

CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS (GEOQUÍMICA AMBIENTAL)

EDIMAR CARVALHO MACHADO

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO IODO EM MANGUEZAL DE
ITACURUÇÁ-RJ

NITERÓI
2004

EDIMAR CARVALHO MACHADO

**COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO IODO EM MANGUEZAL DE
ITACURUÇÁ-RJ**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. ALFREDO VICTOR BELLIDO BERNEDO

Co-orientador: Dr. LUIZ FERNANDO BELLIDO BERNEDO

NITERÓI
2004

DEDICATÓRIA

A Deus pela vida e Natureza nos presenteada; sem às quais nada seria possível. A minha família pelo apoio e paciência que foram fundamentais.

AGRADECIMENTOS

- Ao amigo Prof. Dr. Alfredo Victor Bellido Bernedo pelo apoio, confiança e dedicação demonstrado;
- Ao amigo Dr. Luís Fernando Bellido Bernedo pelas sugestões durante o trabalho;
- Aos amigos do laboratório de radioquímica: Rose Mary, Fátima, Marcella, Roberta e Fabíola pelo incentivo e companheirismo;
- Ao amigo e aluno de doutorado Wilson pelas sugestões e incentivo;
- Aos vidreiros Marcos e Vinícius pela confecção das colunas e demais materiais;
- Aos funcionários da Biblioteca da Geoquímica pelo suporte fornecido durante o período desse trabalho;
- Aos funcionários do Departamento de Geoquímica pelo incentivo e amizade;
- Ao IEN/CNEN pelo fornecimento do iodo-123, Zn-65 e Co-58;
- Ao IPEN/CNEN pelo fornecimento do iodo-131;
- Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro;

RESUMO

O presente estudo utilizou radiotraçador para acompanhar a especiação do iodo em amostras de água de manguezal durante experimentos de incubação, em laboratório, onde o efeito da filtração, utilizando filtro de porosidade 0,22 μm , sobre a conversão entre iodeto e iodato foi verificado. Após 61 dias de incubação, os resultados indicaram não haver diferença significativa na conversão de iodato a iodeto entre as amostras filtradas e não filtradas ($44,6 \pm 9,7\%$). Foi observada pequena retenção do iodato nos filtros (2% nas amostras não filtradas e 0,5% nas amostras esterilizadas). Não houve, também, diferença na oxidação do iodeto entre as amostras. Contudo, observou-se maior retenção do radiotraçador no material particulado que chegou a reter 7% do iodeto nas amostras não filtradas. Estudou-se ainda, a cinética de remoção de iodeto e iodato da coluna d'água pelo sedimento e o enriquecimento deste elemento no sedimento em diferentes condições de óxi-redução na interface água-sedimento. A remoção de iodeto e iodato da coluna d'água obedeceu a uma cinética de 1ª ordem e seu enriquecimento na camada superficial do sedimento ocorreu tanto em condições óxicas quanto em condições anóxicas, porém, em condições óxicas, esta remoção foi mais rápida e houve maior acúmulo do radiotraçador na camada superficial do sedimento, indicando assim, que os processos de remoção e acúmulo do iodo são dependentes do Eh. Observou-se, ainda, desprendimento de até 9 vezes mais iodo retido no sedimento em condições anóxicas do que em condições óxicas. Em condições anóxicas, retornou até 27% do iodo retido no sedimento para a coluna d'água, enquanto, em condições óxicas, este retorno chegou apenas a 3%. Isso demonstra que o sedimento, em condições anóxicas, pode agir como fonte deste elemento para a coluna d'água. Testemunhos com remoção da matéria orgânica e dos microorganismos mostraram pequena diferença na cinética de remoção e no acúmulo de iodato comparados aqueles que não sofreram tratamento, sugerindo, um papel secundário da matéria orgânica e dos microorganismos nos processos de enriquecimento de iodo pelos sedimentos.

Palavras-chave: especiação; iodo; cinética; sedimento; manguezal; Itacuruçá

ABSTRACT

This study used radiotracers to investigate the iodine speciation in mangrove waters in incubation experiments in laboratory, on which the role of biological and chemical processes were evaluated. After 61 days of incubation, results did not indicate a significant difference between filtered and unfiltered samples for iodate conversion to iodide ($44.6 \pm 9.7\%$). It was observed a low retention of iodate in the filters (2% in unfiltered samples and 0.5% in sterilized samples). However, it was observed a greater radiotracer retention by particulate matter (up to 7% of iodide in unfiltered samples). The kinetics of iodide and iodate removal from the water column by sediments and the enrichment of iodine within sediments under different redox conditions near the water-sediment interface was also investigated. Iodide and iodate removal from water followed a first-order kinetics and their enrichment in surface sediment layers occurred in oxic and anoxic conditions. This the removal was faster and the sediment enrichment was greater in oxic conditions, indicating that both are redox-dependent. After iodine removal from the water column, it was observed an iodine release 9 times greater from sediments in anoxic conditions than in oxic conditions. In anoxic conditions there was a iodine return to the water column up to 27%, whereas in oxic conditions this return was up to 3%. This demonstrates that anoxic sediments be a source of iodine to the water column. Organic matter-free, sterilized sediments showed a low difference for the kinetics of iodate removal, suggesting an secondary role of organic matter and microorganisms in the process of iodine enrichment by sediments.

Key words: speciation; iodine; kinetics; sediment; mangrove; Itacuruçá

LISTA DE FIGURAS

1	Diagrama Eh x pH do iodo em água	17
2	Imagem de satélite da área de estudo	35
3	Mapa da área de estudo	37
4	Espectro de iodo	40
5	Diagrama em bloco do sistema de espectroscopia gama	41
6	coluna cromatográfica utilizada para especiação	44
7	aparato experimental para determinação do fluxo e remobilização	48
8	aparato experimental para o estudo de percolação	52
9	Aspecto visual dos sedimentos para verificar o efeito da matéria orgânica	57
10	Oxidação do iodeto-131 por processos biológicos e químicos	62
11	Redução do iodato-131 por processos biológicos e químicos	65
12	Gráficos do Ln A x tempo com fluxo de ar - fevereiro 2003	72
13	Tempo de meia-vida em função da matéria orgânica	74
14	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade - fevereiro 2003	76
15	Gráficos do Ln A x tempo com fluxo de N ₂ - dezembro 2003	77
16	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade - dezembro 2003	79
17	Gráficos do Ln A x tempo água estagnada - setembro 2003	80
18	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade - setembro 2003	81
19	Efeito das condições redox sobre o perfil do radiotraçador no sedimento	82
20	Variação da atividade do iodo-131 na coluna d'água após troca de água	84
21	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade com ar e após troca d'água - março 2003	86

22	Gráficos do Ln A x tempo com fluxo de ar e troca d'água - março 2003	87
23	Atividade do iodo-131 na coluna d'água com o tempo em sedimentos do canal de maré versus floresta	93
24	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade em sedimentos de canal de maré versus floresta versus Zn-65	95
25	Efeito da variação do Eh sobre a liberação de iodo pelo sedimento	100
26	Variação do pH e do oxigênio dissolvido próximo a interface água-sedimento em testemunhos controles sob condições anóxicas	101
27	Variação do pH e do oxigênio dissolvido próximo a interface água-sedimento em testemunhos controles sob condições óxicas	102
28	Efeito do Eh no perfil do iodato-131 versus profundidade após troca d'água - novembro 2003	104
29	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade em sedimentos percolados	109
30	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade em sedimentos e areias percolados	110
31	Perfil do iodato-131 e iodeto-131 versus profundidade em sedimentos percolados após fluxo com ar	111
32	Efeito da matéria orgânica sobre a remoção do iodato-131 por sedimentos montados	116
33	Perfil do iodato-131 versus profundidade em sedimentos montados	120
34	Gráficos do Ln A x tempo com fluxo de ar em sedimentos montados	121
35	Comparação entre $t_{1/2}$ obtidos em sedimentos montados e inteiros	122
36	Perfis de iodo em diversos experimentos	124

LISTA DE TABELAS

1	Porcentagem das espécies em amostras filtradas incubadas com iodeto	61
2	Porcentagem das espécies em amostras não filtradas incubadas com iodeto	61
3	Porcentagem das espécies em amostras filtradas incubadas com iodato	64
4	Porcentagem das espécies em amostras não filtradas incubadas com iodato	64
5	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo - fevereiro 2003 com ar	71
6	Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo - fevereiro 2003 com ar	71
7	Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo - dezembro 2003 com N ₂	77
8	Variação da atividade do iodeto-131 e iodato-131 com o tempo - setembro 2003 em água estagnada	80
9	Variação da atividade do iodeto-131 e iodato-131 com o tempo com fluxo de ar e troca de água - março 2003	85
10	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com fluxo de ar em sedimento de canal de maré - abril 2003	89
11	Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo com fluxo de ar em sedimento de canal de maré - abril 2003	89
12	Distribuição de iodato-131 em função da profundidade em sedimento de canal de maré - abril 2003	90
13	Distribuição de iodeto-131 em função da profundidade em sedimento de canal de maré - abril 2003	90
14	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com fluxo de ar em sedimento de floresta - outubro 2003	91

15	Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo com fluxo de ar em sedimento de floresta - outubro 2003	91
16	Distribuição de iodato-131 em função da profundidade em sedimento de floresta - outubro 2003	92
17	Distribuição de iodeto-131 em função da profundidade em sedimento de floresta - outubro 2003	92
18	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com fluxo de ar após troca da coluna d'água - novembro 2003	98
19	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo sem fluxo de ar após troca da coluna d'água - novembro 2003	99
20	Distribuição de iodato-131 em função da profundidade em sedimentos de canal de maré borbulhados com ar após troca - novembro 2003	103
21	Distribuição de iodato-131 em função da profundidade em sedimentos de canal de maré sem borbulhamento com ar após troca - novembro 2003	103
22	Porcentagem do radiotraçador retido em testemunhos percolados	107
23	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com fluxo de ar antes de sofrer percolação - dezembro 2003	112
24	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com fluxo de ar em sedimentos calcinados	117
25	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com fluxo de ar em sedimentos tratados com NaOH 1M	117
26	Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com fluxo de ar em sedimentos sem tratamento	117
27	Distribuição de iodato-131 em função da profundidade em sedimentos empacotados sem tratamento - dezembro 2003	118
28	Distribuição de iodato-131 em função da profundidade em sedimentos empacotados tratados com NaOH 1 mol/L - dezembro 2003	119
29	Distribuição de iodato-131 em função da profundidade em sedimentos empacotados e calcinados - dezembro 2003	119

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	iodo no ambiente marinho	20
1.1.1	Participação de iodo em processos biogeoquímicos no mar	20
1.1.2	Iodo nos sedimentos	26
1.2	APLICAÇÃO DE RADIOTRAÇADORES DE IODO EM ESTUDOS AMBIENTAIS	30
1.3	OBJETIVOS GERAIS	32
1.4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
2	ÁREA DE ESTUDO	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	AMOSTRAGEM E TIPOS DE AMOSTRAS	38
3.2	RADIOISÓTOPOS UTILIZADOS	39
3.3	DETECÇÃO E ANÁLISE DA ENERGIA GAMA	39
3.4	OXIDAÇÃO DO IODETO À IODATO	42
3.5	CONFIRMAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DO IODO	42
3.6	CROMATOGRAFIA EM COLUNA (ESPECIAÇÃO DO IODO)	43
3.7	ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DO IODO EM AMOSTRAS DE ÁGUA	44
3.8	ESTUDO DA INTERAÇÃO DE IODO NA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO	46
3.8.1	Estudo da remoção do iodo da coluna d`água para o sedimento	47
3.8.2	Estudo do retorno do iodo para a coluna d`água	49
3.9	ESTUDO DA PERCOLAÇÃO DO IODO-131 NOS SEDIMENTOS	51

3.10	DETERMINAÇÃO DO PERFIL DO RADIOTRAÇADOR NO SEDIMENTO	54
3.11	ESTUDO DA ADSORÇÃO DO RADIOTRAÇADOR NA PAREDE DO TUBO DE ACRÍLICO	55
3.12	ESTUDO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES OXIDANTES E REDUTORAS	55
3.13	EFEITO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS “MONTADOS”	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	ESPECIAÇÃO DO IODO EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO CANAL DE MANGUEZAL	60
4.2	COMPORTAMENTO CINÉTICO DA REMOÇÃO DO IODO DA COLUNA D'ÁGUA E DE SUA INCORPORAÇÃO NO SEDIMENTO	70
4.2.1	Avaliação da ordem cinética da reação de remoção das espécies de iodo	70
4.2.1.1	Remoção de iodeto-131 e iodato-131 em condições óxicas	71
4.2.1.2	Remoção de iodeto-131 em condições anóxicas obtidas pelo N ₂	77
4.2.1.3	Remoção de iodeto-131 e iodato-131 em água estagnada	79
4.2.2	Efeito das condições redox sobre o perfil da incorporação de iodeto no sedimento de canal de maré	82
4.2.3	Desprendimento de iodo do sedimento após sua incorporação sobre condições óxicas	84
4.2.4	Incorporação de iodo em sedimentos de floresta e de canal de maré	88
4.2.4.1	Iodeto e iodato na coluna d'água em sedimentos do canal de maré	88
4.2.4.2	Perfis de iodeto e iodato dos sedimentos coletados no canal de maré	89
4.2.4.3	Iodeto e iodato na coluna d'água em sedimentos da floresta	90
4.2.4.4	Perfis de iodeto e iodato dos sedimentos coletados na floresta	91
4.2.5	Efeito da variação do potencial redox na liberação de iodato	97
4.2.5.1	Comportamento do iodato na água em diferentes condições de Eh	97
4.2.5.2	Efeito das condições de Eh sobre o perfil do iodato nos sedimentos	102
4.2.6	Estudo da capacidade de retenção do sedimento ao sofrer percolação	107
4.2.6.1	Capacidade de retenção do sedimento ao sofrer percolação após coleta	106
4.2.6.2	Capacidade de retenção do sedimento após borbulhamento com ar	111
4.2.7	Efeito da matéria orgânica e dos microorganismos sobre a capacidade de retenção do iodato em sedimentos “montados” manualmente	115
4.2.7.1	Efeito da matéria orgânica e microorganismos na remoção do iodato na coluna d'água	115

4.2.7.2	Efeito da matéria orgânica e microorganismos na difusão e distribuição do iodato nos sedimentos montados	118
4.2.7.3	Verificação da ordem da cinética de remoção do iodato nos sedimentos montados	121
5	CONCLUSÕES	125
6	REFERÊNCIAS	128
	APÊNDICE A – GRÁFICOS DE LN ATIVIDADE VERSUS TEMPO	139
	APÊNDICE B - GRÁFICOS DO PERFIL DO RADIOTRAÇADOR VERSUS PROFUNDIDADE	153
	APÊNDICE C - TABELA COM A CONSTANTE CINÉTICA (K) E $T_{1/2}$	169
	APÊNDICE D - TABELA COM DADOS ORIGINAIS	176

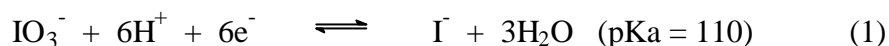
1 INTRODUÇÃO

A geoquímica do iodo na água do mar tem se mostrado bastante complexa e intrigante. Diversos estudos na literatura têm mencionado a dificuldade em se interpretar os resultados obtidos para este elemento. Em parte, isto se deve ao fato das espécies iodeto e iodato se encontrarem em concentrações muito baixas na água do mar. E também, sendo o iodo um elemento biofílico, participa em processos biológicos, além dos processos químicos e fotoquímicos, dificultando a interpretação dos resultados obtidos e a compreensão do papel de cada um destes processos na geoquímica do iodo. A mesma dificuldade encontra-se para estudar os fatores responsáveis pelo comportamento geoquímico deste elemento na interface água-sedimento, já que os sedimentos marinhos são um importante reservatório deste elemento no ambiente.

O iodo possui comportamento de elemento biofílico nos oceanos, já que seu comportamento é similar a outros elementos associados ao carbono, por exemplo, o nitrogênio (SMITH; BUTLER, 1990; WONG, 1991; COOK et al., 2000). Diversos autores têm sugerido que o comportamento do iodato esteja relacionado ao mecanismo enzimático envolvido na redução do nitrato através da enzima nitrato redutase (TSUNOGAI; SASE, 1969; TRUESDALE, 1995; CAMPOS et al., 1999; WONG; HUNG, 2001).

O iodo está presente na água do mar, principalmente, nas formas iodeto e iodato. Sendo que, iodo orgânico pode também estar presente em baixas concentrações. A concentração total do iodo, em água do mar, é aproximadamente $0,5 \mu\text{M}$ (SUGAWARA; TEREDA, 1958; LOVELOCK, 1973; WONG; HUNG, 2001; LUTHER III, 2002). Sendo que Farrenkopf e Luther III (2001) encontraram concentração de até $0,9 \mu\text{M}$ no Mar da Arábia.

Sillén (1961) mostrou que para a reação de equilíbrio:

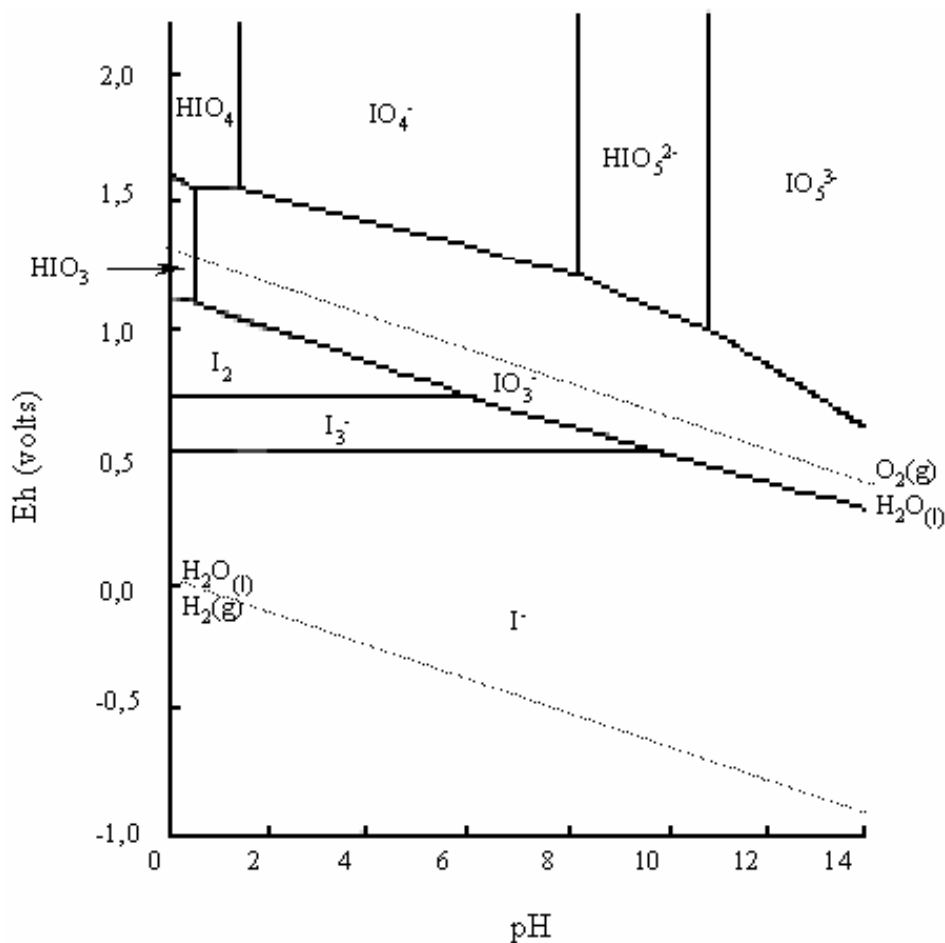


nas condições do oceano (pE 12,5 e pH 8,1), a razão $\frac{[\text{iodeto}]}{[\text{iodato}]}$ é igual à $10^{-13,5}$.

Sendo assim, a concentração de iodeto em água do mar deveria ser muito menor do que a de iodato. Porém, isso não é observado, pois o iodeto é encontrado em águas superficiais do mar em relativa alta concentração, podendo chegar a até 50% do iodo total (SUGAWARA; TEREDA, 1957; WONG, 1980a; WONG, 1995; WAITE; TRUESDALE, 2003). Por isso, há grande interesse em se entender os processos que mantêm o desequilíbrio redox deste elemento em água do mar.

A figura 1 ilustra o diagrama de estabilidade Eh-pH, obtido de dados termodinâmicos, mostrando a estabilidade das espécies de iodo em água. Um et al. (2004) calcularam um diagrama similar a este utilizando o software Geochemist's Workbench 4.0, com a concentração de iodo total de 10^{-8} mol/L. Porém, o autor só mostrou a parte do diagrama referente a faixa de estabilidade termodinâmica da água que, neste diagrama, é compreendida entre as retas tracejadas. Seu diagrama difere deste pela inexistência da região de I_2 e pela menor região do I^- que se restringe a região limitada pela reta horizontal que passa no valor de Eh igual a 1,0 e termina no início da região de estabilidade do IO_3^- .

Figura 1 - Diagrama Eh x pH do iodo em água a 25°C (BOWEN, 1979)



A elevada concentração de iodeto em água superficial tem indicado a participação dessas espécies em processos mediados por microorganismos (REBELLO et al., 1990; EDWARD; TRUESDALE, 1997) e/ou processos fotoquímicos (JICKELS et al., 1988; SPOKES, 1996; WONG, 1998). Muitos trabalhos sobre a especiação do iodo são controversos entre si e não estabelecem, claramente, quais os processos e a importância dos mesmos na geoquímica do iodo na água do mar. A grande dificuldade em se estabelecer os processos de especiação do iodo em água do mar, em parte, se deve a dificuldade em se caracterizar os processos isoladamente e na identificação das fontes dessas espécies na água do mar. Alguns trabalhos tem sido propostos com o objetivo de obter maiores conhecimentos sobre esses processos isoladamente (TRUESDALE, 1993; TRUESDALE, 1995).

Truesdale e Bailey (2000) estudaram a distribuição de iodato e iodo total dissolvido na Baía de Santa Helena, África do Sul, durante um evento de hipoxia causado por um fenômeno de Ressurgência. Apesar da grande atividade biológica observada nestas águas, esses autores não verificaram a diminuição do iodo total como relatado por outros autores. A remoção de iodo total das águas superficiais oceânicas tem sido, normalmente, atribuída a produtividade primária ocorrida nestas águas (ELDERFIELD; TRUESDALE, 1980; CAMPOS et al., 1996; JICKELS et al., 1988).

Muitos autores têm notado uma forte correlação entre o conteúdo do iodo no solo e a quantidade de substâncias húmicas. Solos contendo pouca quantidade de substâncias húmicas geralmente são pobres em iodo, enquanto solos com grande quantidade dessas substâncias são ricos em iodo (FRANÇOIS, 1987; WARWICK et al., 1993; SHEPPARD; HAWKINS, 1995; FUKUI; SATTA, 1996).

Solos com características ácidas favorecem a lixiviação do iodo, enquanto solos contendo horizontes de carbonatos tendem a agir como uma barreira natural à migração do iodo (YU et al., 1996; UM et al., 2004).

Chamberlain e Chadwick (1953), utilizando iodo radioativo, mostraram que as folhas de plantas são capazes de absorver diretamente o iodo.

Shacklette e Cuthbert (1967) estudando o conteúdo de iodo em plantas terrestres, concluíram que a quantidade de iodo é característica da espécie de planta e não depende do tipo de solo em que esteja presente. Segundo esses autores, o iodo atmosférico absorvido pelas folhas seria uma fonte importante desse elemento para plantas terrestres. Ainda, que análises realizadas em musgo espanhol, uma planta que não possui raízes e que absorve iodo diretamente da precipitação atmosférica mostrou conteúdo de iodo similar à de outras plantas terrestres.

Tem sido geralmente aceito que os oceanos são a principal fonte de iodo atmosférico. Outra fonte seria os vulcões (MIYAKI; TSUNOGAI, 1963). Vought et al. (1970) observaram que parte do iodo na atmosfera urbana pode ser proveniente da queima de combustíveis fósseis. Esta observação tem sido confirmada por Schroll e Krachsberger (1970) que encontraram maior quantidade de iodo na atmosfera da cidade de Viena em comparação com cidades vizinhas, principalmente no inverno.

Durante muitos anos, as macroalgas marinhas permaneceram como principal fonte de iodeto de potássio para o uso industrial e humano, já que algas marinhas marrons e vermelhas concentram, respectivamente, entre 55-8800 $\mu\text{g/g}$ e 200-565 $\mu\text{g/g}$ de iodo (SHACKLETTE; CUTHBERT, 1967). Atualmente, a principal fonte de iodo são os salitres.

O iodo é um elemento essencial para os mamíferos (BOWEN, 1969); ele se concentra principalmente na glândula da tireóide, e também, em menor concentração na bile, cabelos, glândulas salivares e mamas, hipófise e ovário (UNDERWOOD, 1971; VOUGHT et al., 1970).

O iodo está presente nos hormônios da tireóide do Homem e sua deficiência pode estar associada a problemas relacionados à dificuldade de crescimento e reprodução, comprometimentos mentais, surdez, mudez e ao desenvolvimento de bócio, que é o crescimento excessivo da glândula da tireóide. Aproximadamente 14% da população mundial sofrem de Bócio (DELANGE, 1998; DELANGE et al., 2001 citados por Dai et al., 2004). Como precaução contra a ocorrência desses distúrbios, o iodo é adicionado no sal de cozinha em diversos países.

Segundo Dissanayake e Chandrajith (1996), o ciclo geoquímico do iodo no solo é fator importante na distribuição geográfica do bócio em Sri Lanka. Esses autores sugeriram que fatores, tais como, substâncias húmicas no solo, argila e pH do solo exercem influência na biodisponibilidade do iodo, que juntamente com o clima úmido da região estaria favorecendo a ocorrência de bócio endêmico.

No presente trabalho escolheu-se o uso de traçadores radioativos para o acompanhamento de processos envolvendo espécies de iodo em água do mar. O radiotraçador é um isótopo radioativo do elemento natural que possui as mesmas propriedades físicas e químicas do elemento natural. Sendo assim, sua participação nos processos envolvendo o iodo é idêntica à do iodo natural. A vantagem do uso de traçadores radioativos no acompanhamento de processos é que a quantidade adicionada é muito pequena (da ordem de 10^{-11} g), não alterando assim a concentração natural da espécie estudada. Outra vantagem é que o acompanhamento da espécie é feito através da radiação emitida pela espécie que é pouco afetada pela matriz da amostra. Com isso, reduz-se a influência de outras fontes sobre o processo estudado. Por isso, o uso de radiotraçadores no acompanhamento de reações tem sido bastante utilizado.

1.1 IODO NO AMBIENTE MARINHO

1.1.1 Participação de iodo em processos biogeoquímicos no mar

A presença de iodeto em concentrações elevadas nas águas superficiais em condições que esta espécie de iodo é termodinamicamente desfavorecida tem sido atribuída a processos biológicos ainda não completamente conhecidos.

Wong (1995) estudando a especiação do iodo na Carolina do Sul, EUA, observou que a quantidade de iodato reduzido foi equivalente a quantidade de iodeto formado, onde, durante a conversão de iodato a iodeto, pouco iodo dissolvido foi perdido na forma gasosa ou particulada, e que o iodo total demonstrou um comportamento conservativo. Usando cálculos de modelagem sugeriu que entre 28 à 43% do iodato adicionado durante processos de ressurgência e provenientes da Corrente do Golfo ocorridos nesta região são reduzidos a iodeto com um tempo de residência do iodato entre 0,9 a 1,8 meses no interior dos recifes e entre 3,1 a 3,6 meses nas enseadas.

