4.1_tech.pdf. Último acesso 5 de novembro 2016.

37. Liu, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated. **J. Chem. Eng. Data**, v. 54 (7), p 1981–1985, 2009.