A oxidação de iodeto a iodato é um processo extremamente lento nas condições encontradas na água do mar, como descrito por Luther et al. (1995) e Farrenkopf et al. (1997), levando a uma meia vida de dezenas de anos. Entretanto, Campos et al. (1996) e Edwards e Truesdale (1997) sugeriram que esta oxidação pode ocorrer de maneira mais rápida através da oxidação catalisada biologicamente. Edwards e Truesdale (1997), estudando um fjord escocês, encontraram uma taxa de oxidação de $0,03 \pm 0,01 \mu\text{M}/\text{ano}$ em uma concentração média de iodato de $0,28 \mu\text{M}$, ou seja, em torno de 10,7% ao ano. Os autores atribuíram essa oxidação a processos biológicos por ter ocorrido preferencialmente no verão.

Rebello et al. (1990) estudando a especiação de iodo na Baía de Guanabara encontraram uma importante participação biológica na especiação do iodo, onde, encontraram uma taxa de consumo de iodeto pelo metabolismo algal de $11,96 \text{ nM}/\text{h}$ e a produção de iodato pelas bactérias de $2,75 \text{ nM}/\text{h}$ em águas coletadas a 5 metros. Já em amostras superficiais, com alta produtividade primária, houve a formação de iodeto pelo zooplâncton em uma taxa de $2,73 \text{ nM}/\text{h}$ e um consumo de $8,4 \text{ nM}/\text{h}$ de iodato. Em outra amostra de água superficial, com baixa produtividade primária, houve um consumo de iodeto pelas algas em uma taxa de $7,95 \text{ nM}/\text{h}$ e um consumo de iodato na taxa de $2,01 \text{ nM}/\text{h}$.

Farrenkopf et al. (1997) incubaram amostras de água do Mar da Arábia coletadas a profundidade de 200-600 metros em uma zona mínima de oxigênio e filtradas com filtro $0,45 \mu\text{m}$. Os autores encontraram redução completa de iodato adicionado durante um período de 6 horas em amostras filtradas e sem filtrar. Neste mesmo trabalho, não encontraram oxidação do iodeto mesmo durante diversos dias e em presença de oxigênio. Foram realizadas, ainda, incubação de iodato em culturas de *Shewanella putrefaciens*, uma bactéria facultativa, para verificar a redução bacteriana. Os autores encontraram uma redução de 100% de até $250 \mu\text{M}$ de iodato adicionado em até dois dias de incubação.

Em águas profundas, o iodato é a espécie predominante, mas, em águas próximas a superfície, as concentrações de iodeto e iodato são comparáveis, ou seja, há redução de 50% do iodato nestas águas. Esta interconversão é particularmente evidente em regiões tropicais e subtropicais (WAITE; TRUESDALE, 2003).

É comum, na literatura, associar a redução de iodato a iodeto ao processo enzimático no qual o iodato é reduzido pela enzima nitrato-redutase. Tsunogai e Sase (1969) foram os primeiros a usarem bactéria e extratos de bactéria com esta enzima para estudarem a redução do iodato. O sistema enzimático nitrato-redutase faz parte de uma grande variedade de organismos anaeróbicos que usam o nitrato para a respiração (WAITE; TRUESDALE, 2003). Esse mecanismo de redução proposto foi estendido aos fitoplâncton, pois, apesar de geralmente crescerem na presença de NH_4^+ , quando crescem na presença de nitrato, eles precisam reduzi-lo primeiro através da enzima nitrato-redutase (TRUESDALE, 1995; CAMPOS et al., 1999). Wong e Hung (2001) estudaram a especiação do iodo dissolvido no Mar da China e concluíram que a redução do iodato a iodeto é feita através da enzima nitrato-redutase.

Entretanto, Waite e Truesdale (2003) realizaram experimentos com culturas de fitoplâncton, onde compararam a redução de iodato em culturas com o processo enzimático nitrato-redutase desativado através da adição de tungstênio. Os autores não observaram diferença na formação de iodeto entre culturas com o sistema nitrato-redutase ativo e aquelas com este sistema desativado. Concluíram que deve haver um outro mecanismo de redução além do sistema nitrato-redutase. Todavia, os autores mencionaram que só ocorreu redução de iodato nas culturas a partir de 5 μM de iodato ou mais, concentrações estas, maiores que aquelas encontradas naturalmente. E mesmo assim, a proporção de iodeto formado, em relação ao iodato adicionado, não ultrapassou 0,3%.

Farrenkopf et al. (1997) não encontraram nenhuma variação na especiação do iodo em amostras conservadas à temperatura ambiente por um período de até 5 meses. Contudo, Campos (1997), verificou redução de iodato, em amostras a temperatura ambiente, entre 2 e 6 meses e que essa redução foi mais significativa em amostras não filtradas do que em filtradas.

Wong (2001) discutiu os dados obtidos por Campos et al. (1996) e Tian et al. (1996) sobre a especiação do iodo nos Oceanos Atlântico e Pacífico. Os resultados destes estudos mostraram que a especiação do iodo em águas superficiais está intimamente ligada a produção primária e ao processo de regeneração dos nutrientes, tendo a remoção do iodo total associado a “nova produção” que seria a fração da produção primária formada a partir do nitrato proveniente de águas profundas (TIAN et al., 1996). Esta discussão foi feita em torno da hipótese de que a redução do iodato a iodeto é fortemente relacionada à redução do nitrato durante sua assimilação pelos microorganismos marinhos (WONG; HUNG, 2001).

Wong e Brewer (1977) mostraram que o iodeto é a principal espécie em ambientes anóxicos e que existe participação biológica na geoquímica do iodo. Segundo esses autores, o menor valor da razão I/Cl encontrada na água superficial sugere a incorporação desse elemento por organismos marinhos.

A concentração de iodeto em águas superficiais varia de 50 - 150 nM , caindo a alguns nM em águas profundas (ULLMAN et al., 1990). A concentração de iodato varia de 200 a 400 nM em águas superficiais, chegando a cerca de 460 nM em águas profundas (TRUESDALE; SPENCER, 1974).

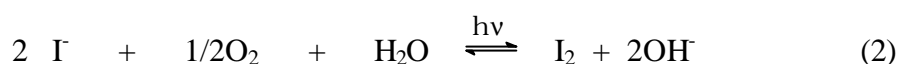
A associação do iodo a ciclos biológicos permitiu prever que o iodo deveria se encontrar ligado à matéria orgânica. Truesdale (1975) encontrou uma fração que chamou de iodo “não reativo”, a qual classificou como iodo na estrutura orgânica. Essa fração representava de 0,6 à 13% do iodo total, sendo maior em águas costeiras.

Segundo Wong e Cheng (1998), o iodo orgânico pode representar mais de 40% do iodo total em estuários. Esses mesmos autores criticaram diversos trabalhos onde, em suas experiências, não consideraram a presença de iodo orgânico na especiação do iodo, já que durante a determinação de iodeto e iodato o iodo orgânico pode servir como fonte adicional dessas espécies.

Wong e Brewer (1977) estudaram uma bacia na Argentina onde encontraram concentração de iodato de 390 nM em águas superficiais e 500 nM em águas mais

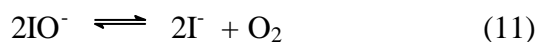
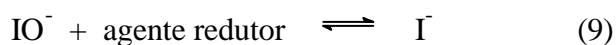
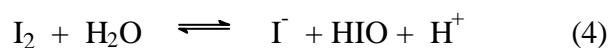
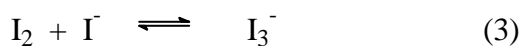
profundas. Eles observaram correlação do iodato com oxigênio, fosfato e nitrato, indicando assim uma possível participação dessa espécie como nutriente e a importância da participação biológica na geoquímica do iodo. Também mostraram que o iodeto é a principal espécie em ambientes anóxicos.

Existem muitas dúvidas quanto a presença de iodo molecular na água do mar. Miyake e Tsunogai (1963) sugeriram que o iodo molecular poderia estar presente devido a fotooxidação do iodeto por raios ultra-violeta e que o mesmo escapava para a atmosfera provocando um enriquecimento de iodo na atmosfera em relação a outros haletos, segundo a reação:



segundo este estudo, a principal fonte de iodo para a atmosfera seria o escape do iodo molecular.

Wong (1980b) estudou a estabilidade do iodo molecular na água do mar. Observou um rápido consumo do iodo adicionado e sugeriu a provável formação de íons hipiodito. Como o hipiodito é instável nas condições normais da água do mar, ele pode reagir com a matéria orgânica ou sofrer desproporção formando iodeto e iodato. Entretanto, não foi observada a reação direta entre iodo e a matéria orgânica. Algumas reações que podem ter ocorrido são:



onde R é algum composto orgânico desconhecido.

Sendo o iodeto uma espécie instável em água do mar, o mecanismo para sua oxidação a iodato não é ainda bem conhecido. Intuitivamente, o processo de oxidação ocorre nos oceanos, já que a quantidade de iodo total (iodeto e iodato) não muda drasticamente com a profundidade. Iodeto é encontrado em águas superficiais e não é encontrado nas águas profundas. A oxidação de iodeto à iodo molecular é termodinamicamente desfavorável em meio básico, entretanto, existem evidências de sua formação na presença de radiação ultravioleta (MIYAKE; TSUNOGAI, 1963) ou pode ser formado através de certos organismos na presença de enzima iodeto-oxidase. Ainda assim, se iodo molecular é formado, ele sofrerá rápida hidrólise a íons hipiodito que se autodecompõem formando iodeto e iodato (TSUNOGAI, 1971).

Truesdale (1982) discorda da formação de hipiodito a partir do iodo molecular. Através de seus estudos concluiu que o desaparecimento do iodo adicionado se deve à redução do mesmo pela matéria orgânica e não da formação de uma espécie mais oxidada.

Luther III e Cole (1988) estudando a especiação do iodo na Baía Chesapeake encontraram somente a presença de iodeto. Segundo seus resultados, o iodato pode ser reduzido a iodeto pelos íons sulfeto nos estuários. Devido à alta produtividade primária da região, processos com a participação de plânctons e bactérias podem ser responsáveis por manter o iodeto em seu estado reduzido. Também, foi observado que a taxa de oxidação química e fotoquímica do iodeto é menor que a combinação de alguns processos, tais como:

- (a) taxa de incorporação de iodo pelos organismos;
- (b) taxa de redução de iodato à iodeto;
- (c) reciclagem do iodo como iodeto ou retorno do iodeto proveniente de material orgânico via processos heterotróficos.

Uma outra fonte de enriquecimento de iodo na atmosfera seria o desprendimento de iodeto de metila. Esse haleto orgânico tem sido detectado em água do mar por diversos autores (LOVELOCK, 1975; SINGH et al., 1983).

Singh et al. (1983) encontraram uma concentração média de 1,6 ng/L de iodeto de metila em águas superficiais, onde encontraram uma supersaturação dessa espécie de até 340%. A correlação linear entre cloreto de metila e brometo de metila indica serem provenientes de uma mesma fonte. O que não ocorre com o iodeto de metila, sugerindo uma outra fonte dessa espécie. A coexistência de altas concentrações de iodeto de metila com relativa pequena concentração de cloreto de metila não fornecem suporte à hipótese de que a reação entre íons cloreto e iodeto de metila, formando cloreto de metila, seria a principal fonte oceânica de cloreto de metila.

Tsunogai (1971) estudando amostras de águas profundas do Pacífico Norte encontrou altas concentrações de iodeto. O autor concluiu que as fontes de iodeto no oceano profundo deveriam ser:

- decomposição da matéria orgânica que incorpora iodo na superfície;
- redução do iodato à iodeto por fontes desigualmente localizadas no fundo, podendo ser fontes de microorganismos;
- e que o iodeto poderia ser formado perto da interface sedimento/água.

O iodo, assim como outros halogêneos, penetra nos oceanos através de gases vulcânicos, lavas, soluções hidrotérmicas etc.

Wong e Hung (2001) estudaram a distribuição de iodato e iodeto em uma zona de Ressurgência próximo a Taiwan, no mar da China. Esses autores apresentaram a primeira evidência “in situ” da relação entre as concentrações destas espécies de iodo e a atividade da enzima nitrato-redutase nos oceanos. Em sua tese de doutorado, Hung (1999) mostrou que a enzima nitrato-redutase extraída de algumas espécies de fitoplâncton marinhos é capaz de reduzir o iodato a iodeto.

1.1.2 Iodo nos sedimentos

Os sedimentos marinhos são enriquecidos em iodo, em relação à água do mar ou a crosta terrestre (PRICE; CALVERT, 1977; HARVEY, 1980; PEDERSEN; PRICE, 1980; MURAMATSU; WEDEPOHL, 1998). Segundo Muramatsu e Wedepohl (1998), 68,2% do

iodo estão presentes nos sedimentos marinhos e 27,7% nas rochas sedimentares. Isso demonstra a importância dos sedimentos como reservatório deste elemento.

Segundo diversos autores, a geoquímica do iodo em sedimentos marinhos é controlada, quase inteiramente, por sua associação com a matéria orgânica (KENNEDY; ELDERFIELD, 1987; FRANÇOIS, 1987).

Kennedy e Elderfield (1987) estudaram 19 testemunhos de sedimentos ricos em carbonato oriundos do Atlântico Norte para estudar os processos diagenéticos do iodo abaixo da interface água-sedimento. Observaram que a liberação de iodeto para a água intersticial se deve à decomposição da matéria orgânica e que a maior parte deste iodeto não retorna para a coluna d'água, e sim, fica retida na matéria orgânica que se precipita nestes ambientes.

Malcon e Price (1984) encontraram em sedimentos marinhos superficiais no estuário de Loch Etive (Escócia), concentração de iodo entre 208-721 ppm, enquanto na água, sua concentração foi de 60 ppb. Estes autores propuseram que este enriquecimento era devido à adsorção do iodo nos fragmentos de plânctons.

Diversos estudos têm mostrado que os sedimentos superficiais óxicos contêm maiores concentrações de iodo e razão I/C_{org} do que sedimentos superficiais anóxicos, em uma mesma área (PRICE; CALVERT, 1977; FRANÇOIS, 1987; MACKIN et al., 1988; BIRD; SCHWARTZ, 1996). A razão I/C_{org} decresce com a profundidade em ambientes oxigenados, enquanto, esta razão não mostra um gradiente significativo em condições anóxicas (PRICE; CALVERT, 1970).

Ullman e Aller (1983) observaram maior liberação de iodo do que de carbono quando sedimentos óxicos foram submetidos a condições anóxicas. Concluíram que o mecanismo de enriquecimento de iodo no sedimento em condições óxicas deve ser um mecanismo que permita a perda parcial do iodo quando estes mesmos sedimentos são sujeitos a condições anóxicas.

Price e Calvert (1977) propuseram que o enriquecimento de iodo no sedimento se deve à adsorção do iodeto nos sestons presentes na interface água-sedimento via reação similar a incorporação do iodeto pelas algas. Esta incorporação seria mediada pela enzima iodeto-oxidase que só é ativa em condições óxicas (SHAW, 1962), já que só observaram a incorporação de iodo em condições óxicas.

Entretanto, Bird e Schwartz (1996), utilizando iodeto-125, obtiveram incorporação de 10% deste radiotraçador durante um período de incubação de 48 dias em condições anóxicas.

Um outro mecanismo proposto para explicar o enriquecimento do iodo nos sedimentos é aquele através do qual o iodato sofre redução por substâncias húmicas cujas propriedades redutoras são bem conhecidas (MILES; BREZONIC, 1981; SUNDA et al., 1983). Esta redução pode produzir iodo molecular que, sendo instável em água do mar, reagiria com a matéria ou sofreria hidrólise formando ácido hipoiódico (HIO) (TRUESDALE, 1982; WONG, 1982; TRUESDALE, 1992). O HIO tem caráter eletrofílico forte e pode reagir com a matéria orgânica que possua grupos doadores de elétrons.

François (1987) estudou o mecanismo anterior com a ajuda de resorcinol, um composto aromático contendo grupos doadores de elétrons, para verificar a formação de I (+1) (IO^-) durante a incorporação do iodo no sedimento, já que o resorcinol iodado é facilmente identificado em cromatografia de camada fina. Além disso, na presença de resorcinol ocorre uma menor adição de iodo nas substâncias húmicas, já que o resorcinol compete com essas substâncias. Segundo este autor, esse mecanismo explica a não incorporação de iodeto observada em condições anóxicas, já que o iodeto não é capaz de reagir com as substâncias húmicas (WONG; BREWER, 1977; EMERSON et al., 1979).

Outros possíveis processos de redução do iodato em sedimentos com a formação de iodo molecular são:

- i) Redução pela enzima nitrato-redutase (TSUNOGAI; SASE, 1969);
- ii) Redução química com HS^- (JIAZHONG; WHITFIELD, 1986).

Um outro grupo de pesquisadores têm sugerido que a geoquímica do iodo em sedimentos marinhos ocorre através de sua adsorção na fase mineral destes sedimentos. Diversos estudos têm buscado estudar os processos de adsorção de iodo em vários minerais presentes nestes sedimentos (STRICKERT et al., 1980; COUTURE; SEITZ, 1983; BIRD; SCHWARTZ, 1996; FUHRMANN et al., 1998).

Couture e Seitz (1983) estudaram a adsorção de iodato-131 e iodeto-131 pela hematita e pelos óxidos de ferro. Os autores encontraram forte adsorção de iodato pela hematita (Fe_2O_3) em pH até 9. Atribuíram esta adsorção a substituição de íons OH pelos íons IO_3^- em sua superfície com a formação de ligação Fe-OIO₂. Chegaram a esta conclusão ao observarem o aumento do pH nos experimentos de adsorção do iodato. Observaram uma menor adsorção do iodeto pela hematita. A adsorção de iodeto e iodato pela kaolinita foi pequena.

Strickert et al. (1980) estudaram a adsorção de iodo-131 em vários minerais. Consideraram que a incorporação de iodo em pirita e calcopirita ocorre através da coprecipitação ou incorporação dentro da rede cristalina destes minerais. Também, foi observada adsorção similar de iodeto e iodato.

Diversos autores têm mostrado a importância dos óxido-hidróxidos de ferro e manganês na adsorção de iodo nos sedimentos (WHITEHEAD, 1974; ULLMAN; ALLER, 1985; ANSCHUTZ et al., 2000; DAI et al., 2004).

Dai et al. (2004) aplicaram os modelos de Freundlich e Langmuir em estudos de adsorção de iodato em 20 tipos de solo na China. Eles encontraram a seguinte relação entre a adsorção de iodato nestes solos:

$$y = 3,15x\text{Fe} - 2,78x\text{M.O} + 3,98 \quad (12)$$

onde, y é a quantidade de iodato adsorvido; Fe é o conteúdo de óxido de ferro livre e M.O é o teor de matéria orgânica presente nos solos.

Ao observar esta equação, percebe-se que a adsorção do iodato é favorecida pelo óxido de ferro e é desfavorecida pela matéria orgânica.

Esses autores não encontraram correlação entre a adsorção/desorção do iodato com o pH do solo nem com óxidos de alumínio. Também, citam que Whitehead (1973) encontrou correlação positiva entre a matéria orgânica e a adsorção de iodeto.

1.2 APLICAÇÃO DE RADIOTRAÇADORES DE IODO EM ESTUDOS AMBIENTAIS

A utilização do radiotraçador para estudos da especiação do iodo em água do mar tem a vantagem de permitir acompanhar as espécies iodeto e iodato em experimentos que individualizem estes processos sem sofrer influência de outras fontes destas espécies de iodo presentes na coluna d'água. Assim, Brandão et al. (1994) estudando o efeito fotoquímico na especiação do iodo em amostras de água da Baía de Guanabara encontrou um aumento de 29% do iodo total da amostra. Este aumento foi associado ao iodo orgânico presente nas amostras.

Um radioisótopo é um nuclídeo radioativo do elemento químico, portanto, possui as mesmas propriedades químicas e físicas do elemento natural. A única diferença é a sua propriedade em emitir radiação durante seu processo de desintegração até atingir o estado fundamental estável de um elemento químico. É essa propriedade que permite, por exemplo, seu uso para acompanhar o progresso de cinéticas de reações e procedimentos de completa separação química de substâncias, já que sua detecção não é afetada pelos outros componentes presentes, isto é, independe de qualquer processo físico ou químico clássicos (FRIEDLANDER, 1964). Uma outra vantagem do uso do radiotraçador é que a quantidade usada nos experimentos é muito pequena devido à seu limite de detecção (10^{-9} – 10^{-11} g), não alterando assim, a quantidade da espécie em estudo, o que não ocorre quando utiliza-se técnicas convencionais.

Existem diversos estudos em que espécies de iodo radioativos foram usadas como ferramenta para um melhor entendimento de processos ocorridos em sistemas ambientais que dificilmente seriam possíveis utilizando outros métodos, como veremos a seguir.

Miyake e Tsunogai (1963) utilizaram o iodo-131 para estudar processos de evaporação de iodeto e iodato da água do mar para atmosfera. Concluíram que o processo de enriquecimento do iodo na atmosfera se deve ao desprendimento de I_2 após oxidação do iodeto pela luz solar de comprimento de onda de 560 nm. Baseados nestes resultados, calcularam a taxa de escape do iodo para a atmosfera como sendo de 4×10^{12} gramas/ano em toda a superfície do oceano. Esse valor tem boa concordância com a taxa de deposição do iodo em águas de chuva.

Um estudo similar foi realizado por Korzh (1984) onde usou o I-131 em experiências que simulavam a formação de aerossóis marinhos com o objetivo de estudar os processos de enriquecimento de iodo nesses aerossóis. Ele concluiu que o enriquecimento de iodo nos aerossóis não se deve à concentração de iodo presente na água do mar, e sim, pelo conteúdo de outros compostos que não conseguiu identificar, onde observou que a presença de tais compostos contribuía para o desprendimento de iodo para a atmosfera e que compostos orgânicos contendo iodo podem ter um papel importante no enriquecimento do iodo nos aerossóis marinhos.

Strickert et al. (1980) utilizaram o iodo-131 para estudar os processos de adsorção de iodeto e iodato em grande número de rochas e minerais. Esses materiais eram colocados em colunas, e soluções contendo os radiotraçadores eram percolados na coluna. Também foram calculados os coeficientes de distribuição para essas espécies.

Music et al. (1980) estudaram a adsorção do iodato na precipitação do hidróxido de ferro (III) em função do pH. O decréscimo da adsorção do iodato com o aumento do pH indica uma dependência desses íons pela carga superficial do precipitado. Em valores altos de pH tem-se uma pequena adsorção do iodato devida a carga superficial negativa do $Fe(OH)_3$. Por outro lado, o máximo de adsorção ocorre quando a carga superficial era positiva em pH 6.

Um et al. (2004) estudaram processos de adsorção e desorção de iodeto em sedimentos de Hanford, Washington, utilizando iodo-125. Observaram, a partir de valores de K_d , que a adsorção nestes sedimentos depende do pH, onde a adsorção de iodeto no sedimento sob leve agitação durante 14 dias decresce de 18 a 0% com o aumento do pH de 3 a 8, onde a adsorção do iodeto em pH 7,5 foi de apenas 3,5% durante este período. Observaram, ainda, diminuição do K_d ao usarem soluções de concentração de iodeto acima de 100 mg/L (dobro da concentração média do iodo total na água do mar - 0,45 μ M). O que concluíram ser devido a saturação dos sítios de adsorção ou de troca aniônica.

Fuhrmann et al. (1997) investigaram a adsorção do iodo em diversos minerais utilizando iodo-125. Durante experimentos de 15 dias observaram que a biotita adsorveu 20% de iodato, mas, não adsorveu iodeto, enquanto a magnetita adsorveu iodeto e não adsorveu iodato.

1.3 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo do comportamento geoquímico do iodo na interface água-sedimento em ambiente de manguezal utilizando radiotraçadores. Diversos experimentos foram elaborados com a finalidade de obter as condições experimentais que individualizassem os possíveis processos responsáveis pela especiação do iodo na coluna d'água para ajudar na compreensão e importância de cada um destes processos na especiação. Também, para estudar o comportamento geoquímico do iodo na interface água-sedimento em diferentes condições redox, buscando compreender os fatores que contribuem para o enriquecimento do iodo nos sedimentos marinhos.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) - Avaliar a cinética de remoção do iodo da coluna d'água em diferentes condições redox.

2) - Estudar os processos de incorporação de iodo pelo sedimento e sua mobilidade dentro do sedimento em diferentes condições redox.

3) - Estimar a capacidade de retenção do iodo durante processos de percolação.

4) - Verificar os processos de liberação de iodo pelo sedimento para avaliar seu papel como fonte deste elemento para a coluna d' água.

5) - Verificar o papel da matéria orgânica sobre a incorporação de iodo pelo sedimento para testar a hipótese de que a matéria orgânica é a principal responsável pelo enriquecimento de iodo nos sedimentos.

6) - Verificar a aplicação e viabilidade dos experimentos com sedimentos montados utilizando radiotraçadores para extrapolar resultados obtidos por sedimentos intactos.

7) - Verificar o efeito da filtração das amostras com filtro 0,2 μm sobre a especiação de iodo.

2 ÁREA DE ESTUDO

O meio ambiente de manguezal é um ambiente caracterizado por grandes mudanças nas suas propriedades físico-químicas devido, entre outros fatores, a variação nas marés que fazem com que ocorra uma renovação em suas águas em vários episódios durante o dia. Segundo Ribeiro (1994) esses ecossistemas ambientais possuem uma elevada densidade biológica *stricto sensu* relativamente baixa, porém, com elevada densidade de indivíduos das poucas espécies presentes, biomassa elevada e uma alta taxa de produção primária.

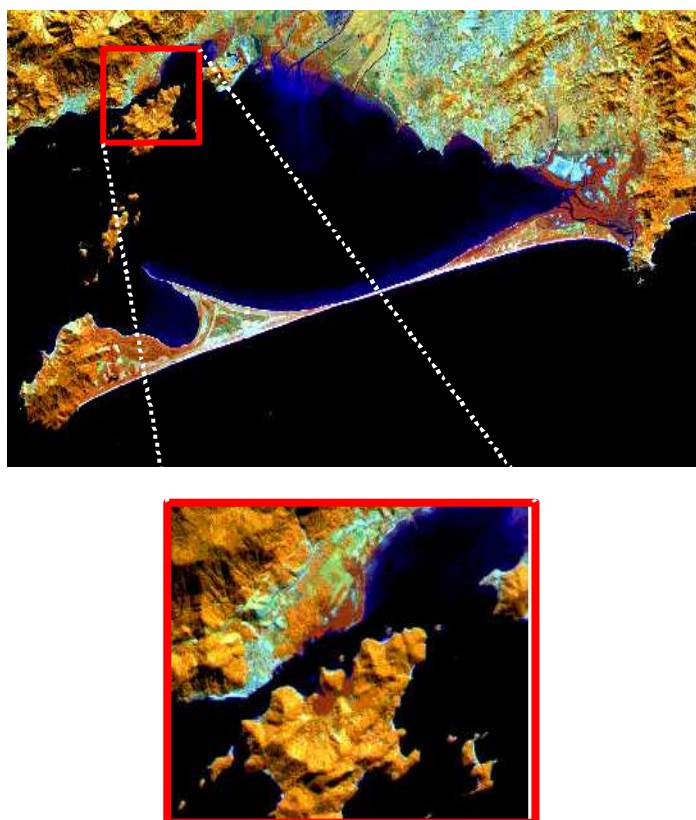
Acredita-se que, entre outras funções, o manguezal age como uma barreira natural que impede que os metais pesados fiquem disponíveis em solução, já que nesses ambientes as condições são favoráveis a precipitação como sulfetos (ambiente redutor) impedindo-os de serem transportados para sistemas costeiros adjacentes. A capacidade de exportar detritos (particulados em suspensão e macrodetritos), pelos eventos de marés, para sistemas costeiros adjacentes é uma característica muito importante dos manguezais, já que esses detritos estão associados com outros elementos e envolvidos por uma película microbiana que aumenta seu valor nutricional (LACERDA, 1994b), tornando-os importante fonte de energia para cadeias alimentares costeiras.

Devido a essas características, o ambiente de manguezal tem sido amplamente estudado (LACERDA, 1994b; RIBEIRO JUNIOR, 1994; REZENDE, 1988) em busca de um melhor entendimento dos processos que ocorrem nesse sistema e como a variação dos parâmetros físico-químicos afeta esses processos. Portanto, o estudo do comportamento cinético de espécies presentes nesses ambientes e quais (e como) os parâmetros físico-

químicos afetam esse comportamento é vital para se entender os processos de especiação e suas influências em outros processos que dependam dessa especiação.

O trabalho foi desenvolvido em um canal na floresta de mangue na Baía de Sepetiba, situada no litoral sudeste do Rio de Janeiro, entre os paralelos 22°54'06" e 23°04'18" de latitude sul e os meridianos 43°33'44" e 44°02'30" de longitude leste. A Baía de Sepetiba pode ser caracterizada como um corpo moderadamente poluído sob um crescente desenvolvimento urbano e industrial.

Figura 2 - Imagem de satélite da Baía de Sepetiba - "Zoom" do local de amostragem



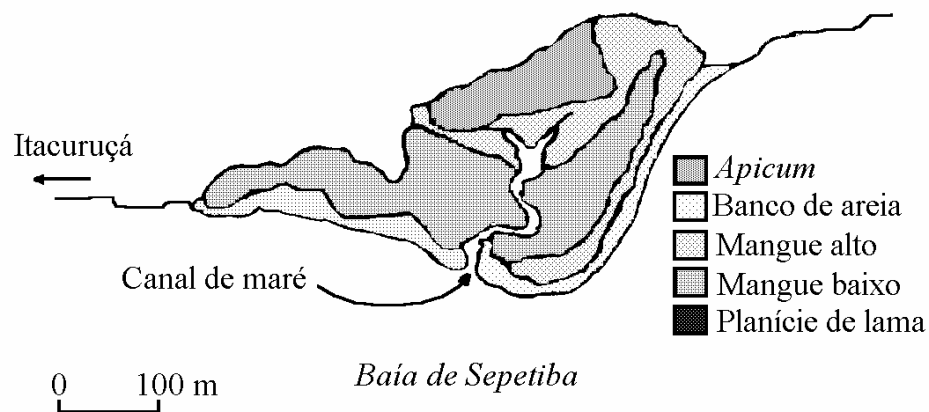
A figura 2 é uma composição colorida das bandas 3, 5 e 4 da imagem de satélite Landsat 5 (Base 002, ponto 67D de 22 de julho de 1998) tirada da região de estudo. A imagem foi fornecida pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As bandas 3, 5 e 4 foram tratadas e compostas através do software IDRISI, onde a cor azul representa o material particulado, o vermelho é o mangue representando vegetação com água, o laranja a vegetação rasteira e os verdes claro e escuro representam diferentes tipos de vegetação.

A Baía de Sepetiba constitui exemplo de um grande complexo costeiro com área aproximada de 500 km², cujos principais aspectos geomorfológicos são: uma ilha barreira (Restinga de Marambaia), um pequeno Delta dominado por processos fluviais (Rio Guandú), uma laguna (a Baía de Sepetiba) e uma área de planícies de marés, colonizadas basicamente por florestas de manguezais.

O manguezal de Itacuruçá está localizado no canal de mesmo nome, próximo à cidade de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ (Figura 2). Com uma área de aproximadamente 13 hectares, este manguezal (Figura 3) é drenado por um canal de maré com cerca de 100 metros de extensão. É separado do mar por uma planície de lama, que pode atingir cerca de 20 metros de extensão na maré baixa. É composta de 2 sub-regiões em condições topograficamente distintas, a saber: Mangue baixo e Mangue Alto. O Mangue baixo é inundado diariamente pelas águas da maré, apresentando maior densidade de vegetação, colonizado principalmente por *Rhizophora mangle L.*, com cerca de 6m de altura. O Mangue alto é inundado apenas pelas marés de grande amplitude, e apresenta vegetação menos densa.

Figura 3 - Mapa esquemático da área de estudo com a indicação do canal de maré onde foram coletadas as amostras.

FLORESTA EXPERIMENTAL DE ITACURUÇÁ



Embora esteja localizado na bacia de drenagem do Rio Itinguçú, o manguezal não recebe diretamente água fluvial, sendo o aporte de água doce feito principalmente via lençol freático e precipitação atmosférica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM E TIPOS DE AMOSTRAS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

Os experimentos descritos no presente trabalho referem-se as campanhas de coleta de amostras de água e sedimentos do canal de maré e da floresta do Manguezal de Itacuruçá-RJ que foram realizadas, mensalmente, entre os meses de setembro de 2002 e abril de 2003 e entre setembro e dezembro de 2003, também, mensalmente. Diversas outras campanhas de coleta foram realizadas para otimizar os procedimentos executados neste trabalho, mas, os dados obtidos a partir delas não foram incluídos em virtude de resultados incompletos decorrentes de diversos fatores. Foram coletados, ainda, testemunhos de areia da Praia de Boa Viagem, Niterói, utilizados para comparação entre os resultados obtidos a partir destes diferentes testemunhos.

Amostras de água foram coletadas em frasco de polietileno de capacidade de 1 litro. Diversos parâmetros físico-químicos foram determinados “*in situ*”: a temperatura foi medida com um termômetro; o pH com o pHmetro modelo 330i/SET da WTC; e o oxigênio dissolvido com o oxímetro da SCHOTT-GERATE, modelo Handylab OX1/SET.

Os sedimentos foram coletados com o auxílio de um tubo de acrílico de 25 cm de comprimento e diâmetro de 4,4 cm. Após a introdução deste tubo no sedimento, a parte inferior do tubo era tampada com uma rolha de borracha coberta por um filme de PVC e a parte superior com plástico. Todos os testemunhos foram coletados contendo uma coluna d' água em contato com os sedimentos.

3.2 RADIOISÓTOPOS DE IODO UTILIZADOS NESTE TRABALHO

Foi utilizado o radioisótopo Iodo-131 como traçador radioativo. O I-131 foi fornecido pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear – IPEN/SP na forma de iodeto de sódio. Ele possui tempo de meia-vida de 8,04 dias e decai por emissão β^- à Xe-131 emitindo, principalmente, radiação gama de 367 keV de energia. A adição do radiotraçador durante os experimentos de incubação produziram atividades radioativas na amostra que ficaram na faixa de 200 Bq/mL a 5000 Bq/mL. Essa faixa de radioatividade corresponde, respectivamente, a uma massa adicionada entre $4,4 \times 10^{-8}$ mg/L e $1,1 \times 10^{-6}$ mg/L. Portanto, a adição da massa do radiotraçador à amostra é desprezível, já que a concentração média do iodo na água do mar é de 0,5 ppm.

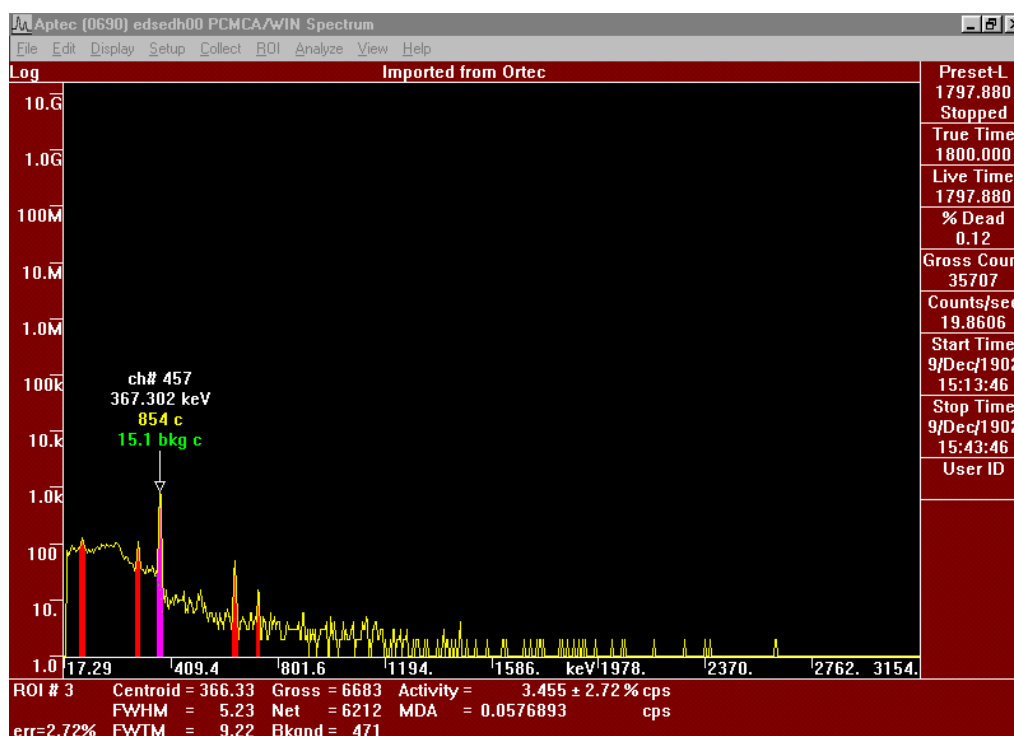
3.3 SISTEMA DE DETECÇÃO E ANÁLISE DA ENERGIA GAMA

A detecção e medida da radiação gama oriunda de amostras foi feita através de um detector semicondutor de alta pureza, HPGe refrigerado à temperatura de nitrogênio líquido (-196°C), sendo operado com alta tensão (+1700 V).

Quando o raio gama incide no cristal, ocorre a produção de um pulso de voltagem (sinal analógico), o qual é proporcional à energia por ele perdida ao atravessar o cristal, e que é enviado por um pré-amplificador próximo ao detector para uma eletrônica associada, onde, após a amplificação do sinal (altura de aproximadamente 0 - 10V), este passa por um conversor analógico-digital (ADC), que converte linearmente o sinal analógico em um

sinal digital (seqüência de pulsos) e passa por um sistema analisador de altura de pulsos (MCA), onde são armazenados e contados em 4096 canais. Após um período de tempo de acumulação o espectro gama é obtido. Um exemplo de espectro gama do iodo pode ser visto na figura 4.

Figura 4 – Espectro de iodo obtido de um experimento de incubação

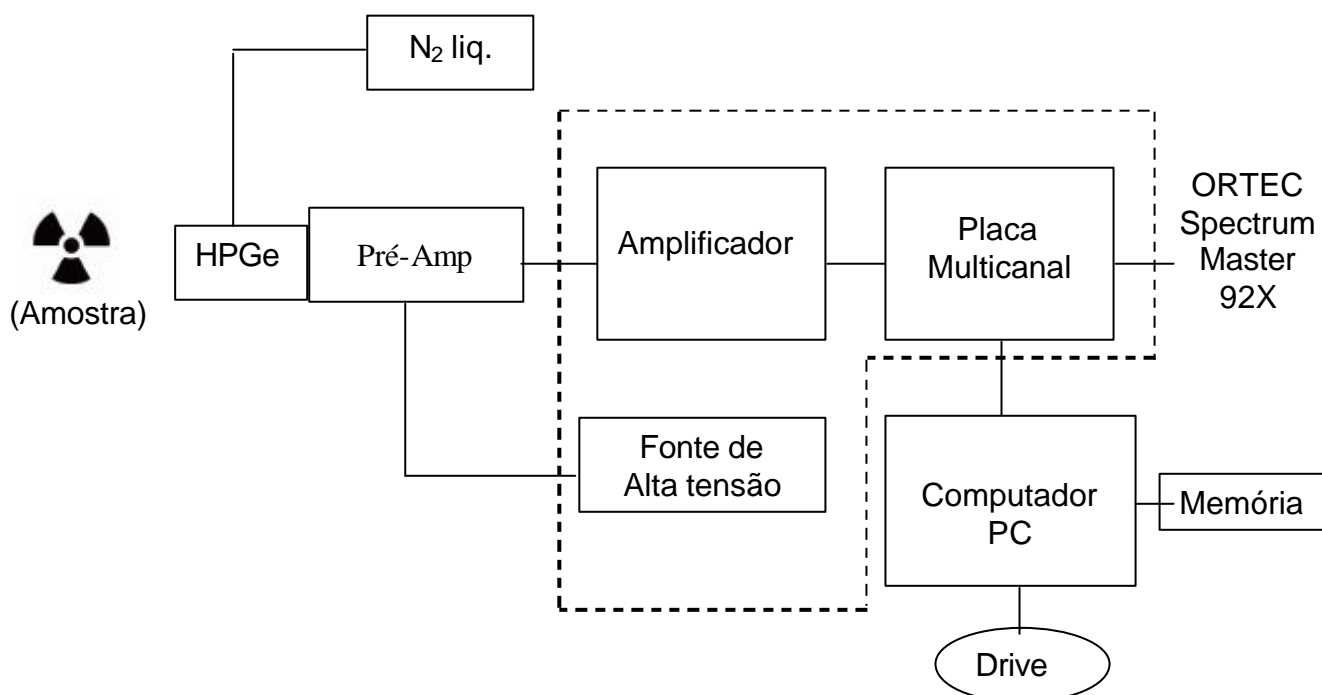


A aquisição dos pulsos foi realizada com a ajuda do software Maestro for Windows versão 5.10 EG&G ORTEC e sua posterior análise foi feita através do software Aptec versão 3.95 da Aptec Instruments Ltd. O esquema do sistema de detecção descrito acima é apresentado na figura 5.

Nas medidas das amostras procurou-se manter sempre a mesma geometria detector-fonte. Os únicos experimentos em que não foi possível manter uma mesma geometria foram os relacionados aos processos biológicos. Nesta parte do estudo, comparou-se a atividade presente na amostra com a atividade presente no material particulado retido no filtro.

Para geometrias diferentes, obteve-se um fator de correção a partir da comparação entre a atividade obtida através da adição de um dado volume do radiotraçador suficiente para cobrir o filtro contido dentro de uma placa de Petri com a atividade obtida pela adição de mesmo volume de radiotraçador em um volume de água destilada em um frasco de PVC utilizado para amostras de água e sedimento.

Figura 5 – Diagrama em Bloco do Sistema de Espectroscopia Gama.



3.4 OXIDAÇÃO DE IODETO À IODATO

A reação de oxidação do iodeto à iodato escolhida para esse estudo foi descrita por Palágyi et al. (1971), que estudaram essa reação utilizando cloramina-B como agente oxidante. Estes autores acharam um rendimento de $100 \pm 0,1\%$ para esta reação. Neste trabalho substituiu-se a cloramina-B pela cloramina-T.

A oxidação do I-131 foi realizada da seguinte maneira:

- a) ajuste de pH entre 2-3 de uma solução de NaI de $\approx 20 \mu\text{Ci}$, utilizando HCl 1mol/L;
- b) adição de 50 μL de solução de cloramina-T 7% (p/p) e novamente o ajuste de pH entre 2-3;
- c) agitação por 4 minutos;
- d) adição de 50 μL de ácido fórmico 98%; e
- e) ajuste de pH até 9 utilizando NaOH 2 mol/L.

3.5 CONFIRMAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DO IODO

A confirmação do estado de oxidação da espécie de iodo incubada nos experimentos foi realizada através de cromatografia em papel Whatmann nº 1, utilizando a mistura de acetona e NH_4OH (4:1), como proposta por Yamagushi e mencionada por Anikar (1962). Essa confirmação era realizada tanto na solução de iodeto de sódio fornecida pelo IPEN quanto na solução formada após a oxidação de parte da solução de iodeto de sódio utilizada para produzir o iodato de sódio.

A confirmação do estado de oxidação do iodeto e do iodato foi necessária (bem como, a porcentagem da outra espécie presente nestas soluções) para minimizar possíveis erros associados ao realizar-se os experimentos sobre o comportamento cinético das espécies, já que esses experimentos seriam realizados através da incubação de um radiotraçador em um dos seus estados de oxidação, em amostra de água do mar, seguido de acompanhamento da formação de seu outro estado de oxidação. Caso a incubação fosse

realizada sem se conhecer a proporção inicial dessas espécies, parte da espécie que estaria como “contaminante” forneceria resultados superestimados sobre o comportamento cinético proposto no experimento.

3.6 CROMATOGRAFIA EM COLUNA (ESPECIAÇÃO DO IODO)

Para determinar a conversão de iodeto-131 para o iodato-131, e vice-versa, na especificação do iodo, utilizou-se o método cromatográfico em coluna desenvolvido por Machado et al. (2000). Neste método, a separação foi feita através de cromatografia líquida de coluna (coluna de vidro de 6 mm x 10 cm) utilizando alumina como fase estacionária (alumina ativada na forma ácida, grau atividade 1 na escala Brockman (0% de água) e 70-230 mesh da Merck) e eluída com solução NaNO_3 0,1mol/L e solução de NaHCO_3 0,5 mol/L, sem utilização de bomba peristáltica (figura 6). O empacotamento da coluna era realizado com ajuda de pipeta pasteur contendo alumina em água. Esse empacotamento era acompanhado por vigorosas batidas no corpo externo da coluna para uma compactação mais eficiente. Após o condicionamento da coluna, uma alíquota de 5 mL da amostra incubada contendo iodeto e/ou iodato era cuidadosamente adicionada na coluna para o processo de separação. Após a eluição dos 5 mL, era adicionado 40 mL da solução de NaNO_3 0,1mol/L para obter a fração contendo iodeto. Por fim, a fração contendo iodato era obtida pela eluição com 40 mL da solução de NaHCO_3 0,5 mol/L. Duas frações de 20 mL eram recolhidos em frascos de PVC e levadas para contagem no detector.

Figura 6 - Esquema da coluna cromatográfica utilizada.



3.7 ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DO IODO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Esta etapa do estudo teve como objetivo verificar a especiação do iodo em amostras de água do manguezal para posteriormente serem utilizadas na comparação com os experimentos com coluna d'água em contato com os sedimentos. Como o isótopo radioativo de iodo tem o mesmo comportamento químico do isótopo natural, este acompanhamento reproduz o comportamento do elemento, porém, não sofre a interferência das espécies de iodo presentes nas amostras que dificultam este tipo de acompanhamento através de medidas analíticas convencionais, já que estas técnicas não conseguem diferenciar a origem da formação da espécie estudada, pois, diferentes processos podem afetar simultaneamente a especiação.

Para estudar a especiação do iodo em amostras de água do manguezal foram utilizadas doze amostras da seguinte maneira:

- a) três amostras sem filtrar incubadas com iodato-131;
- b) três amostras filtradas com filtro 0,22 μm incubadas com iodato-131;
- c) três amostras sem filtrar incubadas com iodeto-131;
- d) três amostras filtradas com filtro 0,22 μm incubadas com iodeto-131;

Em frasco de PVC contendo 400 mL da amostra foi adicionado o radiotraçador. A especiação foi acompanhada durante um período de 61 dias, dentre os quais, retirou-se alíquotas:

- a) no início dos experimentos:
 - i) - alíquota de 5 mL para medir a atividade inicial da amostra para verificar o balanço de massa;
 - ii) - filtração com filtro 0,22 μm de alíquota de 20 mL e lavagem do filtro com 50 mL de água do canal de maré sem o radiotraçador para verificar retenção no material particulado; e
 - iii) - alíquota de 5 mL para especiação em coluna cromatográfica;
- b) Após 3 dias e 20 dias do início dos experimentos:

mesmos procedimentos descritos acima

- c) Após 40 dias do início dos experimentos
 - i) - alíquota de 5 mL para medir a atividade inicial da amostra para verificar o balanço de massa;
 - ii) - filtração com filtro 0,22 μm de alíquota de 40 mL e lavagem do filtro com 50 mL de água do canal de maré sem o radiotraçador para verificar retenção no material particulado; e
 - iii) - alíquota de 5 mL para especiação em coluna cromatográfica;

- d) Após 61 dias do início dos experimentos
 - i) - alíquota de 5 mL para medir a atividade inicial da amostra para verificar o balanço de massa;
 - ii) - filtração com filtro 0,22 μm de alíquota de 80 mL e lavagem do filtro com 50 mL de água do canal de maré sem o radiotraçador para verificar retenção no material particulado; e
 - iii) - alíquota de 10 mL para especiação em coluna cromatográfica;

3.8 ESTUDO DA INTERAÇÃO DE IODO NA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO

Nesta etapa do estudo mediu-se a atividade do radiotraçador em função do tempo na coluna d'água e após o término do experimento, o sedimento foi fatiado e a atividade medida, a fim de avaliar as condições em que este compartimento age como reservatório ou fonte deste elemento para a coluna d'água.

3.8.1 Estudo da remoção do iodo da coluna d'água para o sedimento

O estudo da remoção do iodo da coluna d'água para o sedimento e sua posterior difusão foi realizado em um sistema composto por um tubo de acrílico de 4,4 cm de diâmetro interno e 25 cm de comprimento contendo uma coluna de sedimento entre 5 à 9 cm de altura em contato com uma coluna d'água (Figura 7). O sistema descrito é uma adaptação daquele utilizado por Petersen et al. (1998).

A água em contato com os sedimentos trazidos do campo em Itacuruçá ou da praia de Boa Viagem era trocada por 150 mL de água trazida do mesmo campo e incubada com o radiotraçador na forma de iodeto ou iodato. Antes de efetuar esta troca, uma alíquota de 1 mL da solução era retirada e colocada em frasco de PVC de 50 mL, contendo 9 mL de água destilada, para manter a geometria de 10 mL para as medidas radiométricas. Após a retirada desta alíquota inicial, a amostra de água incubada era adicionada lentamente ao tubo de acrílico contendo o sedimento através de uma seringa de 60 mL com uma mangueira de plástico em sua saída. Em seguida, marcava-se o limite superior da coluna d'água com a ajuda de uma caneta marcadora para fazer a correção da concentração do radiotraçador nas alíquotas posteriores, já que esta correção se faz necessária em virtude da evaporação da água com o tempo e/ou pelo borbulhamento de ar ou nitrogênio que foram utilizados nestes experimentos.

O borbulhamento de ar foi realizado com a ajuda de uma bomba de aquário e o borbulhamento de nitrogênio com uso de cilindro deste gás. A bomba ou o cilindro estava conectado a uma mangueira plástica contendo um “conector T” para controlar a vazão dos gases. A mangueira era presa no tubo de acrílico com a ajuda de um fixador.

Figura 7- Esquema do aparato experimental utilizado na remoção de iodo.



Uma alíquota de 1 mL era retirada após um período entre 30 minutos e uma hora para verificar a remoção inicial do radiotraçador por arraste com o material em suspensão ou penetração inicial dentro da coluna de sedimento. A atividade radioativa desta alíquota era considerada como a atividade inicial do experimento.

Novas alíquotas de 1 mL eram retiradas em diferentes tempos para acompanhar a remoção do radiotraçador com o tempo. A cada retirada de alíquota, a diminuição da coluna d'água era anotada para fazer a correção atividade radioativa do traçador, alterada em virtude da evaporação.

Após o término do acompanhamento da atividade na água, a coluna d'água restante era removida através de seringa similar a descrita anteriormente e o sedimento era fatiado como será descrito posteriormente na seção 3.11, para juntamente com as alíquotas de água terem sua atividade determinada.

3.8.2 Estudo do retorno do iodo para a coluna d'água após sua incorporação no sedimento

O retorno do iodo do sedimento para a coluna d'água foi acompanhado através da atividade presente em uma nova coluna d'água sem radiotraçador. Uma alíquota de 1 mL era retirada imediatamente após a troca da água com o intuito de estabelecer a atividade inicial da água produzida pelo processo de remobilização do sedimento pela água adicionada ao sedimento. Depois, acompanhou-se o aumento da atividade na coluna d'água da mesma maneira que os experimentos descritos no item anterior.

Nestes dois tipos de experimentos foram estudados 52 testemunhos de sedimentos e 4 de areia em várias condições experimentais:

a) 31 sedimentos do canal com iodato-131:

Amostra	Origem	Mês de coleta	Atividade inicial (Bq/mL)	Tempo de experimentos (h)	Condição da coluna d'água
Triplicata	Canal	Dez 2002	450	186	Fluxo de ar
Triplicata	Canal	Fev 2003	5000	238	Fluxo de ar
Duplicata	Canal	Mar 2003	1000	359 (215)	Fluxo de ar
Triplicata*	Canal	Abr 2003	2300	120	Fluxo de ar
Uma	Canal	Set 2003	1000	263	Estagnada
Duplicata	Canal	Out 2003	950	430	Estagnada
Triplicata	Floresta	Out 2003	950	141	Fluxo de ar
Quadruplicata	Canal	Nov 2003	437	581 (254)	Fluxo de ar após troca

Quadruplicata	Canal	Nov 2003	437	581 (254)	Estagnada após troca
Duplicata**	Canal	Dez 2003	203	392	Fluxo de ar
Duplicata**	Canal	Dez 2003	203	392	Fluxo de ar
Duplicata**	Canal	Dez 2003	203	392	Fluxo de ar

* um dos sedimentos teve 5 cm do topo removido.

** sedimentos montados.

b) 18 sedimentos do canal com iodeto-131:

Amostra	Origem	Mês de coleta	Atividade inicial (Bq/mL)	Tempo de experimentos (h)	Condição da coluna d'água
Triplicata	Canal	Dez 2002	900	186	Fluxo de ar
Triplicata	Canal	Fev 2003	3000	238	Fluxo de ar
Duplicata	Canal	Mar 2003	1200	359 (215)	Fluxo de ar
Triplicata*	Canal	Abr 2003	3200	120	Fluxo de ar
Duplicata	Canal	Set 2003	950	263	Estagnada
Triplicata	Canal	Out 2003	1100	430	Estagnada
Triplicata	Floresta	Out 2003	1100	141	Fluxo de ar
Duplicata	Canal	Dez 2003	287	216	Fluxo de N ₂

* um dos sedimentos teve 5 cm do topo removido.

** sedimentos montados.

- c) 2 areias de Boa Viagem coletados em janeiro de 2003 e incubadas com iodato-131 durante 231 horas com atividade inicial de 1300 Bq/mL sob fluxo de ar;
- d) 2 areias de Boa Viagem coletados em janeiro de 2003 e incubadas com iodeto-131 durante 231 horas com atividade inicial de 2200 Bq/mL sob fluxo de ar;

O período do experimento, a variação na atividade inicial das amostras e o intervalo de tempo entre as retiradas das alíquotas variaram entre alguns experimentos de modo a otimizar os procedimentos experimentais e minimizar erros analíticos.

3.9 ESTUDO DA PERCOLAÇÃO DO IODO-131 NOS SEDIMENTOS

Nesta parte do estudo buscou-se estimar a capacidade do sedimento em reter as espécies de iodo ao ser percolado com um dado volume de água contendo o radiotraçador, e também, verificar a distribuição das espécies dentro de sedimento e as condições que possam estar associados a retenção e acúmulo do iodo.

O estudo da percolação de iodo através do sedimento de mangue foi realizado utilizando-se o sistema mostrado na figura 8 usando-se uma tampa com tela de *silk-screen* para impedir a descida do sedimento e permitir apenas a passagem da água contendo o radioisótopo.

Um volume de 600 mL de água do canal contendo o radiotraçador foi percolado através do sedimento. Após a percolação deste volume, um volume adicional de 1400 mL de água do canal sem o radiotraçador foi adicionado. Foram retiradas as alíquotas inicial, intermediárias e final, para permitir estimar, através de balanço de massas, a capacidade de retenção do radiotraçador pelo sedimento.

Foi realizada, ainda, a percolação de três sedimentos de canal contendo iodato-131 que foi acumulado no sedimento durante nove dias de experimentos sob fluxo de ar. Após este período, a rolha de borracha foi substituída por uma tampa com a tela de *silk-screen* para permitir que a água sobrenadante contendo o iodato-131 restante percolasse o sedimento. Após a percolação da água sobrenadante, um volume adicional de 1000 mL de água do canal sem o radiotraçador foi percolado. Com isso, buscou-se verificar mudanças na capacidade de retenção do sedimento ao sofrer previamente um processo de acumulação do iodato em condições óxicas.

Figura 8 - Esquema mostrando o aparato experimental para o estudo de percolação.



Nesta parte do estudo foram estudados oito sedimentos do canal e 4 areias:

a) 5 sedimentos do canal com iodato-131:

- 1 sedimento coletado em dezembro de 2002 e percolado com água com atividade de 244 Bq/mL;
- 1 sedimento coletado em fevereiro de 2003 e percolado com água com atividade de 450 Bq/mL;
- 3 sedimentos coletados em dezembro de 2003 e percolado com água com atividade de 264 Bq/mL após sofrer processo de enriquecimento no sedimento em condições óxidas.

b) 3 sedimentos do canal com iodeto-131:

- 1 sedimento coletado em dezembro de 2002 e percolado com água com atividade de 586 Bq/mL;
- 1 sedimento coletado em fevereiro de 2003 e percolado com água com atividade de 2000 Bq/mL;
- 1 sedimento coletado em fevereiro de 2003 e percolado de cabeça para baixo (invertido) com água com atividade de 1600 Bq/mL.

c) 2 areias da Praia de Boa Viagem com iodato-131:

- 1 areia coletada em janeiro de 2003 e percolada com água com atividade de 950 Bq/mL;
- 1 areia coletada em fevereiro de 2003 e percolada com água com atividade de 430 Bq/mL.

d) 2 areias da Praia de Boa Viagem com iodeto-131:

- 1 areia coletada em janeiro de 2003 e percolada com água com atividade de 2200 Bq/mL;
- 1 areia coletada em fevereiro de 2003 e percolada com água com atividade de 1500 Bq/mL.

3.10 DETERMINAÇÃO DO PERFIL DO RADIOTRAÇADOR DENTRO NO SEDIMENTO APÓS REMOÇÃO OU PERCOLAÇÃO

O fatiamento do sedimento era realizado com a ajuda de um pistão para auxiliar na retirada gradativa do sedimento de dentro do tubo de acrílico. Essa retirada era efetuada de tal modo que o sedimento fosse expulso pela parte de baixo do tubo. Com isso, evitou-se a “contaminação” das fatias de baixo pela possível presença do radiotraçador na parede do tubo.

Fatias de 1 cm de espessura eram obtidas com a ajuda de uma lâmina de aço Inox bastante fina. As mesmas eram embaladas em pedaços de plástico e colocadas em potes plásticos de PVC de geometria conhecida para serem levadas ao detector de radiação.

Para compensar a possível não homogeneização do radiotraçador na fatia e a impossibilidade de secar a amostra em virtude da possível emissão do radiotraçador para a atmosfera, a determinação da atividade na fatia foi feita medindo-se a radioatividade da fatia duas vezes: a primeira na posição que ela foi cortada e colocada no pote; e, depois, ao colocá-la na mesma posição só que invertida. Com isso, buscou-se tirar uma média que se aproximasse da distribuição homogênea do radiotraçador dentro da fatia.

3.11 ESTUDO DA ADSORÇÃO DO RADIOTRAÇADOR NA PAREDE DO TUBO DE ACRÍLICO, SUA PRECIPITAÇÃO OU PERDA POR VOLATILIZAÇÃO

Na remoção do iodo da coluna d'água para o sedimento foi necessário avaliar a diminuição da atividade radioativa na coluna d'água sem que seja um processo de interação entre o sedimento com a coluna d'água adjacente. Portanto, faz-se necessário acompanhar a diminuição da atividade radioativa da coluna d'água nas mesmas condições dos experimentos da seção 3.8 sem a presença da coluna de sedimento.

3.12 ESTUDO DO EFEITO DAS CONDIÇÕES OXIDANTES E REDUTORAS SOBRE A INCORPORAÇÃO DOS RADIOTRAÇADORES

O estudo para verificar o efeito das condições redox sobre os processos de acumulação do iodo nos sedimentos baseou-se na realização de experimentos em que tais condições fossem atingidas. Isso foi feito de três maneiras:

- a) através do borbulhamento de ar para gerar um ambiente oxidante;
- b) através do borbulhamento de nitrogênio para gerar um ambiente menos oxidante;
- c) através da ausência de qualquer borbulhamento para criar um ambiente redutor próximo a interface água-sedimento que se mostrou mais redutor do que aquele obtido pelo borbulhamento com nitrogênio.

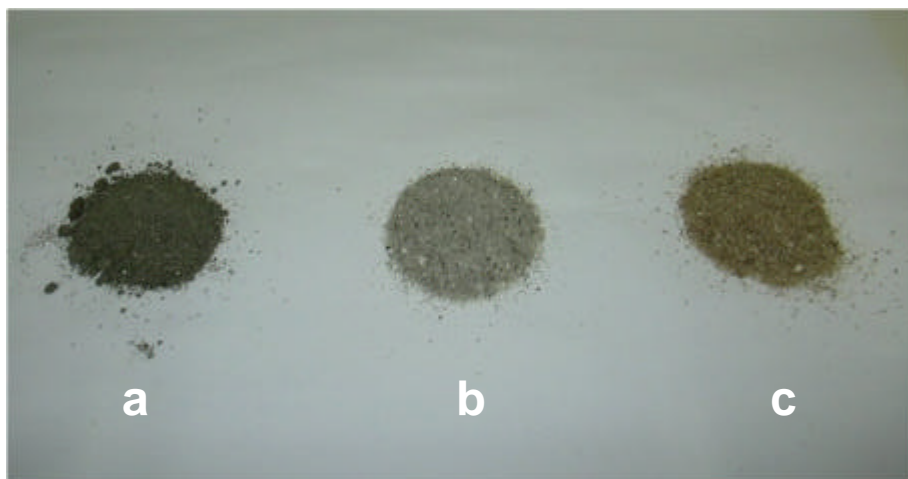
3.13 ESTUDO DO EFEITO DA MATÉRIA ORGÂNICA SOBRE A INCORPORAÇÃO DOS RADIODTRAÇADORES EM SEDIMENTOS “MONTADOS”

Com o intuito de verificar o papel da matéria orgânica sobre a retenção do iodo no sedimento, foram elaborados experimentos que permitissem comparar sedimentos com matéria orgânica e sedimentos sem matéria orgânica. Em virtude da dificuldade em se retirar a matéria orgânica do sedimento sem destruir sua estrutura no testemunho, optou-se em fazer a montagem de colunas de sedimentos da mesma maneira com que se monta uma coluna cromatográfica. Este tipo de experimento permitiu, também, comparar o comportamento de iodo em um sedimento com sua estrutura preservada com aquele cuja estrutura foi obtida artificialmente. Podendo-se assim, avaliar a aplicabilidade de testemunhos montados desta maneira para gerar resultados sobre a interação do iodo entre estes dois compartimentos ambientais.

Os testemunhos foram montados, em duplicata, da seguinte maneira:

- a) uma quantidade de sedimento do canal foi sendo adicionada ao tubo de acrílico contendo água do canal até uma altura de aproximadamente 6 cm de altura. A compactação da coluna de sedimento foi obtida através de batidas na lateral do tubo (figura 9a);
- b) uma quantidade do mesmo sedimento, porém, tratado em três etapas com solução de NaOH: extração da matéria orgânica durante 24 horas com solução NaOH 1 mol/L e depois, outras duas extrações com soluções 0,5 mol/L durante 24 horas cada foi montado da mesma maneira (figura 9b);
- c) uma outra quantidade do sedimento do item a) foi tratado através da calcinação em mufla durante 48 horas à temperatura de 300°C antes de ser montado (figura 9c).

Figura 9 – Aspecto visual dos sedimentos utilizados para a montagem dos experimentos para verificar o efeito da matéria orgânica no acúmulo do iodato no sedimento.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão e discussão dos resultados optou-se por separá-los em:

- a) Processos de especiação de iodo em amostras de água de um canal de maré utilizadas como coluna d'água em contato com sedimento para verificar a conversão de iodato e iodeto em função do tempo em amostras filtradas e não filtradas;

- b) Cinética de remoção de iodeto e iodato presentes na coluna d'água em contato com o sedimento em diferentes condições redox. Enfatiza-se, nesta parte, o comportamento cinético da remoção destas espécies e os possíveis processos envolvidos na acumulação do iodo nos sedimentos. Outros experimentos foram realizados para verificar o retorno do iodo, após ser acumulado nos sedimento, para a coluna d'água. Avaliando-se assim, o potencial do sedimento como fonte de iodo para a coluna d'água;

- c) Distribuição das espécies de iodo nos sedimentos após sua incorporação e os possíveis fatores que influenciam a mobilidade do iodeto e iodato;
- d) Estimar a capacidade de retenção de iodo pelos sedimentos durante eventos de percolação de volumes de água contendo os radiotraçadores;
- e) Estudar o efeito da matéria orgânica sobre os processos de remoção e acumulação de iodo em sedimentos tratados e montados manualmente. Também, verificar a viabilidade desse tipo de experimento em estudos na interface água-sedimento e sua aplicação em estudos ambientais ao extrapolar os resultados obtidos nestes experimentos com aqueles obtidos em sedimentos retirados da área de estudo que sofreram pequena perturbação durante sua manipulação.

4.1 ESPECIAÇÃO DO IODO EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO CANAL DE MANGUEZAL

Os resultados obtidos nesta etapa, ver tabelas 1 e 2, permitiram acompanhar a conversão das espécies de iodo durante o período de incubação, e assim, ajudar na discussão e compreensão da remoção destas espécies da coluna d'água e sua incorporação pelo sedimento.

Como foi mencionado anteriormente, o iodato é a espécie termodinamicamente estável em águas marinhas oxigenadas, porém, nota-se um enriquecimento de iodeto em águas superficiais que normalmente é atribuída a processos biológicos. Já a oxidação de iodeto à iodato é muito lenta. Sendo assim, procurou-se determinar a especiação do radiotraçador em amostras de água incubadas e verificar se a filtração com filtro 0,22 μm possui papel significativo nesta especiação, já que alguns experimentos usariam coluna de água filtrada.

Comparando os resultados apresentados na figura 10, observa-se com exceção da figura 10.d, que não há diferença na formação de iodato após 61 dias de experimento. Houve uma média de $17,9 \pm 0,64$ % na formação iodato-131 nas amostras filtradas e não filtradas.

Embora diversos estudos têm mostrado que a oxidação de iodeto em iodato é um processo extremamente lento nas condições encontradas na água do mar, levando a um tempo de meia vida de dezenas de anos (LUTHER et al.,1995a; FARRENKOPF et al., 1997) e segundo Farrenkopf et al. (1997), não foi encontrado oxidação na presença de oxigênio durante vários dias de incubação.

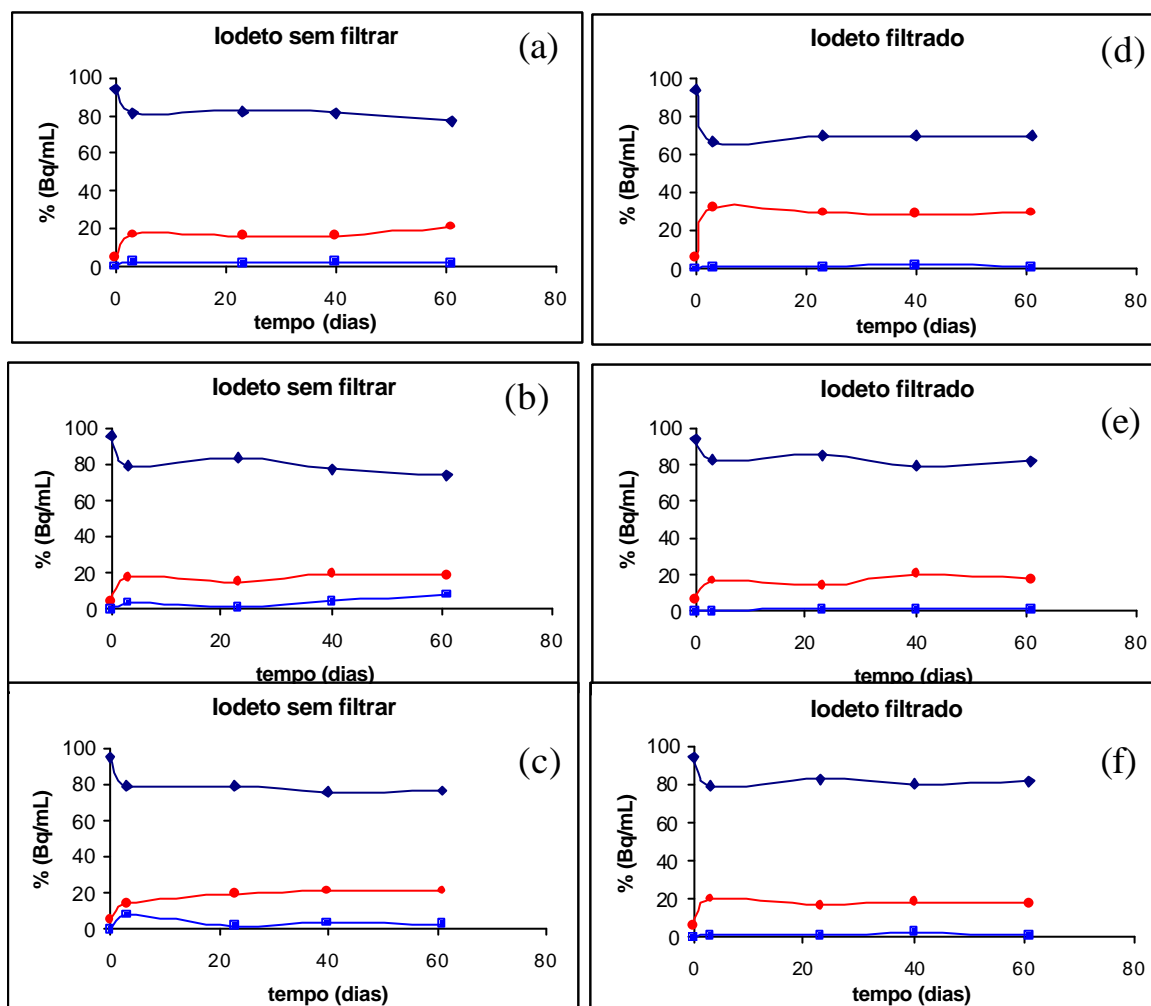
Tabela 1 – Porcentagem das atividades de iodo-131 medidos nas frações de iodeto, iodato e retidas no filtro em função do tempo para as amostras de água filtradas e incubadas com iodeto-131 em triplicada

IODETO FILTRADO												
Amostra 1					Amostra 2				Amostra 3			
Tempo (dias)	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total
0	94,22	5,64	0,14	1,00	93,65	6,23	0,12	1,00	94,03	5,81	0,16	1,00
3	66,39	32,20	1,11	1,00	82,79	16,80	0,41	1,01	79,13	20,24	0,63	1,00
23	69,72	29,50	0,78	0,95	84,87	14,15	0,98	0,94	82,64	16,79	0,57	0,97
40	69,74	28,86	1,40	0,97	79,47	19,74	0,97	0,91	79,64	18,15	2,21	0,99
61	69,64	29,27	1,09	0,93	81,47	17,70	0,83	0,90	81,85	17,67	0,48	0,93

Tabela 2 – Porcentagem das atividades de iodo-131 medidos nas frações de iodeto, iodato e retidas no filtro em função do tempo para as amostras de água sem filtração e incubadas com iodeto-131 em triplicada.

IODETO SEM FILTRAÇÃO												
Amostra 1					Amostra 2				Amostra 3			
Tempo (dias)	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total
0	94,21	5,39	0,40	1,00	95,43	4,45	0,12	1,00	94,81	5,01	0,18	1,00
3	81,22	16,59	2,19	0,93	78,90	17,86	3,24	1,00	78,65	13,88	7,47	0,97
23	81,91	16,41	1,68	0,85	83,77	15,34	0,89	0,97	79,10	19,33	1,57	0,85
40	81,62	16,20	2,18	0,80	76,85	18,97	4,18	0,79	75,78	20,72	3,50	0,80
61	77,15	21,41	1,44	0,83	73,71	18,50	7,79	0,80	76,24	21,22	2,54	0,83

Figura 10 - Porcentagem das atividades de iodo-131 nas frações de iodeto, iodato e retida no filtro em amostras filtradas e não filtradas em triplicada. (●) iodato; (◆) iodeto e (■) filtro.



Entretanto, Campos et al. (1996) e Edwards e Truesdale (1997) sugerem que está oxidação pode ocorrer de maneira mais rápida através da oxidação catalisada biologicamente. Edwards e Truesdale (1997), estudando um fjord escocês, encontraram uma taxa de oxidação de $0,03 \pm 0,01 \mu\text{M}/\text{ano}$ em uma concentração média de iodeto de $0,28 \mu\text{M}$, ou seja, aproximadamente 10,7% ao ano. Os autores atribuíram essa oxidação a processos biológicos por ter sido observada no verão e não ter sido observada no inverno.

Brandão et al. (1994) estudaram a especiação de iodo em amostras d'água da Baía de Guanabara incubadas durante 45 horas e observaram que a formação de iodato estava associado a fotossíntese ocorrendo com a diminuição de iodeto na taxa de 5% por hora entre 12:00 horas e 15:00 horas.

Truesdale et al. (2001) estudaram a oxidação de iodeto no Mar Negro e concluíram que a oxidação de iodeto observada em suas águas superficiais se deve a bactérias.

Nossos resultados mostraram que a oxidação do iodeto ocorreu durante os três primeiros dias de incubação, mantendo-se constante após este período.

Ao observar a coluna correspondente a atividade medida no filtro das tabelas 2 e 3, encontrou-se maior atividade radioativa no material particulado contido no filtro 0,22 μm nas amostras não filtradas do que naquelas filtradas. Nas amostras filtradas encontrou-se uma média de $0,8 \pm 0,5\%$ da atividade total presente na amostra. Já nas amostras não filtradas, detectou-se que $2,6 \pm 2,4\%$ da atividade total estava presente no filtro, chegando a quase 8% (amostras 2 e 3 - tabela 2) .

Pode-se observar na coluna iodo total que ao longo das duas experiências houve perda de iodo, sendo maior a perda para amostras não filtradas (10%) do que para amostras filtradas (3%).

As tabelas 3 e 4 mostram os resultados associados a formação do iodeto-131 a partir do iodato-131 em amostras filtradas e não filtradas.

Tabela 3 – Porcentagem das atividades de iodo-131 medidos nas frações de iodeto, iodato e retidas no filtro em função do tempo em amostras de água filtradas e incubadas com iodato-131 em triplicada.

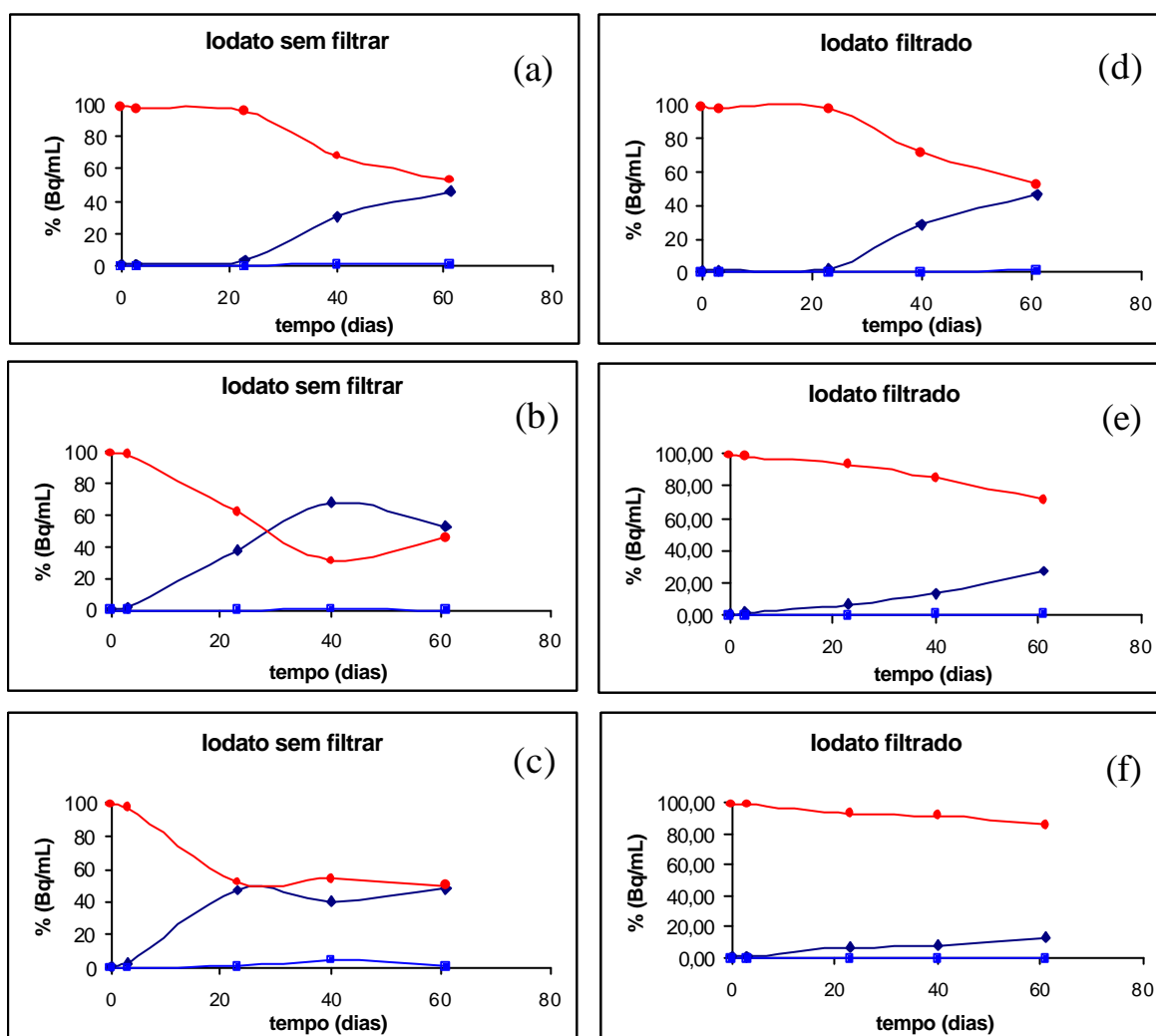
IODATO FILTRADO												
Amostra 1				Amostra 2				Amostra 3				
Tempo (dias)	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total
0	1,05	98,80	0,15	1,00	0,97	98,85	0,18	1,00	0,80	99,12	0,08	1,00
3	1,35	98,44	0,21	0,98	1,94	97,87	0,19	1,01	1,16	98,73	0,12	1,01
23	2,16	97,66	0,18	0,99	6,86	92,92	0,22	1,00	7,20	92,50	0,30	1,00
40	28,85	70,97	0,18	0,95	14,18	85,28	0,55	0,98	7,88	92,00	0,12	1,01
61	47,06	51,92	1,02	0,85	27,90	71,24	0,86	0,87	13,55	86,20	0,25	0,97

Tabela 4 – Porcentagem das atividades de iodo-131 medidos nas frações de iodeto, iodato e retidas no filtro em função do tempo em amostras de água sem filtração e incubadas com iodato-131 em triplicada.

IODATO SEM FILTRAÇÃO												
Amostra 1				Amostra 2				Amostra 3				
Tempo (dias)	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total	Iodeto (%)	Iodato (%)	Filtro (%)	Iodo total
0	0,85	99,03	0,12	1,00	0,97	98,85	0,18	1,00	0,81	99,10	0,09	1,00
3	1,19	98,49	0,32	1,02	1,63	98,10	0,26	1,01	2,72	97,02	0,27	1,01
23	3,91	95,78	0,31	1,00	37,52	62,18	0,29	0,98	46,97	52,03	1,00	0,91
40	30,94	68,42	0,64	0,91	68,48	31,02	0,51	0,90	40,84	54,04	5,12	0,72
61	46,32	53,07	0,61	0,84	53,12	46,45	0,44	0,88	48,48	50,30	1,23	0,70

A figura 11 ilustra a conversão, agora, de iodato-131 em iodeto-131 entre amostras naturais sem filtração e amostras filtradas.

Figura 11 - Porcentagem das atividades de iodo-131 nas frações de iodeto, iodato e retida no filtro em amostras filtradas e não filtradas em triplicada. (●) iodato; (◆) iodeto e (■) filtro.



Os resultados encontrados utilizando o radiotraçador na forma de iodato estão resumidas nas tabelas 3 e 4.

Após 61 dias de incubação, houve a transformação de $44,6 \pm 9,7\%$ do iodato-131 adicionado para iodeto-131 nas duas experiências.

Ao acompanhar a formação do iodeto em função do tempo (coluna iodeto das tabelas 3 e 4), observa-se que a conversão de iodeto em iodato nos três primeiros dias de incubação foi pequena, tanto em amostras filtradas quanto em amostras não filtradas. Também que a redução de iodato-131 nas amostras filtradas durante 23 dias não ultrapassou 6,4% (7,2-0,8 - amostra 3 da tabela 3). Percebe-se que a partir do 23º dia, nas amostras filtradas, aparentemente observa-se uma redução muito lenta, diferentemente do que é observado nas amostras não filtradas.

Portanto, os processos responsáveis pela redução do iodato nas amostras de água ocorrem em um tempo diferente daqueles responsáveis pela oxidação do iodeto, visto que, apenas uma pequena parte do iodeto é formada nos primeiros três dias de incubação: em torno de 1% são convertidos em iodeto nas amostras filtradas durante os três primeiros dias. Nos experimentos anteriores referentes a oxidação do iodeto, toda a conversão de iodeto à iodato ocorreu nos três primeiros dias dos experimentos.

Mesmo durante os 23 dias de incubação, o iodato-131 nas amostras 2 e 3 não filtradas (figuras 11.b e 11.c) sofreram a conversão de 40% de iodato para iodeto. Para as outras amostras foi de 5%.

O lapso de tempo para começar a formação do iodeto a partir do iodato foi mencionado por Waite e Truesdale (2003) que reportaram um tempo de retardo de 10 dias para começarem a observar a formação de iodeto durante estudos de incubação de iodato em culturas de fitoplâncton.

Como o objetivo de nosso estudo não foi o de verificar o papel dos microorganismos na especiação de iodo em água do manguezal, não foram adicionados nutrientes às amostras e nem controlado as condições para que determinadas espécies sobrevivessem e fossem caracterizadas. Nosso objetivo foi apenas verificar a conversão de uma espécie em outra em função do tempo nas amostras de água em contato com os sedimentos para ajudar a interpretação e conclusões dos resultados sobre processos de enriquecimento de iodo pelos sedimentos.

Nota-se que após 61 dias de incubação nas amostras não filtradas, observou-se a tendência de se ter uma proporção de 50% das espécies, já que no final dos experimentos com iodato-131 observou-se $48,4 \pm 3,4\%$ de iodeto formado a partir do iodato-131 adicionado.

Este comportamento está de acordo com Waite e Truesdale (2003) que cita concentrações equivalentes entre iodeto e iodato em águas superficiais de regiões tropicais e subtropicais que seriam causadas pela redução de metade do iodato presente nestas águas através, principalmente por processos biológicos.

Estes resultados são comparáveis àqueles obtidos por McTaggart et al. (1997). Estes autores observaram um enriquecimento de iodeto de até 40% na Zona Fórtica em águas australianas. Sendo que, 8% da redução do iodato observada foram atribuídos a processos abióticos, tais como, redução fotoquímica ou redução na superfície de partículas sólidas. Alguns autores têm demonstrado a possibilidade de redução química do iodato pelos íons sulfetos (LUTHER III; COLE, 1988; STIPANICEV; BRANIKA, 1996; ABDEL-MOATI, 1999).

Novamente, observaram-se maiores porcentagens do radiotraçador retidas no filtro nas amostras sem filtração do que nas amostras filtradas. Nas amostras filtradas, encontrou-se uma média de $0,3 \pm 0,3\%$ da atividade total presente na amostra. Já nas amostras não filtradas, encontrou-se $0,8 \pm 1,3\%$. Entretanto, a associação do iodato no material particulado nas amostras não filtradas foi pequena, se comparada com a

associação do iodeto no material particulado. Isso indica que o iodeto está mais associado ao material particulado do que o iodato.

Novamente, verificou-se a não conservação do iodo durante o período de incubação das amostras. Durante o período de incubação das amostras filtradas, a razão entre a atividade total medida na amostra e aquela que a amostra deveria ter, foi de $0,98 \pm 0,04$. Já entre as amostras sem filtração, esta razão ficou em $0,93 \pm 0,1$.

Ao se comparar os resultados referentes à conservação do iodo total nas amostras incubadas percebe-se que as amostras sem filtração perdem mais iodo do que nas amostras filtradas. Perdas de iodo total em amostras incubadas foram relatadas por Campos (1997) que estudou a conservação e especiação de iodo em amostras conservadas em temperatura ambiente, resfriadas a -4°C e a -16°C . Verificou perdas de até 18% do iodo total. Estudou a perda de iodo pela adsorção pela parede, porém, ao tratá-la com HCl 0,3M e 0,003M de ácido ascórbico, não encontrou nenhuma recuperação de iodo nas paredes dos frascos.

Neste estudo, não foi feito nenhum procedimento para verificar a perda do radiotraçador pelas paredes, porém, observou-se a formação de algas no fundo de alguns frascos de amostras sem filtração que, também, não foram analisados quanto a atividade presente nestas algas.

Pelos resultados mostrados conclui-se que não há diferença na conversão de iodeto a iodato entre amostras de água do Canal de Maré não filtradas e filtradas. Entretanto, a formação de iodato ocorre nos primeiros três dias de experimento. Portanto, nos estudos da remoção de iodeto da coluna d'água pelo sedimento deve-se levar em conta que 18% do iodeto é transformado à iodato.

Apesar de haver uma maior redução do iodato a iodeto em amostras de água do canal de maré não filtradas, esta redução ocorre preferencialmente após 20 dias de incubação que é um período de tempo maior do que aqueles utilizados nos experimentos com sedimentos. Assim sendo, pode-se considerar que durante a remoção de iodato da coluna d'água pelo sedimento pode-se considerar que para um período de 10 dias menos de 20% do iodato é convertido para iodeto.

4.2 COMPORTAMENTO CINÉTICO DA REMOÇÃO DO IODO DA COLUNA D'ÁGUA E DE SUA INCORPORAÇÃO NO SEDIMENTO

Diversos sedimentos coletados no canal de maré e na floresta do manguezal de Itacuruçá e na praia de Boa Viagem, na cidade de Niterói, foram incubados com iodeto-131 ou iodato-131 para o estudo dos processos de remoção deste elemento da coluna d'água pelos sedimentos. Foram realizadas incubações destes sedimentos em diferentes condições de óxi-redução na interface água-sedimento: borbulhamento da coluna d'água com ar para criar condições óxicas; borbulhamento com N_2 para eliminar o oxigênio e criar “condições anóxicas”. Outra maneira de criar condições anóxicas na interface água-sedimento foi através da estagnação da coluna d'água. Na água estagnada, o oxigênio dissolvido na água próxima a interface água-sedimento é consumido durante a decomposição da matéria orgânica presente no sedimento.

Apenas os resultados de alguns sedimentos são apresentados para serem analisados e discutidos, quanto aos processos envolvidos na remoção do iodo da água em contato com o sedimento e sua incorporação e movimento no sedimento. Entretanto, todos os resultados obtidos são apresentados nos apêndices A, B, C e D.

O apêndice A contém os gráficos $\ln A$ x tempo. No apêndice B tem-se os perfis dos radiotraçadores nos sedimentos. Por fim, no apêndice C estão presentes os valores das constantes cinéticas e os tempos de meia-vida obtidos neste estudo.

4.2.1 Avaliação da ordem cinética da reação de remoção das espécies de iodo da coluna d'água

A ordem da cinética da reação de remoção do iodo-131 presente na água foi estimada a partir da forma do gráfico $\ln A$ da atividade do radiotraçador contra o tempo. Se o gráfico $\ln A$ x tempo fornecer uma reta, significa que a reação obedece a uma cinética de 1ª ordem. Consequentemente, a velocidade da reação envolvida neste processo não dependerá da concentração da espécie.

4.2.1.1 Remoção de iodeto-131 e iodato-131 em condições óxicas

Os resultados obtidos na remoção de iodato e iodeto da coluna d'água estão apresentados nas tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - Variação da atividade do iodato-131 com o tempo durante 238 horas de borbulhamento com ar em sedimentos de fevereiro de 2003. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

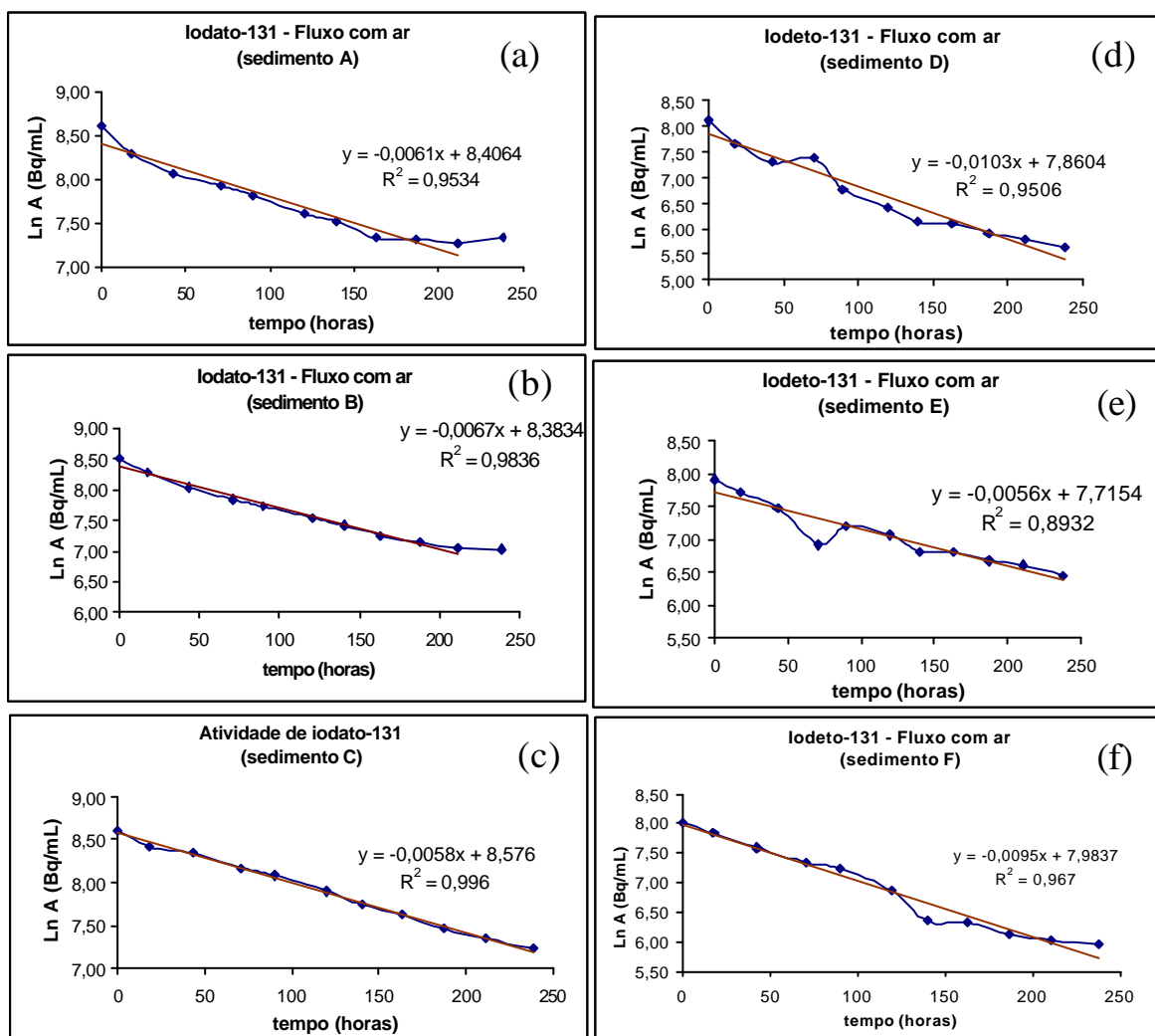
Sedimento A				Sedimento B			Sedimento C		
Tempo (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)
0	1,00	15,71%	113,63	1,00	8,03%	103,45	1,00	10,72%	119,51
18	0,73			0,80			0,83		
43	0,58			0,63			0,76		
71	0,51			0,52			0,65		
90	0,46			0,46			0,59		
120	0,37			0,38			0,49		
140	0,34			0,34			0,42		
163	0,28			0,29			0,37		
187	0,28			0,26			0,32		
211	0,26			0,23			0,28		
238	0,28			0,23			0,25		

Tabela 6 - Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo durante 238 horas de borbulhamento com ar em sedimentos de fevereiro de 2003. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento D				Sedimento E			Sedimento F		
Tempo (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)
0	1,00	7,96%	67,30	1,00	5,40%	123,78	1,00	16,93%	72,96
18	0,64			0,82			0,82		
43	0,44			0,65			0,65		
71	0,48			0,37			0,50		
90	0,26			0,49			0,46		
120	0,18			0,43			0,31		
140	0,14			0,33			0,19		
163	0,13			0,33			0,18		
187	0,11			0,29			0,15		
211	0,10			0,27			0,13		
238	0,08			0,23			0,13		

A figura 12 mostra os gráficos obtidos ao transformar a atividade medida do radiotraçador na coluna d'água em logaritmo neperiano e representá-lo em função do tempo de incubação em sedimentos de canal de maré do mês de fevereiro de 2003.

Figura 12 - Ln da atividade de iodato-131 e iodeto-131, em Bq/mL, na coluna d'água em função de tempo em triplicatas de sedimentos do canal de maré coletados em fevereiro de 2003.



Os gráficos das figuras 12b, 12c e 12f forneceram retas cuja análise de regressão linear com valores de R^2 próximos a 1. Quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 melhor terá sido o ajuste da reta.

Contudo, dois destes sedimentos (figuras 12a e 12d) mostraram inflexão na curva em torno de 24 horas de incubação. Outros experimentos mostraram este mesmo comportamento. Uma inflexão na curva indica alteração no processo de remoção do radiotraçador. Entretanto, como as experiências foram realizadas nas mesmas condições e utilizando testemunhos e água coletados em um mesmo ponto, esta diferença no comportamento cinético demonstra que o processo ocorre segundo uma reação de 1ª ordem, porém, a remoção do iodo pode sofrer influência de fatores presentes na superfície do sedimento, tais como, rugosidade, teor de matéria orgânica, sítios de adsorção, microfuros, entre outros. Sendo assim, em experimentos contendo esta inflexão optou-se por considerar-se apenas uma reta para a obtenção da constante cinética (k).

O coeficiente angular da reta ajustada pela regressão linear nos fornece o valor da constante de velocidade da reação (k). Esta constante está relacionada ao tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação que é o tempo necessário para remover a metade da quantidade do radiotraçador presente na coluna d'água. A relação é:

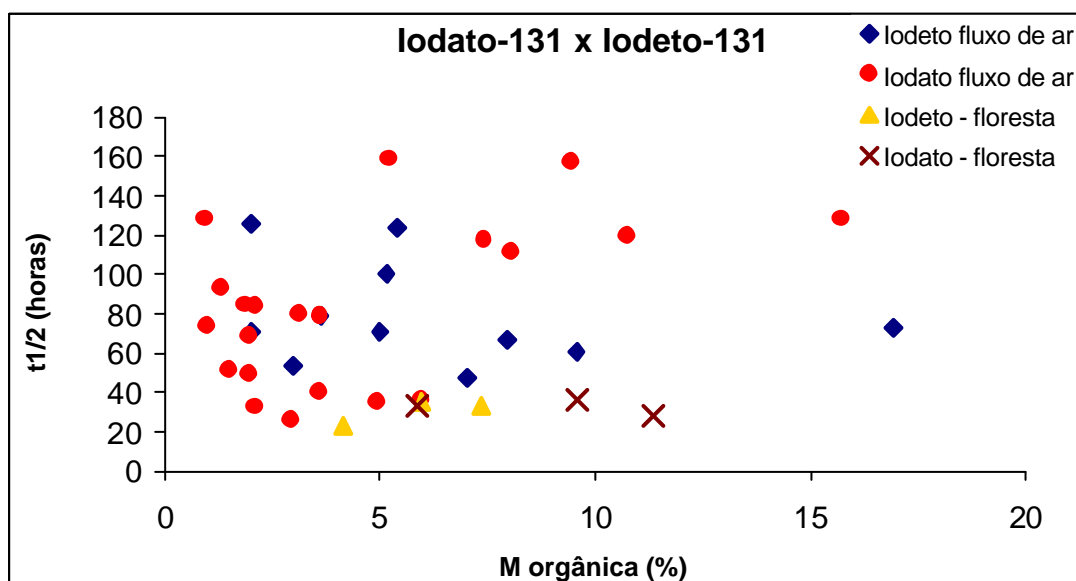
$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Os tempos de meia-vida obtidos nestes experimentos podem ser vistos nas tabelas 5 e 6. Nestes experimentos, tanto o iodeto quanto o iodato foram removidos da coluna d'água, porém, o iodeto foi removido mais rapidamente da coluna d'água do que o iodato-131, já que os resultados presentes na tabela 6 mostram que o iodato-131 foi incorporado pelo sedimento com um tempo de meia-vida de $4,6 \pm 0,3$ dias ($112,2 \pm 8,1$ horas). Já para a remoção de iodeto-131 (tabela 5), achou-se um tempo de meia-vida de $3,6 \pm 1,3$ dias ($86,8 \pm 32,3$ horas).

Outra maneira de verificar a maior remoção do iodeto é através da quantidade do radiotraçador que permaneceu na coluna d'água após as 238 horas de experimento. Ao expressar a fração do radiotraçador (tabelas 5 e 6) em porcentagem, nota-se que, em média, $14,3 \pm 7,8\%$ do iodeto-131 permaneceram na coluna d'água, enquanto, para o iodato-131, restaram $25,3 \pm 2,5\%$.

A figura 13 ilustra a relação entre a matéria orgânica presente na camada superficial dos sedimentos e os tempos de meia-vida obtidos para a remoção de iodeto-131 e iodato-131 em condições óxicas. Ao analisar este gráfico, observa-se que os menores tempos de meia-vida (remoção mais rápida do radiotraçador) foram obtidos na remoção do iodato (a exceção do iodeto em floresta cuja remoção é discutida na seção 4.2.4). Ainda, que tanto para o iodato quanto para o iodeto foram obtidos tempos de meia-vida bem diferentes, apesar de sedimentos contendo teores de carbono orgânico similares. Isso pode ser observado ao traçar uma reta vertical, por exemplo, em torno de 2% de carbono e verificar que o $t_{1/2}$ variou de 25 horas a 125 horas. Isso sugere que a matéria orgânica não está tendo papel principal durante a remoção dos radiotraçadores da coluna d'água. Neste gráfico pode-se notar que os dois sedimentos com maior teor de carbono orgânico (entre 15 e 16%) tiveram altos tempos de meia-vida, ou seja, não removeram mais rapidamente as espécies de iodo. Posteriormente na seção 4.2.7 será demonstrado que a matéria orgânica afeta os processos de incorporação do iodo no sedimento, porém, ela não seria o fator determinante na sua remoção e acumulação, já que não estaria de acordo com diversos estudos nos quais a matéria orgânica presente nos sedimentos possui papel determinante no enriquecimento do iodo (Kennedy; Elderfield, 1987; François, 1987; Muramatsu; Wedepohl, 1998; Bostock et al., 2003).

Figura 13 - Tempo de meia-vida em função do teor da matéria orgânica em 14 sedimentos (11 do canal de maré e 3 da floresta) incubados com iodeto e 25 sedimentos (22 do canal e 3 da floresta) incubados com iodato.

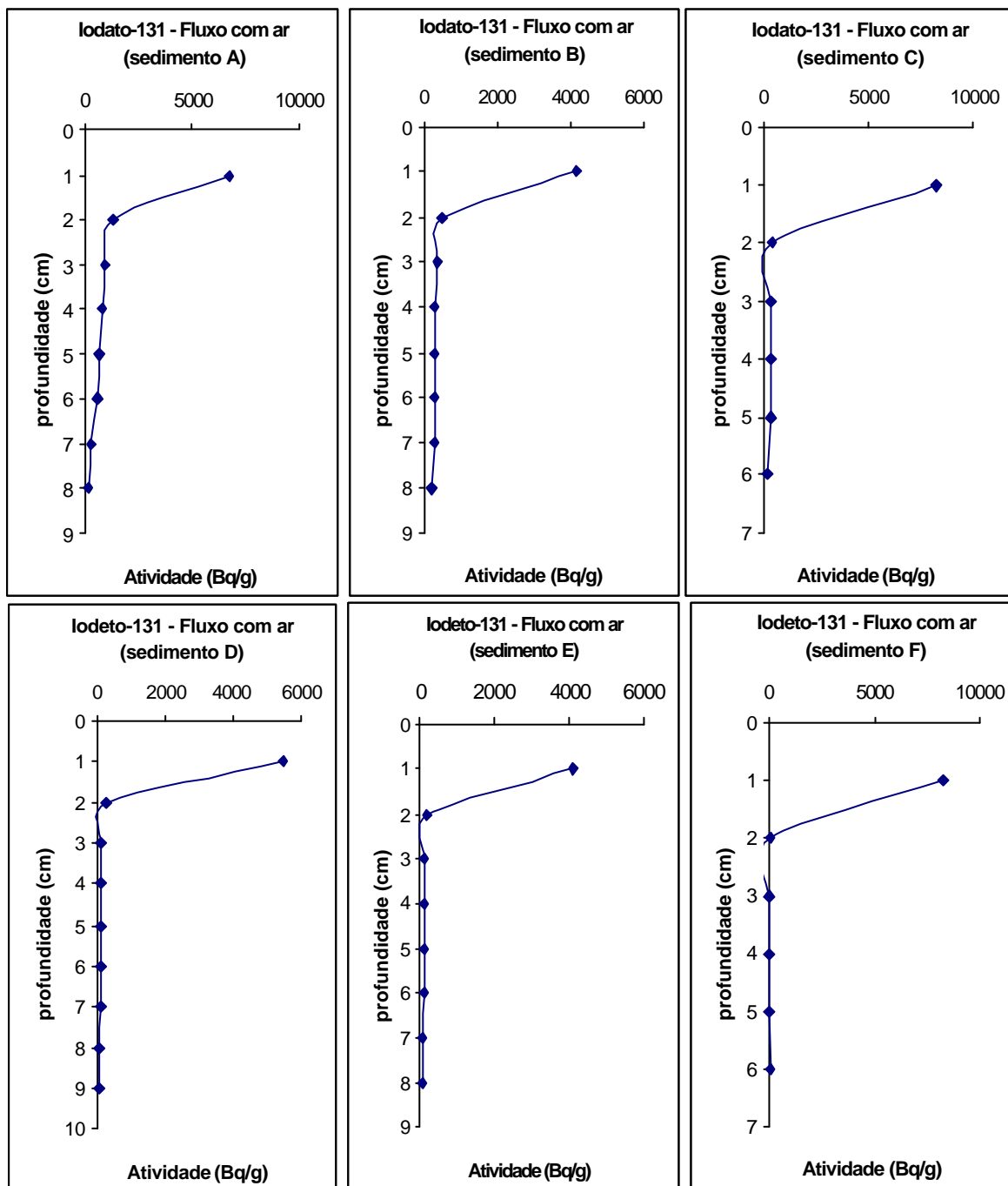


Segundo Whitehead (1973), citado por Dai et al. (2004), a matéria orgânica possui um efeito positivo na adsorção do iodeto pelos sedimentos. Dai et al. (2004) estudaram a adsorção de iodato em 20 solos chineses e encontraram uma correlação negativa com a matéria orgânica e uma correlação positiva com o óxido de ferro. Também, não encontraram correlação da adsorção do iodato nem com o pH e a capacidade de troca catiônica do solo nem com o óxido de alumínio. Todavia, estes autores mencionam que o papel da matéria orgânica no seqüestro do iodo não está totalmente esclarecido. A partir de seus resultados, concluíram que apenas cerca de 50% da remoção do iodato está relacionada aos processos de adsorção nos óxido-hidróxidos de ferro.

Como será visto neste trabalho, os resultados obtidos têm mostrado um comportamento do iodo que nos leva a acreditar no papel importante dos óxido-hidróxidos de ferro e manganês e óxido de alumínio na incorporação de iodo no sedimento.

Pode-se ver, a partir da figura 14, que tanto o iodeto-131 quanto o iodato-131 ficaram quase totalmente retidos no primeiro centímetro do sedimento. Esse comportamento foi observado na maioria dos experimentos com borbulhamento com ar, ou seja, em condições óxicas na interface água-sedimento. Portanto, estes resultados mostram que há uma forte retenção do iodo na superfície dos sedimentos em condições óxicas, dificultando assim, maior penetração do iodo dentro do sedimento. Essa maior retenção de iodo em condições óxicas deve estar associada à processos de adsorção ou inclusão de iodo em óxido-hidróxidos de ferro e manganês como será visto em todo este trabalho.

Figura 14 - Perfil de radioatividade de iodato-131 e iodeto-131 em função da profundidade nos testemunhos do mês de fevereiro de 2003.



4.2.1.2 Remoção de iodeto-131 em condições anóxicas obtidas pelo N₂

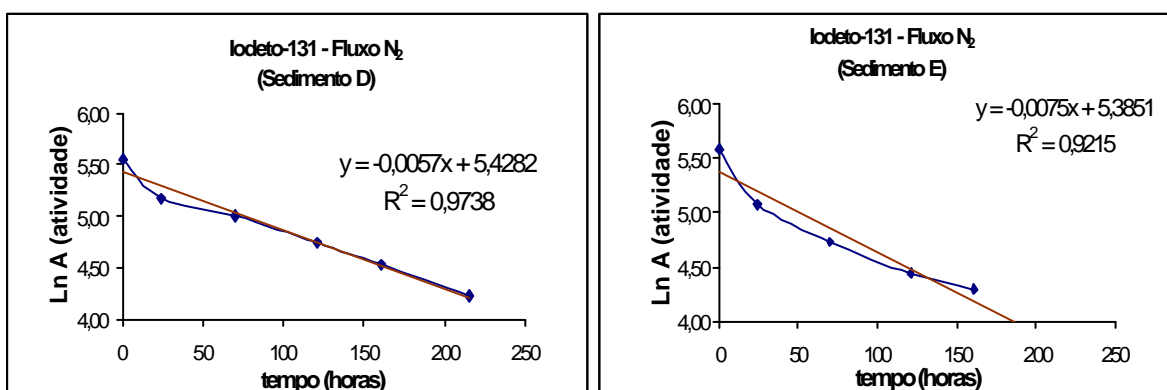
Nestas condições, foram estudados apenas dois sedimentos do canal de maré do mês de dezembro de 2003. Estes sedimentos foram incubados com iodeto-131 e estudados durante 216 horas sob borbulhamento com N₂.

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos durante a incorporação de iodeto com a coluna d'água borbulhada com nitrogênio.

Tabela 7 - Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo durante 216 horas de borbulhamento da coluna d'água com N₂ em sedimentos de dezembro de 2003. A fração do traçador refere-se a fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento D				Sedimento E		
Tempo (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)
0	0,90	2,16%	121,60	0,93	2,70	92,42
24	0,62			0,56		
70	0,52			0,40		
121	0,40			0,30		
161	0,32			0,26		
216	0,24			0,25		

Figura 15 - Ln da atividade de iodato-131 e iodeto-131, em Bq/mL, na coluna d'água em função de tempo em duplicatas de sedimentos do canal de maré coletados em dezembro de 2003.



A figura 15 ilustra os gráficos de $\ln A$ x tempo da atividade de iodeto-131 que, também, forneceram uma reta com R^2 próximos a 1. Considerou-se o comportamento de cinética de primeira ordem, também, nestas condições, apesar de notar-se uma inflexão nos dois gráficos próximo ao tempo de 24 horas.

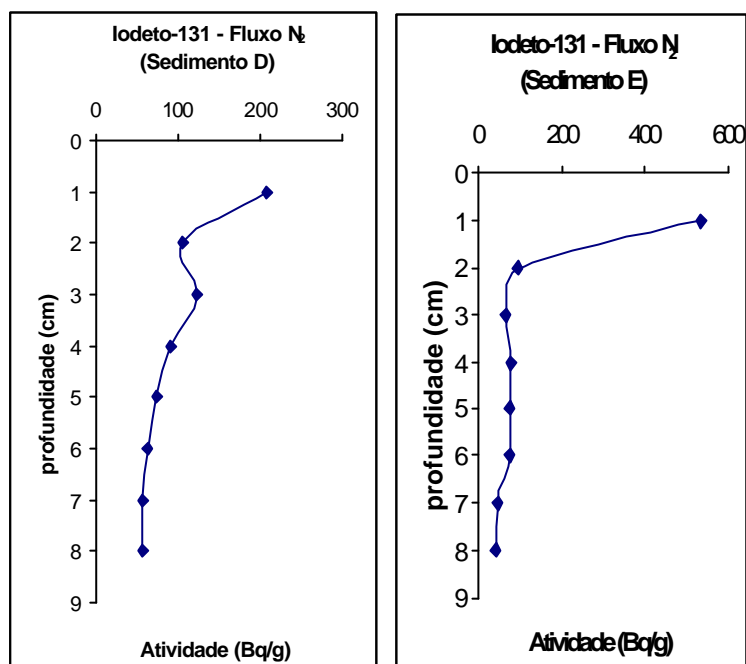
Ao compararem-se os valores de tempo de meia-vida obtidos em condições anóxicas (tabela 7) com os tempos de meia-vida do iodeto em condições óxicas (tabela 6), percebe-se que a velocidade de remoção do iodeto-131 da coluna d'água em "condições anóxicas" foi mais rápida do que sua remoção em condições óxicas. Entretanto, esta cinética de remoção mostrou-se similar a do iodato em condições óxicas.

Segundo alguns autores, não ocorre incorporação de iodeto em condições anóxicas, já que nestas condições o iodeto não é capaz de reagir com as substâncias húmicas nestas condições (Wong; Brewer, 1977; Emerson et al., 1979; Françóis, 1987; Huang et Lu (1991) citado por Yu et al., 1996). Também, que em condições anóxicas não é possível a formação de iodo molecular (a partir da oxidação do iodeto) que, sendo instável em água do mar, reagiria com a matéria ou sofreria hidrólise formando ácido hipoiódico. O HIO tem caráter eletrofílico forte e pode reagir com matéria orgânica que possua grupos doadores de elétrons (Truesdale, 1982; Wong, 1982; Truesdale, 1992). Além disso, a incorporação de iodeto ocorre com a ajuda da enzima iodeto-redutase que só é ativa em condições óxicas (Price; Calvert, 1977).

Entretanto, nossos resultados mostraram que o iodeto foi incorporado ao sedimento tanto em condições óxicas quanto em condições anóxicas. Além disso, houve significativa incorporação do iodeto no sedimento (em torno de 75% do radiotraçador). A incorporação de iodeto em condições anóxicas, também, foi observado por Bird e Schwartz (1996) que utilizaram iodeto-125 para estudar os processos de adsorção em sedimentos do Lago de Ontário, Canadá, onde obtiveram pequena incorporação de iodeto (10%) em incubação durante 48 dias em condições anóxicas. Em outros experimentos, Bird et al. (1995) encontraram remoção de 7% de iodeto em condições anóxicas durante 7 dias, onde, em condições óxicas sua incorporação foi de 80%.

Ao analisar a figura 16 percebe-se que o radiotraçador atingiu profundidades maiores dentro destes sedimentos nas condições anóxicas, já que a retenção na primeira camada foi menor nestas condições do que nas condições óxicas (figura 13).

Figura 16 - Perfil de radioatividade de iodato-131 e iodeto-131 em função da profundidade nos testemunhos do mês de dezembro de 2003.



4.2.1.3 Remoção de iodeto-131 e iodato-131 em condições Redox geradas pela estagnação da coluna d'água

Foram estudados quatro testemunhos do canal de maré coletados no mês de setembro de 2003. Dois destes testemunhos foram incubados com iodato-131 e os outros dois incubados com iodeto. Ambos foram estudados durante 263 horas em água estagnada. Entretanto, um dos sedimentos incubados com iodato foi perdido e não está apresentado na figura 17.

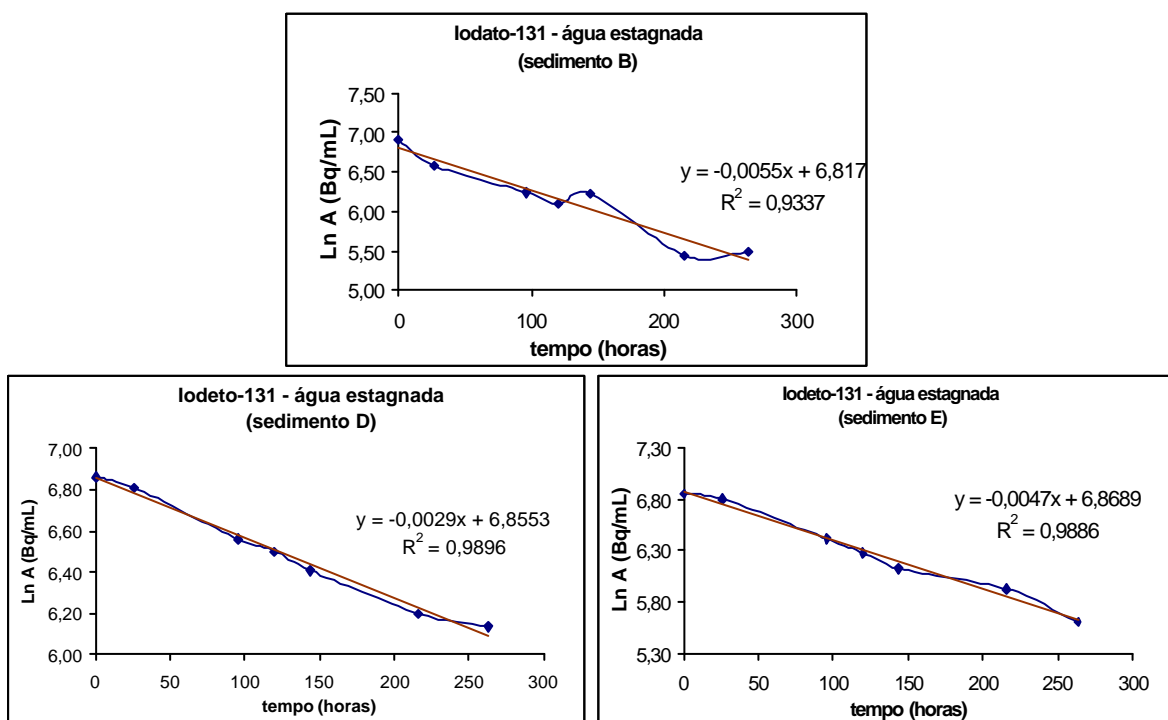
Ao observar a tabela 8, percebe-se que ambas as espécies são removidas da coluna d'água de maneira mais lenta, ou seja, com um tempo de meia-vida maior do que em condições óxicas. Esse maior tempo de remoção foi observado, também, nos experimentos com N₂.

Tabela 8 - Variação da atividade do iodato-131 e do iodeto-131 com o tempo durante 263 horas de estagnação da coluna d'água em sedimentos de setembro de 2003. A fração do traçador refere-se a fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento B - Iodato				Sedimento D - Iodeto			Sedimento E - Iodeto		
Tempo (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)
0	1,00	3,40%	126,02	1,00	13,01%	239,02	1,00	2,80%	147,48
26	0,72			0,95			0,95		
96	0,51			0,74			0,64		
120	0,44			0,70			0,56		
144	0,51			0,64			0,48		
216	0,23			0,52			0,39		
263	0,24			0,48			0,29		

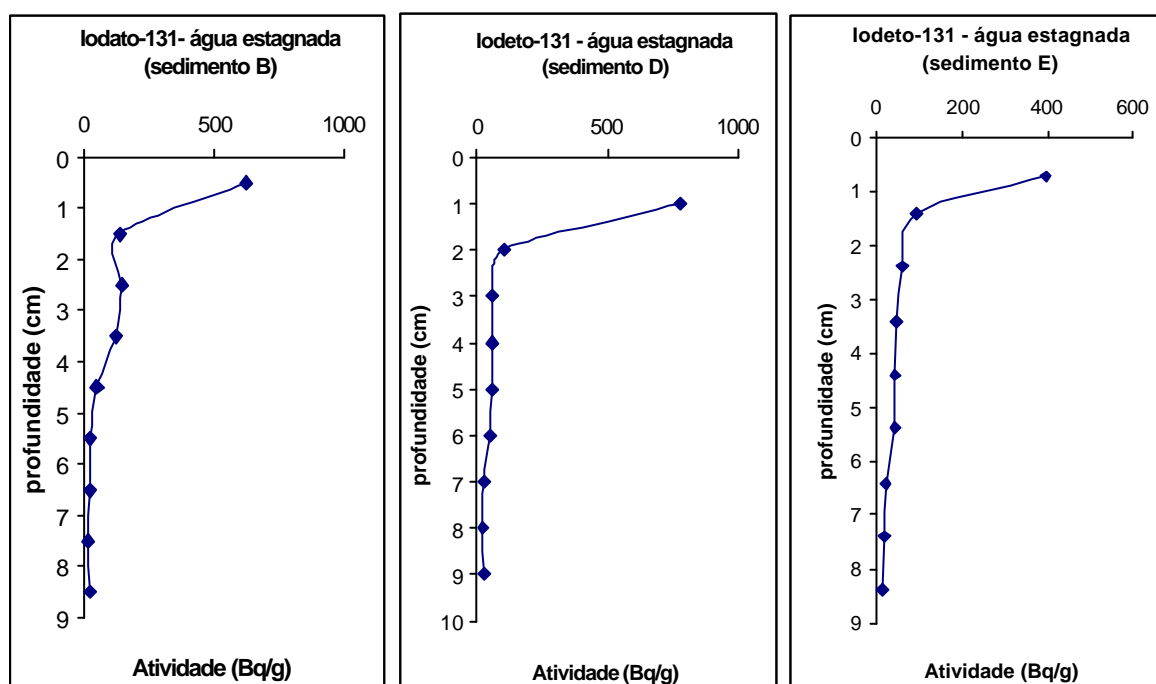
Novamente, os gráficos de Ln A x tempo da atividade das espécies de iodo-131 na coluna d'água, em contato com os sedimentos, forneceram uma reta com R² próximos a 1 (figura 17). Isso demonstra que a cinética de remoção das espécies de iodo é de primeira ordem e também, nestas condições, a remoção não depende da concentração das espécies na coluna d'água.

Figura 17 - Ln da atividade de iodato-131 e iodeto-131, em Bq/mL, na coluna d'água em função de tempo em duplicatas de sedimentos do canal de maré coletados em setembro de 2003.



Os perfis de iodeto-131 que estão apresentados na figura 18 não ficaram parecidos com aqueles obtidos com N_2 , e sim, com aqueles obtidos em condições óxicas. Isso poderia sugerir que as condições estabelecidas na interface água-sedimento na coluna com água estagnada estariam mais parecidas com aquelas estabelecidas através do borbulhamento com ar do que daquelas com borbulhamento com N_2 . Entretanto, ao observar os perfis de iodeto-131 e iodato-131 nos sedimentos do mês de outubro de 2003 (apêndice B), percebe-se que os mesmos são similares àqueles obtidos com N_2 . A comparação entre os perfis de iodeto-131 em diferentes condições redox é discutida na seção seguinte.

Figura 18 - Perfil de radioatividade de iodato-131 e iodeto-131 em função da profundidade nos testemunhos com água estagnada do mês de setembro de 2003.

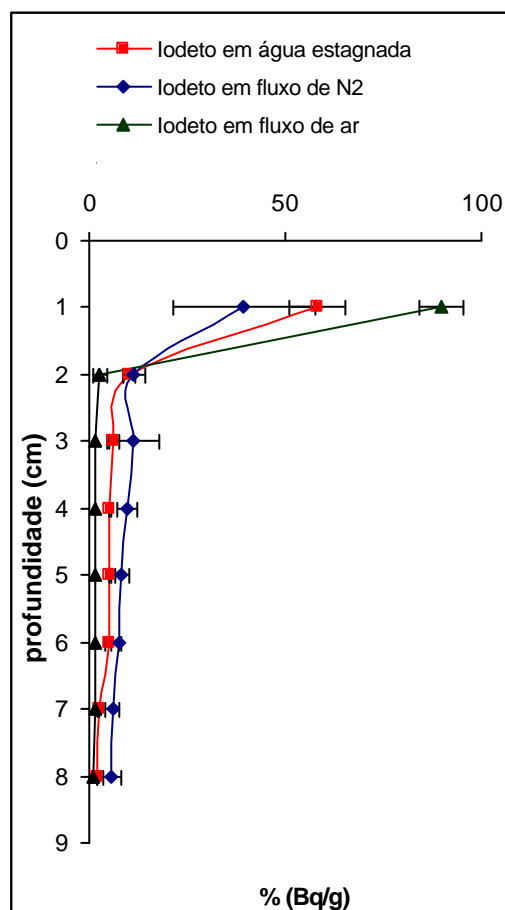


4.2.2 Efeito das condições redox sobre o perfil da incorporação de iodeto no sedimento de canal de maré

Como foi visto anteriormente, as condições de Eh na interface água-sedimento influenciam na remoção das espécies de iodo da coluna d'água e na sua difusão e retenção no sedimento.

A figura 19 ilustra o perfil da distribuição do iodeto-131 em sete testemunhos submetidos a diferentes condições redox na interface água-sedimento, incubados com iodeto-131: dois sedimentos coletados em dezembro de 2003 e borbulhados com N₂ durante um período de 216 horas; três sedimentos de fevereiro de 2003 e borbulhados com ar durante 238 horas; e dois sedimentos de setembro de 2003 com coluna d'água estagnada durante 263 horas.

Figura 19 - Perfis de radioatividade de iodeto-131 em função da profundidade nos testemunhos estudados para verificar o efeito das condições de Eh na interface água-sedimento.



Ao comparar esses perfis, percebe-se que nas condições óxicas na superfície dos sedimentos desfavorecem a mobilidade do iodeto-131 dentro do sedimento, visto que $90 \pm 6\%$ do radiotraçador ficaram retidos no primeiro centímetro destes sedimentos, enquanto, apenas uma pequena porcentagem ficou distribuída em todo o testemunho. Os sedimentos com água estagnada permitiram maior penetração do que em condições óxicas, já que retiveram $58 \pm 7\%$ do iodeto-131 na fatia superficial dos testemunhos.

Por fim, as condições redox estabelecidas durante o borbulhamento com N_2 produziram a menor retenção de iodeto na superfície dos sedimentos, fazendo com que apenas $39 \pm 18\%$ do radiotraçador ficasse retido no primeiro centímetro destes sedimentos. Além disso, ocorreu maior distribuição da radioatividade dentro dos testemunhos estudados nestas condições.

Isso demonstra que as condições redutoras na interface água-sedimento favorecem a mobilidade do iodeto dentro do sedimento, levando-nos a acreditar que tais condições reduzem a eficiência dos processos de incorporação e retenção do iodeto na superfície dos sedimentos. Esse mesmo efeito do Eh também foi observado na incorporação e mobilidade do iodato (seção 4.2.5).

Ashworth et al. (2003) utilizando iodo-125 observaram enriquecimento na zona de transição entre condições óxicas e anóxicas em colunas de solos após monitorarem a migração do radiotraçador da base da coluna em direção ao topo. Concluíram que o acúmulo do iodo nesta região é causado pela oxidação do iodeto a iodato que estaria numa forma mais insolúvel. Verificaram, ainda, maior mobilidade do iodeto em condições anóxicas do que em condições óxicas.

O enriquecimento de iodo nesta zona de transição também foi observado por Anschutz et al. (2000) que associaram este acúmulo a processos de óxi-redução envolvendo as duas espécies de iodo e sua reação com a matéria orgânica.

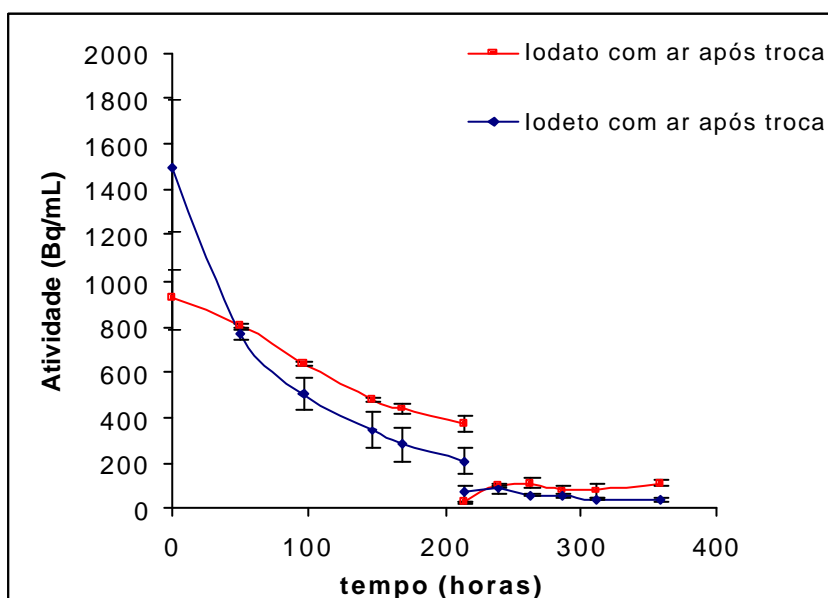
Kennedy & Elderfield (1987) estudando a diagênese do iodo em sedimentos do Atlântico Norte observaram enriquecimento do iodo na fronteira redox. Na região óxica observa-se acúmulo de iodo, que diminui bruscamente após esta fronteira.

4.2.3 Estudo do desprendimento de iodo do sedimento após sua incorporação sob condições óxicas

Esta parte do trabalho teve como objetivo verificar o retorno do radiotraçador para a coluna d'água após sua incorporação em condições óxicas. Para tanto, dois sedimentos do canal de manguezal foram incubados com iodeto-131 e dois sedimentos com iodato-131. O radiotraçador sofreu o processo de remoção da coluna d'água durante um período de 215 horas sob borbulhamento com ar. Após esse período, a coluna d'água contendo o radiotraçador foi trocada por uma coluna d'água sem o radiotraçador. A liberação do radiotraçador foi acompanhada através do aumento da atividade radioativa na água durante mais 143 horas, também, em condições óxicas.

A figura 20 ilustra a variação da atividade do radiotraçador na coluna d'água com o tempo.

Figura 20 - Variação da atividade do iodato-131 e iodeto-131 na coluna d'água em 4 sedimentos do mês de março de 2003 em condições óxicas com troca de coluna d'água após 215 horas.



Ao analisar este gráfico percebe-se que uma pequena quantidade do radiotraçador retornou para a coluna d'água após a troca por uma outra coluna d'água sem os radiotraçadores.

Na tabela 9, pode-se observar que na troca da água, após 215 horas, não houve ressuspensão significativa do radiotraçador porque mediu-se apenas 2 a 6% de atividade. Verifica-se que antes da troca da coluna d'água havia maior quantidade de iodato (42 e 39%) do que de iodeto (8 e 22%) mostrando que a remoção do iodeto-131 foi mais efetiva. Isso está de acordo com os estudos cinéticos apresentados na seção anterior.

Tabela 9 - Fração do radiotraçador que permanece na coluna d'água nos testemunhos de março de 2003 que permaneceram sendo borbulhados após a troca da coluna d'água. A troca ocorreu após 215 horas. A matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

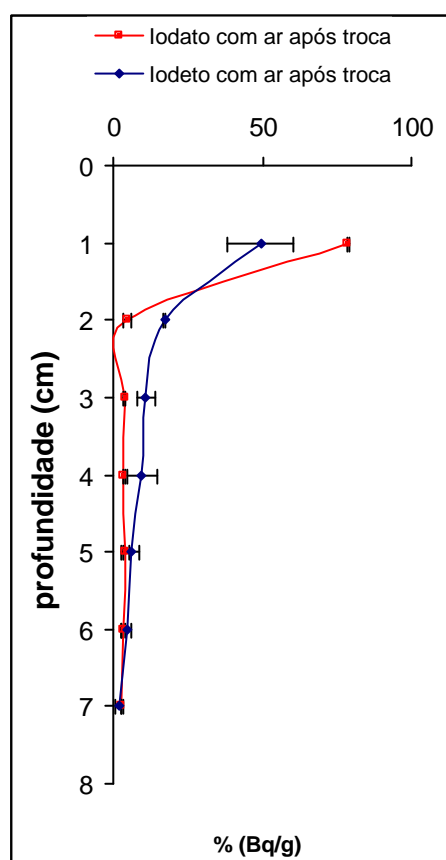
Sedimento A			Sedimento B		Sedimento C		Sedimento D	
Iodato			Iodato		Iodeto		iodeto	
Tempo (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do traçador	Matéria Orgânica
0	1,00	9,43%	1,00	5,2%	1,00	9,6%	1,00	5,1%
51	1,00		0,77		0,41		0,65	
97	0,82		0,60		0,24		0,47	
147	0,59		0,46		0,15		0,35	
168	0,52		0,44		0,12		0,30	
215	0,42		0,39		0,08		0,22	
216	0,04		0,02		0,06		0,03	
239	0,11		0,11		0,04		0,09	
263	0,12		0,13		0,03		0,05	
287	0,07		0,10		0,03		0,05	
311	0,06		0,10		0,02		0,04	
359	0,16		0,10		0,02		0,04	

Ao final dos experimentos, os resultados obtidos após o fatiamento dos sedimentos indicaram que 60% de iodeto e 95% de iodato se encontram nas primeiras duas fatias do sedimento (figura 21).

Ao comparar-se a quantidade do iodeto-131 presente na coluna d'água no final dos experimentos (3%) (tabela 9) com a quantidade de iodeto-131 que não ficou retido nos dois primeiros centímetros nos sedimentos ($\approx 40\%$) (figura 21), percebe-se que existe maior mobilidade do radiotraçador para dentro do sedimento (condições anóxicas) do que para fora do sedimento (condições óxicas); indicando, provavelmente, que o mecanismo de retenção do iodo nos sedimentos é sensível a variação de Eh. Apesar de o mesmo não ter

vido observado para o iodato, resultados similares a estes foram obtidos, também, para o iodato (seção 4.2.5), o que reforça a idéia de que o mecanismo responsável pela retenção e distribuição destas duas espécies de iodo nos sedimento é dependente das condições redox na interface água-sedimento.

Figura 21 - Perfil de radioatividade de iodato-131 e iodeto-131 em função da profundidade nos testemunhos estudados para verificar a liberação do radiotraçador após troca da coluna d' água.

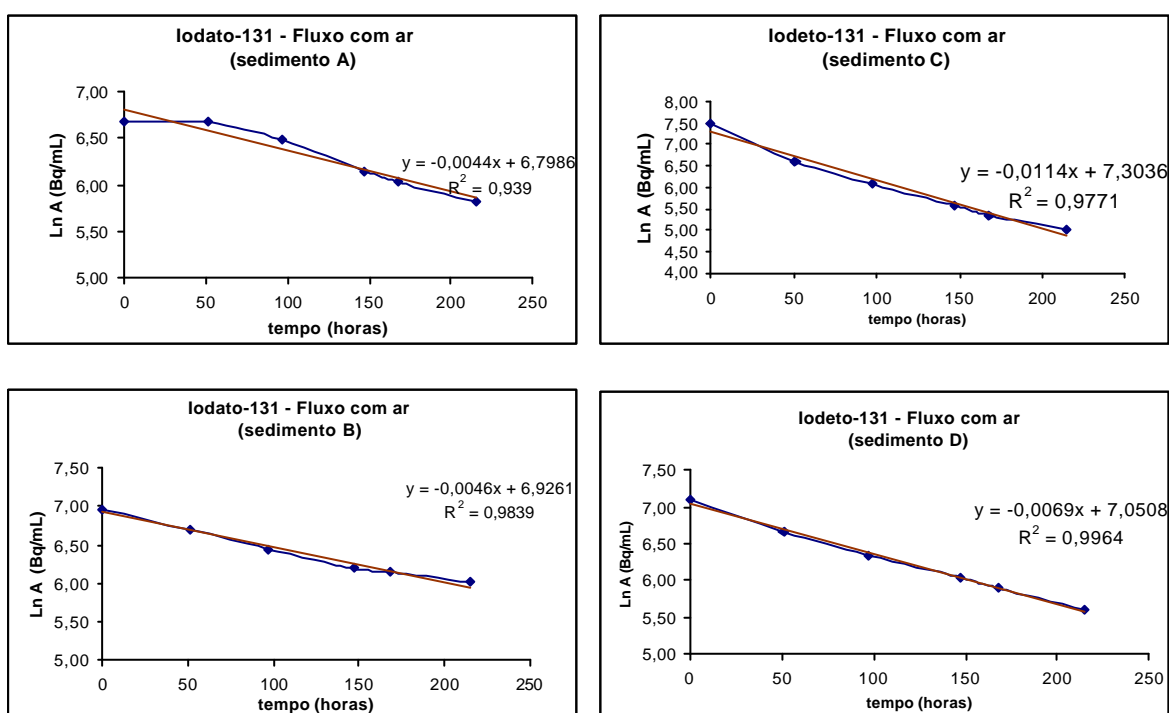


Essa menor retenção indica que a oxidação do iodeto a iodato ou a iodo molecular que ficariam retidos no material particulado ocorrido na zona óxida não é capaz de reter todo o iodeto (TRUESDALE, 1982; WONG, 1982; KENNEDY; ELDERFIELD, 1987; FRANÇOIS, 1987; TRUESDALE, 1992). Sendo assim, essa mobilidade do iodeto (e

também do iodato), em condições anóxicas, deve estar associada a um mecanismo que permita seu enriquecimento em condições óxicas e liberação em condições anóxicas.

A figura 22 ilustra os gráficos Ln A x tempo para verificar a ordem da cinética do processo de remoção e incorporação do iodo. Mais uma vez, os resultados obtidos são de um processo cinético de primeira ordem.

Figura 22 - Ln da atividade de iodato-131 e iodeto-131, em Bq/mL, na coluna d'água em função de tempo em duplicatas de sedimentos do canal de maré coletados em março de 2003.



4.2.4 Incorporação de iodo em sedimentos de floresta e de canal de maré

Nesta parte do trabalho buscou-se comparar a incorporação de iodo em diferentes sedimentos do manguezal de Itacuruçá submetidas a condições óxicas. Para isso, foram realizadas incubações de iodeto-131 e iodato-131, tanto em sedimentos da floresta, quanto em sedimentos de canal de maré, para permitir a comparação entre essas diferentes origens de sedimentos.

Foram incubados seis sedimentos coletados do canal de maré no mês de abril de 2003, sendo que, em dois sedimentos foram removidos 5 cm de seu topo e submetidos a borbulhamento com ar durante 120 horas: três destes sedimentos foram incubados com iodeto-131 e os outros 3 incubados com iodato-131. Seis sedimentos da floresta foram coletados no mês de outubro de 2003 e incubados com o radiotraçador e submetidos ao mesmo tipo de experimento durante 141 horas.

4.2.4.1 Iodeto e iodato na coluna d'água em sedimentos do canal de maré

Os resultados das tabelas 10 e 11 apresentam o comportamento do radiotraçador na coluna d'água em função do tempo em sedimentos do canal de maré. Ao comparar os resultados obtidos e apresentados nestas tabelas (colunas referentes a fração do traçador), tem-se uma melhor idéia de como o radiotraçador é retirado da coluna d'água. Nota-se que a remoção do iodato nas primeiras 48 horas de incubação foi de $54 \pm 5\%$ e a remoção do iodeto-131 foi de $54 \pm 12\%$, demonstrando que nestes experimentos a remoção de iodeto e de iodato foram similares nas primeiras 24 horas e experimento. Entretanto, a atividade do iodato-131 na coluna d'água após o final da incubação foi de $10,3 \pm 1,5\%$, enquanto, a atividade final do iodeto-131 foi de $20,7 \pm 6,4\%$, resultados estes, contrários aqueles já discutidos anteriormente, onde o iodeto foi a espécie mais removida (tabelas 5 e 6). Isso indica que a geoquímica das espécies de iodo entre a coluna d'água e o sedimento do canal, de maneira geral, deve estar relacionada a um mesmo mecanismo responsável pela remoção destas espécies da coluna d'água e por sua incorporação no sedimento.

Tabela 10 - Variação da atividade do iodato-131 com o tempo em 3 experimentos de borbulhamento com ar durante 120 horas. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho. O sedimento C teve 5 cm de seu topo removido antes da incubação.

Sedimento A				Sedimento B			Sedimento C		
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica
0	2333	1,00	3,59%	2736	1,00	4,95%	2208	1,00	5,95%
24	1175	0,50		1112	0,41		1008	0,46	
48	762	0,33		627	0,23		600	0,27	
72	459	0,20		453	0,17		389	0,18	
96	353	0,15		295	0,11		272	0,12	
120	290	0,12		239	0,09		271	0,10	

Tabela 11 - Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo em 3 experimentos de borbulhamento de ar durante 120 horas. A fração do traçador refere-se a fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho. O sedimento F teve 5 cm de seu topo removido antes da incubação.

Sedimento D				Sedimento E			Sedimento F		
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica
0	3567	1,00	7,02%	3285	1,00	5,00%	3166	1,00	2,98%
24	1585	0,44		1962	0,60		1164	0,37	
48	1108	0,31		1661	0,51		893	0,29	
72	782	0,22		1333	0,41		675	0,22	
96	648	0,18		1156	0,35		621	0,20	
120	560	0,16		904	0,28		547	0,18	

4.2.4.2 Perfis de iodeto e iodato dos sedimentos coletados no canal de maré

As tabelas 12 e 13 representam a distribuição das espécies de iodo-131 na coluna sedimentar originadas do Canal de Maré em condições óxicas obtidas durante 120 horas de borbulhamento com ar. Nos sedimentos C e F foram removidos previamente 5 cm da parte superior destes testemunhos.

Tabela 12 – Distribuição do iodato-131 em função da profundidade em testemunhos do Canal borbulhados com ar do mês de abril de 2003.

Sedimento A				Sedimento B			Sedimento C		
Profundidade (cm)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica
1	982,74	83,53	3,59	921,88	80,00	4,92	461,08	81,74	5,95
2	148,53	12,62	7,92	160,07	13,89	2,67	67,82	12,02	3,38
3	11,00	0,93	4,99	36,56	3,17	3,44	17,90	3,17	2,42
4	11,60	0,99	3,85	13,97	1,21	4,15	4,93	0,87	2,85
5	7,57	0,64	5,00	8,94	0,78	4,45	2,79	0,49	3,43
6	6,12	0,52	5,20	6,01	0,52	5,84	3,14	0,56	4,57
7	4,37	0,37	4,88	4,93	0,43	2,11	3,38	0,60	3,17
8	4,59	0,39	-				3,06	0,54	3,01

Tabela 13 – Distribuição do iodeto-131 em função da profundidade em testemunhos do Canal borbulhados com ar do mês de abril de 2003.

Sedimento D				Sedimento E			Sedimento F		
Profundidade (cm)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica
1	1156,72	73,93	7,02	739,09	60,97	5,00	724,05	87,21	2,98
2	312,30	19,96	6,56	287,58	23,73	9,76	39,12	4,71	2,43
3	38,21	2,44	8,23	85,72	7,07	6,16	15,19	1,83	5,46
4	16,47	1,05	7,62	47,34	3,91	4,11	18,52	2,23	3,08
5	14,72	0,94	5,81	20,89	1,72	6,66	16,74	2,02	2,97
6	13,67	0,87	8,33	11,37	0,94	5,51	16,62	2,00	1,99
7	12,44	0,79	5,99	9,22	0,76	6,07	-	-	-
8	-	-	-	10,94	0,90	7,49	-	-	-

4.2.4.3 Iodeto e iodato na coluna d'água em sedimentos da floresta

Os resultados das tabelas 14 e 15 apresentam o comportamento do radiotraçador na coluna d'água em função do tempo em sedimentos da floresta. Os resultados destas tabelas mostram que a remoção do iodato-131 e do iodeto-131 ocorreu de maneira bastante similar nos sedimentos da floresta. Isso reforça a idéia de que o mecanismo de incorporação do iodo no sedimento não discrimina, pelo menos de maneira significativa, entre as espécies de iodo para ocorrer o acúmulo de iodo no sedimento superficial.

Tabela 14 - Variação da atividade do iodato-131 com o tempo em 3 testemunhos de floresta com borbulhamento de ar durante 141 horas. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento G				Sedimento H			Sedimento I		
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica
0	937	0,97	11,36%	961	0,99	9,57%	953	0,99	5,84%
2	913	0,94		917	0,95		916	0,95	
8	588	0,61		694	0,72		688	0,71	
14	416	0,43		604	0,62		602	0,62	
45	160	0,17		289	0,30		233	0,24	
88	75	0,08		202	0,21		151	0,16	
112	43	0,04		98	0,10		64	0,07	
141	28	0,03		58	0,06		53	0,06	

Tabela 15 - Variação da atividade do iodeto-131 com o tempo em 3 testemunhos de floresta com borbulhamento de ar durante 141 horas. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento J				Sedimento K			Sedimento L		
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica
0	1103	1,00	7,35%	1111	1,00	4,15%	1108	1,00	5,97%
2	1049	0,96		999	0,91		1046	0,96	
8	681	0,62		684	0,62		815	0,74	
14	527	0,48		503	0,46		639	0,58	
45	291	0,27		271	0,25		267	0,58	
88	153	0,14		-	-		172	0,16	
112	71	0,06		-	-		90	0,08	
141	59	0,05		-	-		68	0,06	

4.2.4.4 Perfis de iodeto e iodato dos sedimentos coletados na floresta

As tabelas 16 e 17 representam a distribuição das espécies de iodo-131 na coluna sedimentar originadas do Canal de Maré em condições óxicas obtidas durante 120 horas de borbulhamento com ar.

Tabela 16 – Distribuição do iodato-131 em função da profundidade em testemunhos da Floresta borbulhados com ar do mês de outubro de 2003.

Profundidade (cm)	Sedimento G			Sedimento H			Sedimento I		
	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica
1	2312,4	75,56	11,36	1025,9	82,70	9,57	367,7	70,85	5,84
2	452,6	14,79	9,77	97,4	7,85	10,82	58,6	11,29	8,55
3	198,5	6,49	8,84	61,4	4,95	7,79	40,9	5,54	8,98
4	34,7	1,13	8,55	22,9	1,85	7,40	20,3	2,75	7,76
5	26,4	0,86	10,43	11,8	0,95	2,79	9,5	1,29	6,12
6	20,4	0,67	7,66	9,9	0,80	9,03	7,8	1,05	5,66
7	15,3	0,50	8,87	6,4	0,52	8,35	6,8	0,91	5,60
8	9,1	0,30	8,92	4,7	0,38	5,96	7,4	1,00	5,43

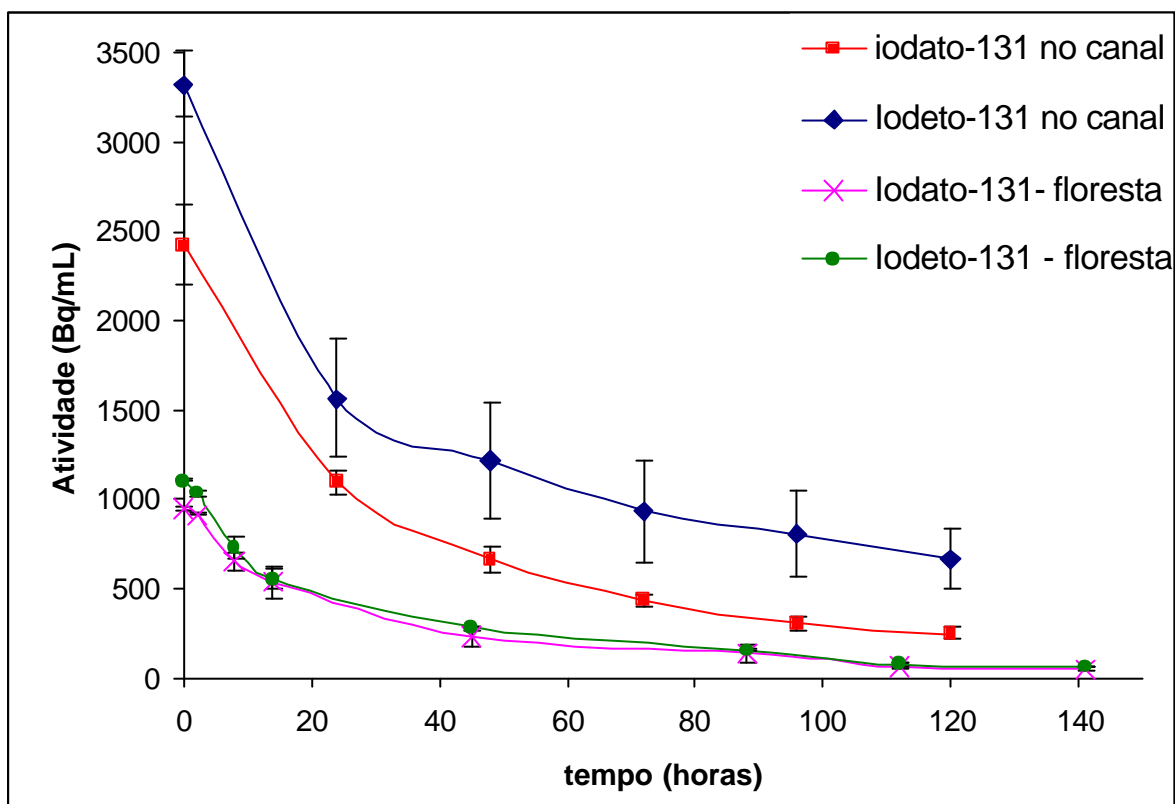
Tabela 17 – Distribuição do iodeto-131 em função da profundidade em testemunhos da Floresta borbulhados com ar do mês de outubro de 2003.

Profundidade (cm)	Sedimento J			Sedimento K			Sedimento L		
	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica
1	2634,1	86,41	7,35	2055,7	94,25	4,15	1265,2	91,29	5,97
2	261,0	8,56	8,15	15,3	0,70	4,03	50,9	3,67	15,60
3	106,0	3,48	8,04	11,8	0,54	3,68	26,1	1,88	11,68
4	11,4	0,37	6,95	13,9	0,64	3,35	11,7	0,85	8,28
5	10,8	0,35	8,75	18,4	0,84	5,05	11,5	0,83	9,94
6	11,0	0,36	9,29	21,2	0,97	5,48	9,5	0,68	8,09
7	8,6	0,28	10,98	19,3	0,88	5,17	6,6	0,48	9,41
8	5,4	0,18	5,52	13,0	0,60	4,28	4,5	0,32	10,20

A figura 23 ilustra a comparação da variação da atividade radioativa das espécies de iodo-131 na coluna d'água em função do tempo entre os testemunhos do canal e da floresta. Percebe-se uma similaridade entre a remoção das duas espécies de iodo da coluna d'água para o sedimento em ambos experimentos. Isso reforça a idéia de que o mecanismo ou mecanismos de incorporação do iodo no sedimento não discrimina, de maneira significativa, entre as espécies de iodo para serem acumuladas no sedimento nas condições óxicas. Isso pode ser melhor observado através das médias dos tempos de meia-vida destes experimentos: $t_{1/2} = 37,3 \pm 2,5$ horas e $t_{1/2} = 57,3 \pm 12,0$ horas (iodato e iodeto,

respectivamente, no canal) e $t_{1/2} = 32,5 \pm 4,3$ horas e $t_{1/2} = 30,5 \pm 6,5$ horas (iodato e iodeto, respectivamente, na floresta).

Figura 23 - Variação da atividade do iodo-131 na coluna d'água em função de tempo em sedimentos do canal do mês de abril de 2003 e da floresta do mês de outubro de 2003.



A figura 24 ilustra os perfis de iodeto e de iodato dentro dos diferentes tipos de sedimentos. Nota-se uma maior retenção da forma oxidada do radiotraçador, pois, $81,8 \pm 1,8\%$ do iodato-131 ficou retido na fatia superficial dos sedimentos de canal, enquanto a retenção do iodeto-131 ficou em $74,0 \pm 13,1\%$. Nos sedimentos da floresta ocorreu maior acúmulo de iodato, pois, $90,6 \pm 3,2\%$ da radioatividade se encontrou no primeiro centímetro do sedimento. Já o iodato-131 teve uma retenção de $76,4 \pm 4,9\%$. Isso difere dos perfis nos sedimentos de canal, já que nestes sedimentos, foi o iodato a espécie que mais ficou retida na superfície dos sedimentos.

Cabe lembrar que, nestes experimentos, um dos sedimentos entre as triplicatas incubadas com iodeto e com iodato tiveram 5 cm de seu topo removidos somente dos sedimentos do canal. Isso foi feito para verificar se haveria algum efeito da camada superficial do testemunho sobre o enriquecimento do iodo no sedimento. Pelos resultados obtidos, indica-se que a incorporação e mobilidade das espécies de iodo no sedimento ocorrem em qualquer parte do testemunho em contato com a coluna d'água, já que houve pequena diferença na retenção do radiotraçador no primeiro centímetro entre os sedimentos incubados com iodato ($81,8 \pm 1,8\%$). Todavia, entre os sedimentos incubados com iodeto ($74,0 \pm 13,1\%$), o sedimento com o topo removido acumulou mais o radiotraçador no primeiro centímetro ($87,1\%$) do que os outros dois; o que poderia indicar que a incorporação do iodeto é influenciada pela profundidade do sedimento exposto.

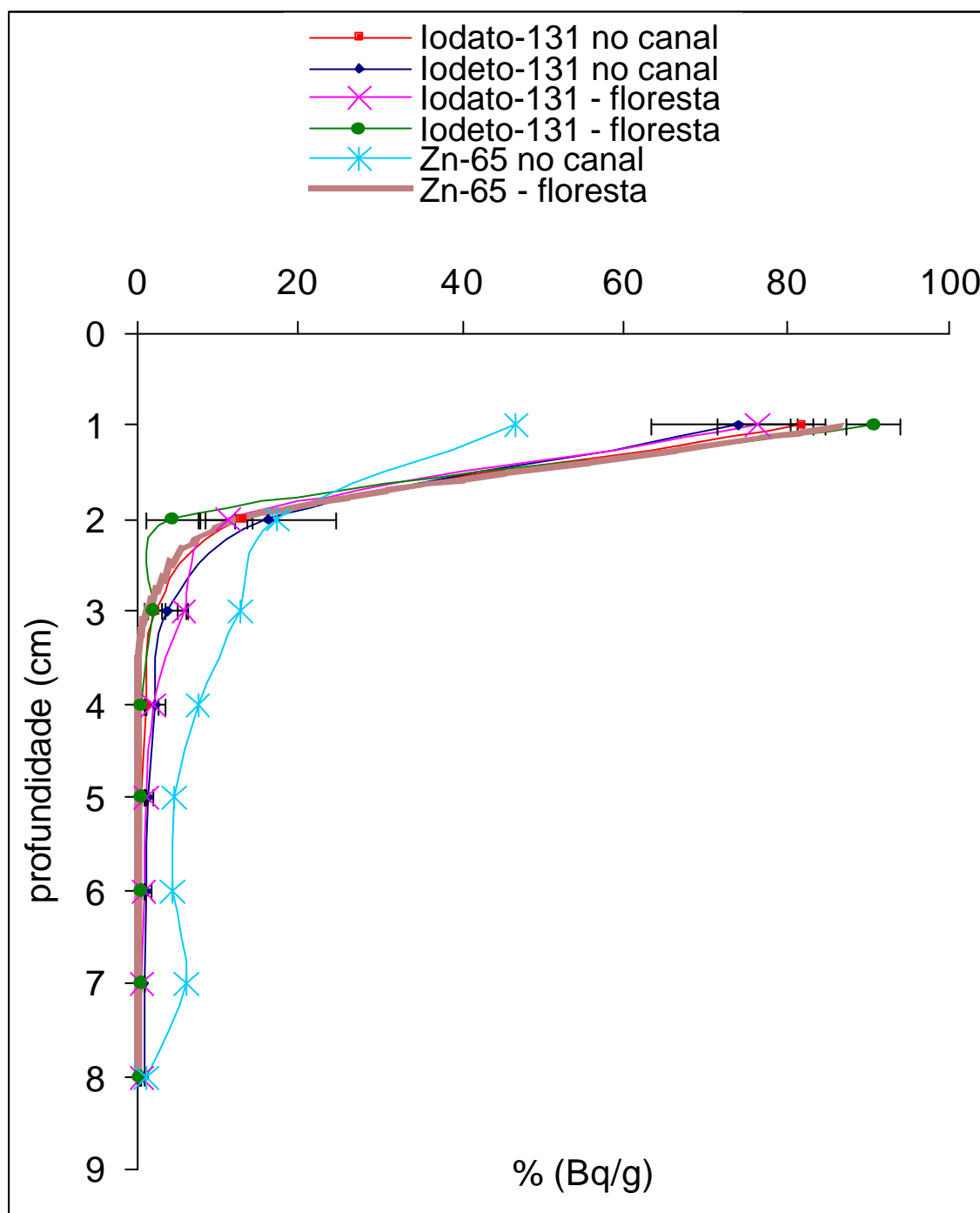
Neste caso, a remoção do topo do sedimento favoreceu mais a acumulação do iodeto na superfície do sedimento do que a acumulação do iodato. Sendo assim, substâncias presentes no interior do sedimento parecem favorecer o mecanismo de incorporação do iodeto pelo sedimento. Uma possível substância que explicaria esta maior incorporação seria a pirita que tem mostrado importante papel na incorporação do iodo pelos sedimentos (STRICKERT et al., 1980; COUTURE; SEITZ, 1983; FUHRMANN et al., 1997).

Nota-se que entre as espécies químicas do iodo, o iodeto foi a espécie que demonstrou diferença significativa em relação a sua retenção nos diferentes sedimentos. O iodeto mostrou maior retenção nos sedimentos da floresta, indicando que o mecanismo de incorporação do iodo no sedimento pode estar sendo favorecido por características físico-químicas ou substâncias químicas presentes na superfície dos sedimentos da floresta. Como o teor de matéria orgânica, nestes sedimentos são similares (tabela 11 e tabela 14), a granulometria mais fina destes sedimentos ou maior teor de sulfetos podem ser os responsáveis por esta diferença observada.

A diferença no comportamento do iodeto nestes diferentes sedimentos pode ser verificada a partir dos diferentes tempos de meia-vida obtidos nestes diferentes sedimentos (figura 13). Ao analisar esta figura, nota-se nítida diferença entre os tempos de meia-vida, já que os tempos de meia-vida obtidos nos experimentos utilizando sedimentos da floresta

foram significativamente menores do que aqueles obtidos através dos sedimentos de canal de maré, ou seja, removem mais rapidamente o radiotraçador da água.

Figura 24 - Perfis de radioatividade de iodeto-131, iodato-131 e Zn^{2+} -65 em função da profundidade em triplicatas de testemunhos coletados no canal de maré e na floresta do manguezal de Itacuruçá.



A maior retenção de iodeto nos sedimentos de floresta está de acordo com os resultados encontrados por Fuhrmann et al. (1997) que observaram adsorção de 82% de iodeto pela pirita em 15 dias de incubação. Strickert et al. (1980) encontraram a co-precipitação de iodeto com pirita e com outros minerais sulfídicos.

A indicação da possível participação de minerais sulfídicos na maior retenção de iodeto observada nos sedimentos de floresta pode ser reforçada ao verificar que o Zn^{2+} mostrou comportamento similar entre estes diferentes sedimentos, já que ficou mais retido nos sedimentos de floresta do que no canal de maré. O zinco por ser metal pesado forma sulfetos insolúveis.

Fuhrmann et al. (1997) verificaram que a presença de óxi-hidróxido de ferro na superfície do mineral pirita que sofreu algum processo de oxidação mostrou grande capacidade de adsorver iodo e que a presença de Fe^{2+} na superfície dos minerais está associada com a adsorção de iodo.

4.2.5 Estudo do efeito da variação do potencial redox sobre a liberação de iodato acumulado no sedimento

Os experimentos foram elaborados de maneira a verificar o desprendimento do radiotraçador, previamente incorporado ao sedimento, ao se alterar as condições de Eh na interface água-sedimento.

Oito testemunhos do canal de maré do manguezal de Itacuruçá com coluna d'água contendo iodato-131 foram mantidos durante 254 horas sob borbulhamento de ar para que o iodato fosse retido no sedimento em condições óxicas. Após este período, foi realizada a troca da coluna d'água contendo o iodato-131 por uma outra coluna d'água sem o radiotraçador. Metade dos testemunhos continuou a ser borbulhado com ar para se manter as condições óxicas, enquanto que nos quatro testemunhos restantes, a coluna d'água foi mantida sem nenhum tipo de agitação, para criar condições anóxicas na interface água-sedimento devido ao consumo do oxigênio pela matéria orgânica presente no sedimento como já discutido anteriormente.

4.2.5.1 Resultados do comportamento do iodato na coluna d'água nas diferentes condições de Eh

Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas 18 e 19. É importante ressaltar que apenas 1% do radiotraçador se desprende do sedimento durante o processo de troca de água cujo procedimento levanta material da superfície dos sedimentos apesar de todos os cuidados tomados. Esse comportamento é bastante diferente daquele obtido nos estudos com os radiotraçadores Zn-65 e Co-58. Durante a troca de água nos experimentos realizados com esses radiotraçadores, há um retorno de 30%, em média, do radiotraçador para a coluna d'água (alguns experimentos chegaram a ter o retorno de 69% do Zn-65 e 63% do Co-58). Isso mostra que os processos de retenção de iodo pelo sedimento são muito mais eficientes do que os elementos Zn e Co.

Tabela 18 - Fração do radiotraçador que permanece na coluna d'água nos testemunhos que permaneceram sendo borbulhados após a troca da coluna d'água. A troca ocorreu após 254 horas. A matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento A		Sedimento B		Sedimento C		Sedimento D		
Tempo (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do Traçador	Matéria Orgânica
0	0,99	2,91%	0,97	2,49%	1,00	3,11%	1,00	1,94%
32	0,65		0,18		0,57		0,27	
109	0,44		0,05		0,27		0,24	
157	0,38		0,04		0,20		0,14	
213	0,31		0,02		0,14		0,09	
254	0,29		0,04		0,13		0,07	
255	0,01	2,91%	0,01	2,49%	0,01	3,11%	0,01	1,94%
273	0,06		0,02		0,03		0,03	
320	0,09		0,01		0,06		0,04	
356	0,09		0,02		0,05		0,04	
413	0,09		0,02		0,06		0,05	
454	0,09		0,02		0,06		0,05	
503	0,07		0,02		0,05		0,04	
581	0,07		0,02		0,04		0,04	

Pode-se observar que ao final do experimento, $24,3 \pm 3,1\%$ do iodo-131 retornaram para a coluna d'água nos quatro testemunhos que ficaram em condições anóxicas, enquanto nos quatro testemunhos em condições óxicas somente $3,3 \pm 1,1\%$ do radiotraçador se desprenderam dos sedimentos. Conseqüentemente, a mudança das condições de Eh na interface água-sedimento foi responsável pelo desprendimento de quase oito vezes mais iodo dos sedimentos em condições anóxicas. Entretanto, não determinou-se a espécie do radiotraçador liberada, ou seja, se o radiotraçador foi liberado na forma de iodato ou iodeto.

Tabela 19 - Fração do radiotraçador que permanece na coluna d'água nos testemunhos que não foram borbulhados com ar após a troca da coluna d'água. A troca ocorreu após 254 horas. A matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento E		Sedimento F			Sedimento G		Sedimento H		
Tempo (horas)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Fração do Traçador	Matéria Orgânica	Fração do traçador	Matéria Orgânica	
0	1,00	1,96%	0,99	1,86%	0,96	1,99%	0,89	2,32%	
32	0,38		0,70		0,45		0,75		
109	0,10		0,31		0,17		0,38		
157	0,05		0,24		0,12		0,27		
213	0,04		0,19		0,11		0,12		
254	0,03		0,15		0,10		0,15		
255	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
273	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01
320	0,03		0,04		0,04		0,04		0,03
356	0,07		0,09		0,06		0,07		
413	0,19	0,19	0,20	0,19					
454	0,24	0,24	0,25	0,23					
503	0,28	0,28	0,26	0,25					
581	0,27	0,28	0,21	0,25					

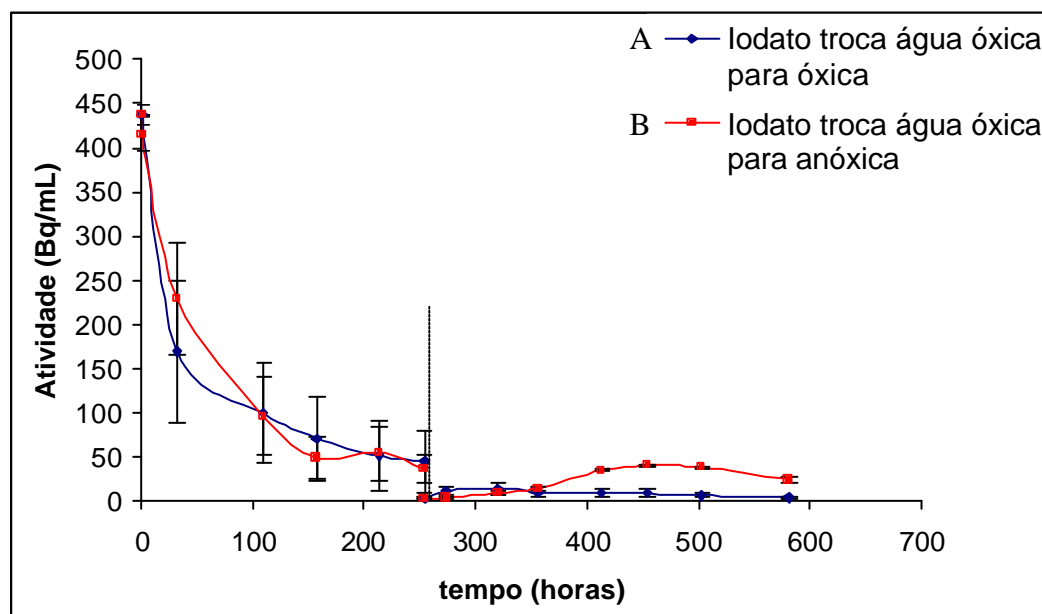
A figura 25 mostra a variação da atividade do iodato-131 presente na água em função do tempo nestes 8 testemunhos. Pode-se notar que a diminuição da atividade do radiotraçador até a troca de água, nos dois grupos de testemunhos, possui comportamento similar. Deve-se notar, novamente, a ocorrência de variação dentro dos grupos de quadruplicatas (representada pela barra de erros). Essa variação tem sido observada em vários sedimentos estudados para verificar a remoção do iodo-131 da coluna d'água e mostra que apesar dos sedimentos coletados no mesmo ponto e sujeitos as mesmas condições de estudo, há fatores que precisam ser melhor entendidos e controlados para se obter resultados mais reprodutivos, permitindo assim, melhor interpretação e determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos nos processos de remoção do iodo na água do mar e sua retenção e difusão no sedimento.

Após a troca de água, nota-se uma maior liberação do radiotraçador no conjunto dos quatro testemunhos que ficaram sujeitos as condições anóxicas, mostrando,

claramente, que há maior liberação de iodo nestas condições. A liberação de iodo em condições anóxicas foi descrita por diversos autores, mostrando a importância de se compreender a influência desta liberação na interpretação dos processos de especiação de iodo na água do mar (ULLMAN et al. 1988; EDWARDS; TRUESDALE, 1997; FARRENKOPF; LUTHER III, 2002).

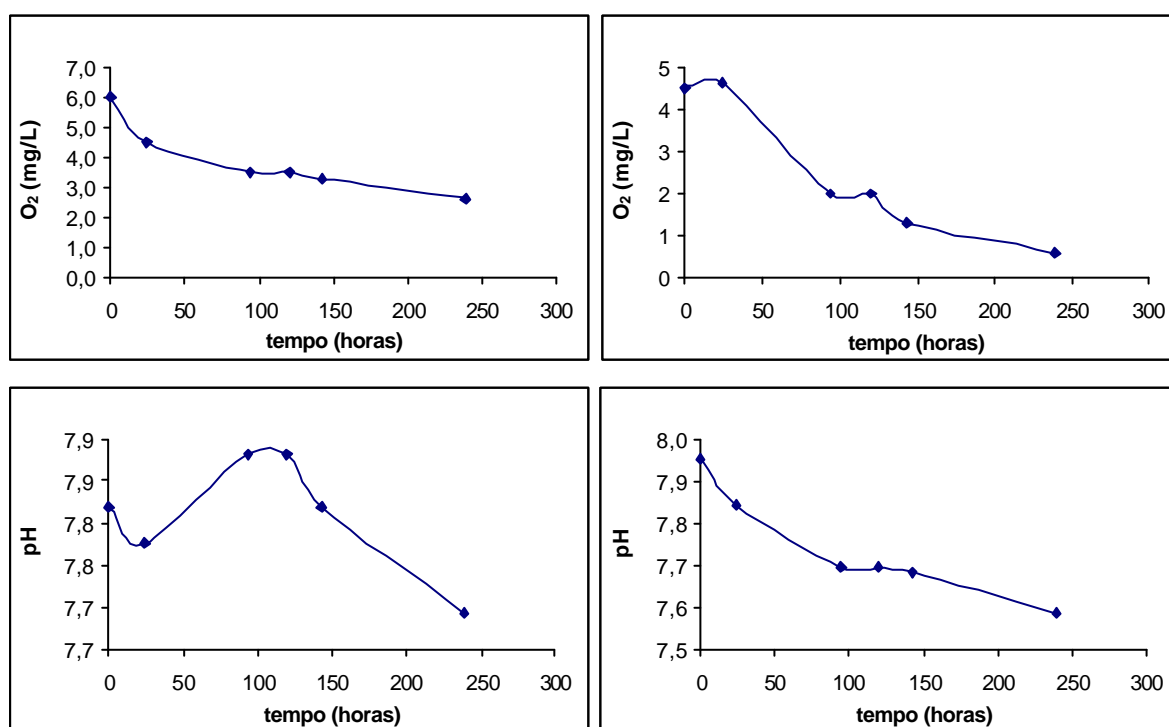
Cabe salientar, neste ponto, a grande versatilidade analítica da radioquímica, pois, esta técnica permite realizar o acompanhamento da liberação do iodo presente no sedimento para a coluna d'água, simultaneamente a incorporação das espécies de iodo do isótopo estável presentes na coluna d'água trocada e que está sendo removida pelo sedimento. Tal abordagem seria impossível através de outras técnicas analíticas, já que estas técnicas não teriam condições de diferenciar o iodo que sai do sedimento daquele que entra no sedimento.

Figura 25 - Variação da atividade do iodato-131 na coluna d'água em 4 sedimentos em condições óxicas e em 4 sedimentos em condições anóxicas. A reta pontilhada indica o tempo em cessou a aeração do perfil B após a troca da coluna d'água.



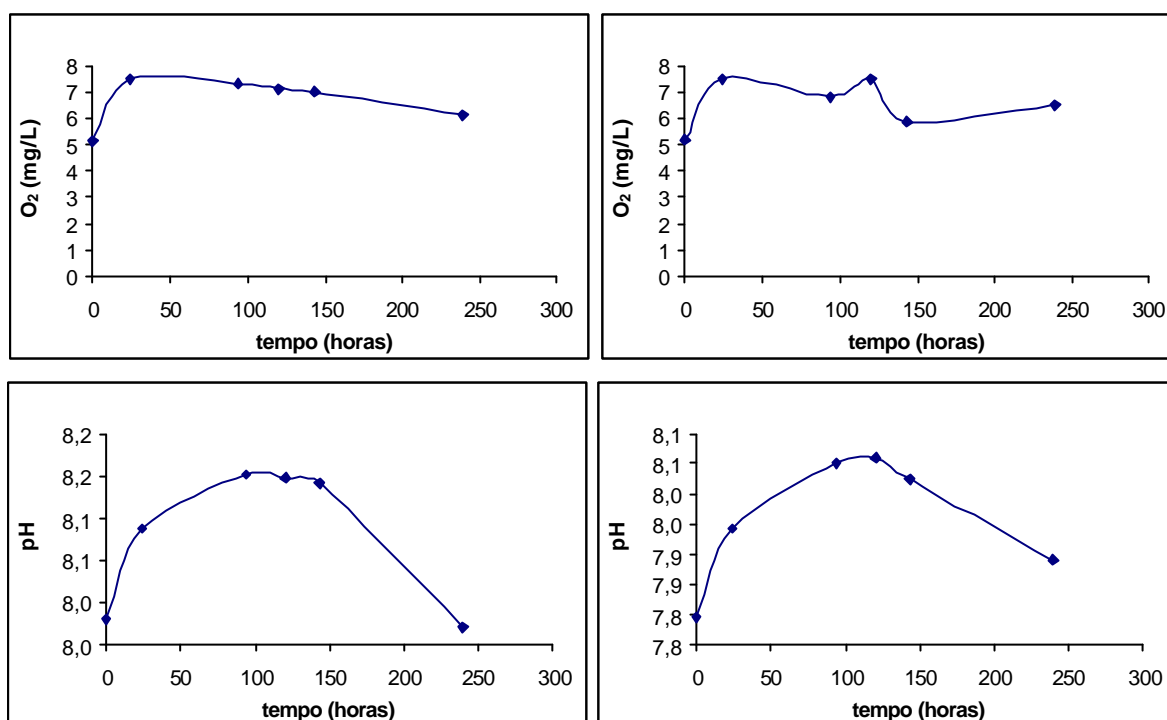
O aumento da atividade do traçador na coluna d'água para os sedimentos submetidos as condições anóxicas começa a aumentar a partir de, aproximadamente, 100 horas após a troca da água. Esse período em que o iodo começa a ser liberado pelo sedimento corresponde ao tempo em que ocorre uma significativa diminuição na quantidade de oxigênio dissolvido nos sedimentos utilizados como controle das condições de Eh e pH próximo à interface água-sedimento (Figuras 26 e 27). Foram utilizados quatro sedimentos: dois destes sedimentos borbulhados com ar e dois sedimentos sem nenhum tipo de agitação.

Figura 26 - Variação do pH e do oxigênio dissolvido próximo a interface água-sedimento em 2 testemunhos controles sob condições anóxicas.



Pode-se observar uma tendência de diminuição do pH nos sedimentos em condições quase anóxicas que está associada a vários processos: mineralização da matéria orgânica na presença de oxigênio; atividades biológicas. Contudo, em um destes sedimentos ocorreu um aumento inicial do pH similar ao observado nos sedimentos com borbulhamento (figura 27).

Figura 27 - Variação do pH e do oxigênio dissolvido próximo a interface água-sedimento em 2 testemunhos controles sob condições óxicas.



4.2.5.2 Efeito das diferentes condições de Eh sobre o perfil do iodato nos sedimentos

A variação nas condições redox na interface água-sedimento feitas durante estes experimentos mostraram ter efeito, também, no comportamento do iodato em relação a sua mobilidade no sedimento.

As tabelas 20 e 21 representam a distribuição da atividade medida nas fatias em função da profundidade dos sedimentos.

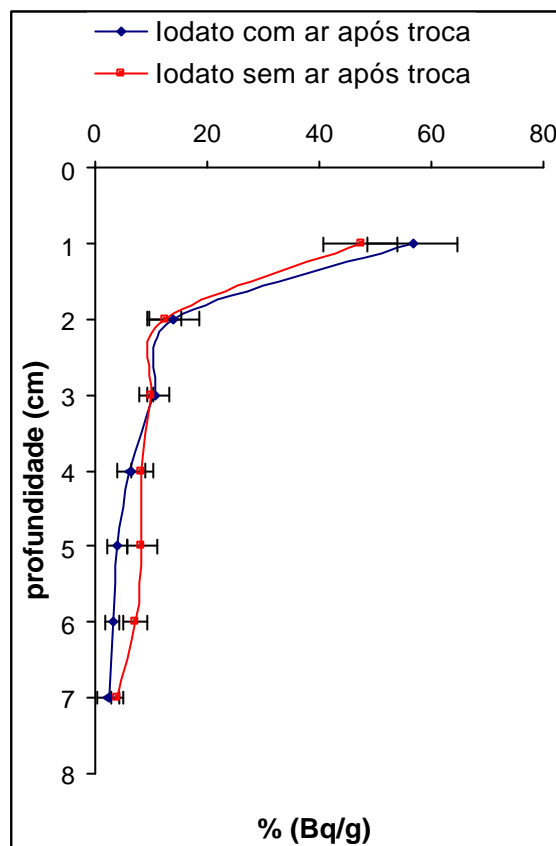
Tabela 20 – Distribuição do iodato-131 em função da profundidade em testemunhos do Canal borbulhados com ar do mês de novembro de 2003 e mantidos o borbulhamento após a troca.

Profundidade (cm)	Sedimento A		Sedimento B		Sedimento C		Sedimento D	
	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)
1	68,6	50,49	171,3	49,37	74,7	69,53	138,8	57,64
2	17,1	12,62	56,3	16,24	8,2	7,65	47,7	19,80
3	14,3	10,55	41,1	11,85	7,0	6,48	32,9	13,68
4	7,3	5,41	37,0	10,65	4,8	4,47	12,2	5,08
5	5,1	3,79	24,6	7,10	4,0	3,73	4,0	1,65
6	5,5	4,04	12,1	3,49	4,6	4,24	2,0	0,85
7	7,9	5,83	3,7	1,06	2,3	2,10	2,2	0,93

Tabela 21 – Distribuição do iodeto-131 em função da profundidade em testemunhos do Canal borbulhados com ar do mês de novembro de 2003 e sem borbulhamento após a troca.

Profundidade (cm)	Sedimento E		Sedimento F		Sedimento G		Sedimento H	
	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)
1	61,7	38,99	60,5	49,32	94,4	56,97	40,5	44,52
2	24,7	15,62	11,0	8,96	24,8	14,98	9,8	10,77
3	16,6	10,49	12,4	10,10	15,0	9,06	9,5	10,39
4	14,7	9,26	10,6	8,64	8,5	5,16	9,5	10,49
5	13,9	8,77	11,6	9,48	7,3	4,41	10,3	11,26
6	14,0	8,84	11,1	9,02	6,6	3,96	6,8	7,50
7	6,4	4,08	5,5	4,48	3,5	2,10	4,6	5,07

Figura 28 - Perfil de radioatividade de iodato-131 em função da profundidade nos testemunhos estudados para verificar o efeito das condições de Eh na interface água-sedimento.



A figura 28 mostra a alteração na distribuição do iodato-131 dentro do sedimento. Pode-se perceber menor porcentagem do iodato retido no primeiro centímetro nos testemunhos que não sofreram borbulhamento de ar após a troca da coluna d'água do que naqueles que continuaram a ser borbulhados após esta troca. Isso demonstra que as condições anóxicas na superfície do sedimento, além de liberarem uma quantidade maior do radiotraçador para a coluna d'água, permitiram uma maior penetração do mesmo no sedimento. Isso pode ser confirmado pela presença de maior quantidade do radiotraçador entre o 4º e 7º centímetros nos testemunhos que ficaram em contato com a coluna d'água estagnada. Com isso, verificou-se que as condições de Eh na superfície dos sedimentos afetam, também, os processos de difusão do iodo no sedimento. Esses resultados estão de acordo com aqueles já discutidos na seção 4.2.1.

Portanto, os resultados obtidos nestes experimentos reforçam a idéia de que as condições redutoras na interface água-sedimento reduzem a capacidade de retenção que o sedimento possui. Também, que a desorção do iodato é mais significativa em condições anóxicas do que em condições óxicas. Indicando assim, que o iodato não está retornando para a coluna em virtude da troca da coluna d'água, e sim, pela troca das condições redox na interface água-sedimento.

Esses resultados indicam que o mecanismo de incorporação do iodo nos sedimentos deva estar associado a substâncias que possam reter as espécies de iodo em condições oxidantes e liberá-las em condições anóxicas. Tais substâncias poderiam ser os óxi-hidróxidos de ferro e manganês que são insolúveis em condições óxicas e solúveis em condições anóxicas. Durante a precipitação destes óxi-hidróxidos poderia haver a co-precipitação das espécies de iodo ou simplesmente um processo de adsorção em sua superfície como sugerido por alguns autores (COUTURE; SEITZ, 1983; KENNEDY; ELDERFIELD, 1987; SHEPPARD; THIBAUT, 1992; DAI et al., 2004). Ao sofrerem redução, estes óxi-hidróxidos sofrem dissolução que liberariam o iodo para a coluna d'água e para dentro dos sedimentos.

Couture e Seitz (1983) postularam que o iodato está adsorvido na superfície da hematita através de interações Fe-OIO₂, onde observaram adsorção de mais de 99% de iodato e 30% de iodeto em hematita em condições neutras de pH.

Entretanto várias outras substâncias podem contribuir com processos de adsorção do iodo no sedimento. Kaplan et al. (2000) estudaram a adsorção do iodeto em ilita, um mineral que constitui substancial fração das argilas, encontrando significativa adsorção do iodeto mesmo em pH alcalinos. Também, que a adsorção do iodeto é um processo reversível, pois, conseguiu desorção de até 83% do iodeto ao aumentar o potencial iônico da solução.

O processo de formação de óxi-hidróxidos de ferro e manganês em condições óxicas e sua posterior dissolução, em condições anóxicas, foi estudado por Hall et al. (1989). Esses autores estudaram o comportamento do Ferro-59 e Manganês-54 na coluna d'água em contato com sedimento em câmaras bênticas com fornecimento de ar (condições óxicas) e sem suprimento de ar (condições anóxicas a partir de 14 dias). Em condições

óxicas tanto o ferro quanto o manganês são removidos da coluna d'água e permanecem retidos ao sedimento durante todos os 18 dias de experimento (85-90% retidos no primeiro centímetro). No outro experimento observou-se remoção destes dois radiotraçadores, porém, antes de atingir a anoxia da coluna d'água (1 mg de O₂/mL) começou a ocorrer liberação de ferro e manganês do sedimento, fazendo com que grande parte retornasse para a coluna. Os resultados destes autores estão de acordo com os resultados apresentados nesta seção; sugerindo assim, que os óxi-hidróxidos de ferro e manganês podem ter importante papel no processo de acumulação das espécies de iodo no sedimento.

Cabe ressaltar que os quatro sedimentos que continuaram a sofrer o processo de borbulhamento com ar continuaram a mostrar que a maior parte do iodo incorporado na superfície do sedimento continuou presente no 1º centímetro do sedimento, ou seja, mesmo durante mais de 24 dias de incubação, a mobilidade do iodato no sedimento é dificultada pelas condições óxidas na interface água-sedimento. Deve ser novamente lembrado, que ao se trocar a coluna d'água, as espécies de iodo naturais presentes na água são incorporados ao sedimento e influenciaram a difusão do radiotraçador. Entretanto, mesmo assim, até 70% do radiotraçador continuou no sedimento superficial.

4.2.6 Estudo da capacidade de retenção do sedimento ao sofrer percolação

4.2.6.1 Estudo da capacidade de retenção do sedimento ao sofrer percolação logo após sua coleta

A tabela 22 mostra a porcentagem do radiotraçador retido em amostras de sedimento e areia submetidos a processo de percolação.

Tabela 22- Porcentagem do radiotraçador retido pelos vários testemunhos percolados com iodo-131 sem borbulhamento prévio com ar.

Amostra	Espécie	mês	Atividade incubada (Bq/mL)	Volume incubado (mL)	Volume total percolado (mL)	Total do radiotraçador retido (%)
Sedimento H	Iodato	Dez/02	244	600	2000	17
Sedimento G	Iodato	Dez/02	586	600	2000	5
Areia E	Iodato	Jan/03	920	600	2000	10
Areia F	Iodeto	Jan/03	2245	600	2000	14
Sedimento I	Iodeto	Fev/03	2008	300	2000	11
Sedimento J	Iodato	Fev/03	449	300	2000	12
Sedimento K	Iodeto	Fev/03	1580	300	2000	10
Areia G	Iodato	Fev/03	429	300	2000	4
Areia H	Iodeto	Fev/03	1767	300	2000	11

O sedimento de dezembro percolado com iodato-131 reteve 17% da atividade radioativa adicionada, onde, dos 83% que passaram pela coluna, 81% estavam nos primeiros 1000 mL. Já o sedimento percolado com iodeto-131 reteve apenas 5% da radioatividade total adicionada (92% da radioatividade nos primeiros 1000 mL percolados).

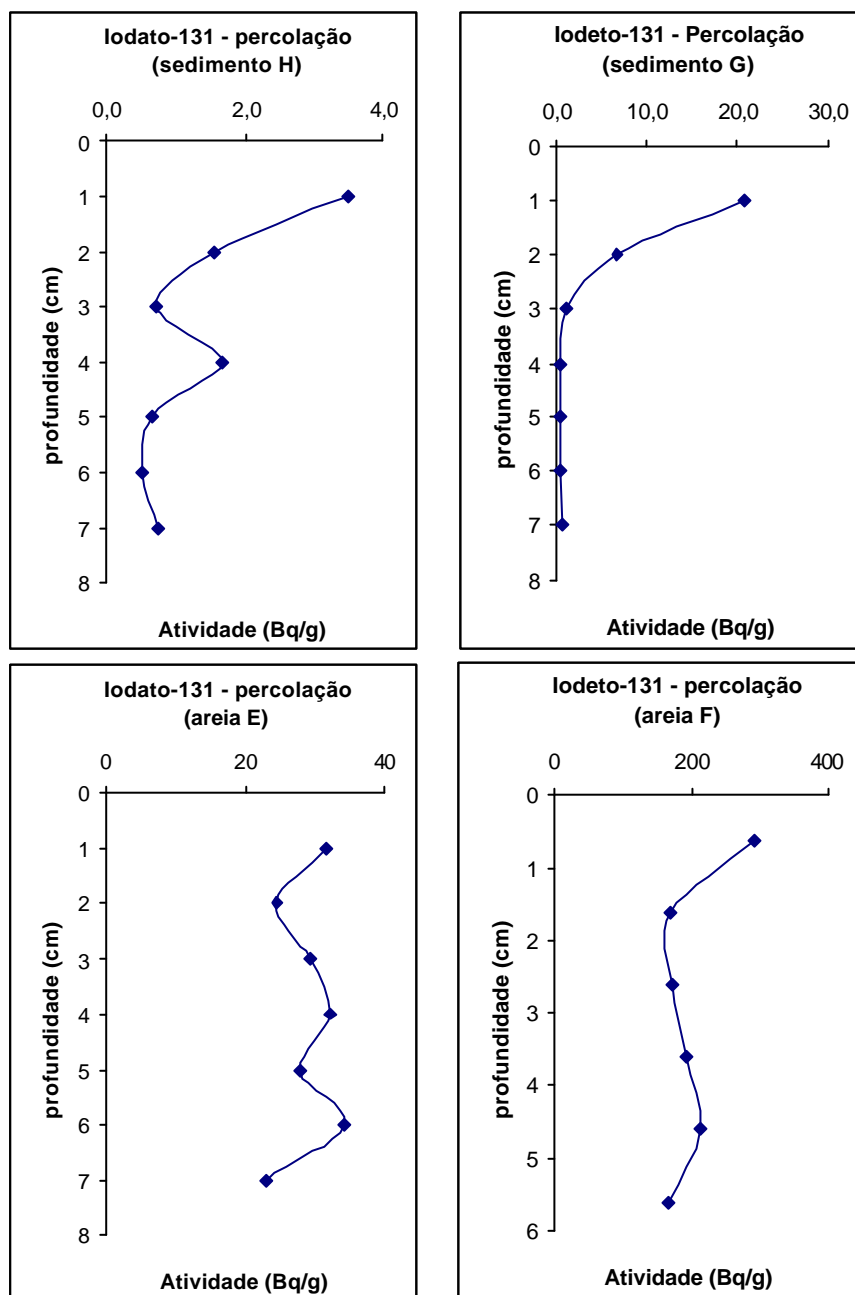
A areia de janeiro percolada com iodato-131 reteve 10% do radiotraçador percolado, onde dos 90% percolados, 88% foram detectados nos primeiros 1000 mL. A outra areia percolada com iodeto-131 reteve 14% (84% restantes do radiotraçador foram encontrados nos 1000 mL iniciais percolados).

A areia de fevereiro percolada com iodato reteve 4% do radiotraçador, enquanto a areia percolada com iodeto reteve 11%. Ambas tiveram a quase totalidade da radioatividade restantes detectadas nos primeiros 1000 mL.

O sedimento de fevereiro percolado com iodato-131 reteve 12% do radiotraçador, enquanto aquele com iodeto-131 reteve 11%. O sedimento invertido e percolado com iodeto-131 reteve de maneira similar ao sem inverter (sedimento I), pois reteve 10% da atividade radioativa. Entretanto, é interessante perceber que o perfil demonstrado no sedimento invertido (sedimento K - figura 30) é diferente dos outros, pois, percebe-se uma mudança na tendência de diminuição da atividade com a profundidade, já que ocorreu aumento da atividade na última fatia (na verdade a primeira fatia do sedimento). Isso pode indicar que a parte superficial do sedimento possua maior capacidade de reter o iodo. Talvez devido a sua granulometria.

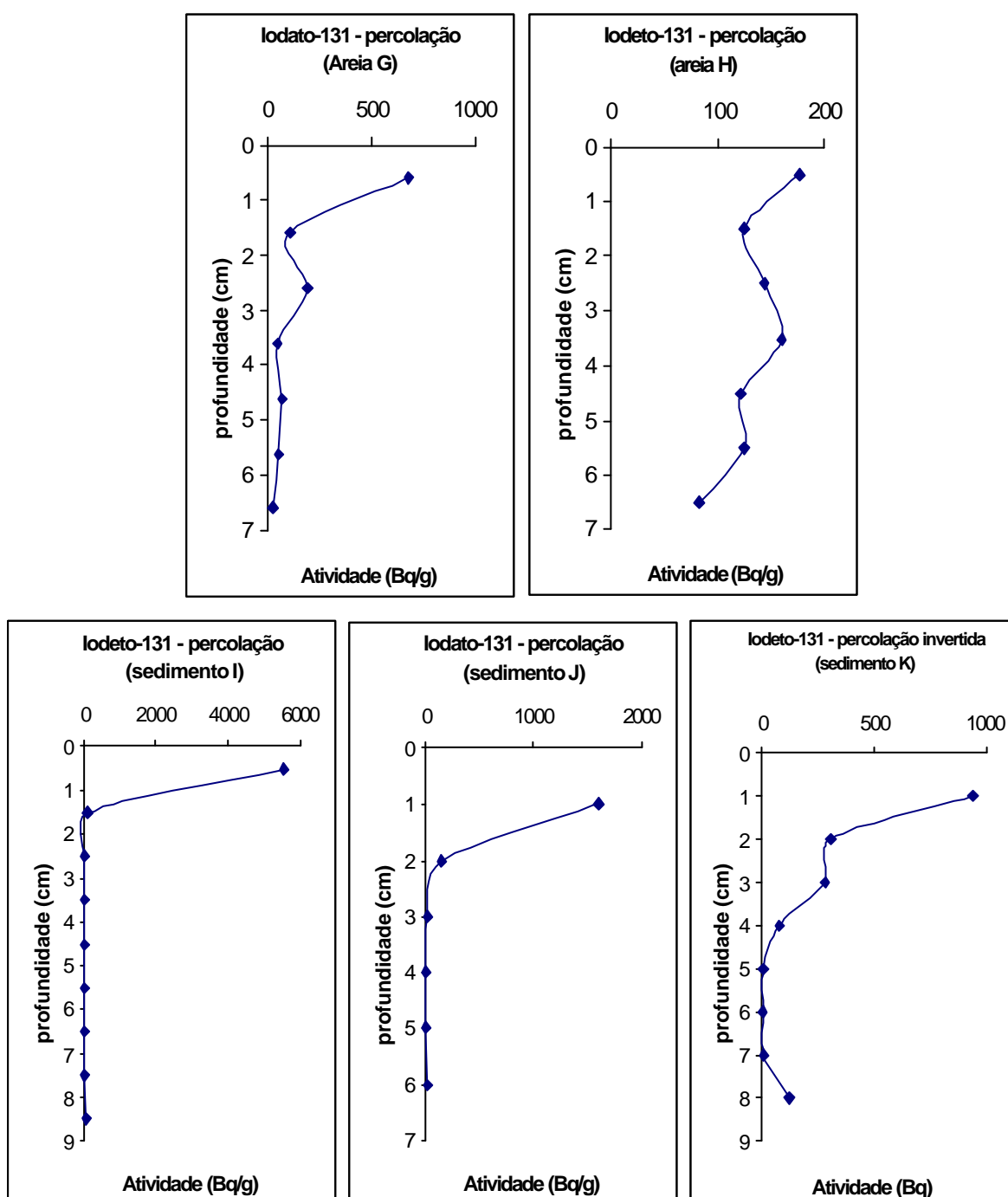
Os resultados da figura 29 ilustram a distribuição da atividade radioativa medida em cada fatia de um cm do sedimento após a percolação de 2 litros de água do mar. Os radiotraçadores foram adicionados a 600 mL desta água e percolados nos testemunhos juntamente com os 1400 mL estantes (sem radiotraçador).

Figura 29 - Perfis de radioatividade de iodato-131 e iodeto-131 em função da profundidade nos testemunhos estudados por percolação nos meses de dezembro/02 e janeiro/03.



Em fevereiro de 2003 foram percolados dois testemunhos de areia de Boa Viagem-Niterói, uma com iodato-131 e a outra com iodeto-131. Também, percolou-se 3 sedimentos de Itacuruçá, sendo um com iodato-131 e os outros dois com iodeto-131. Um destes últimos foi percolado invertido para simular o efeito da maré entrando por baixo do sedimento e saindo por cima para a coluna d'água.

Figura 30 - Perfis de radioatividade de iodato-131 e iodeto-131 em função da profundidade dos testemunhos estudados por percolação no mês de fevereiro/03. O sedimento K foi percolado, por gravidade, a partir da parte inferior do testemunho.



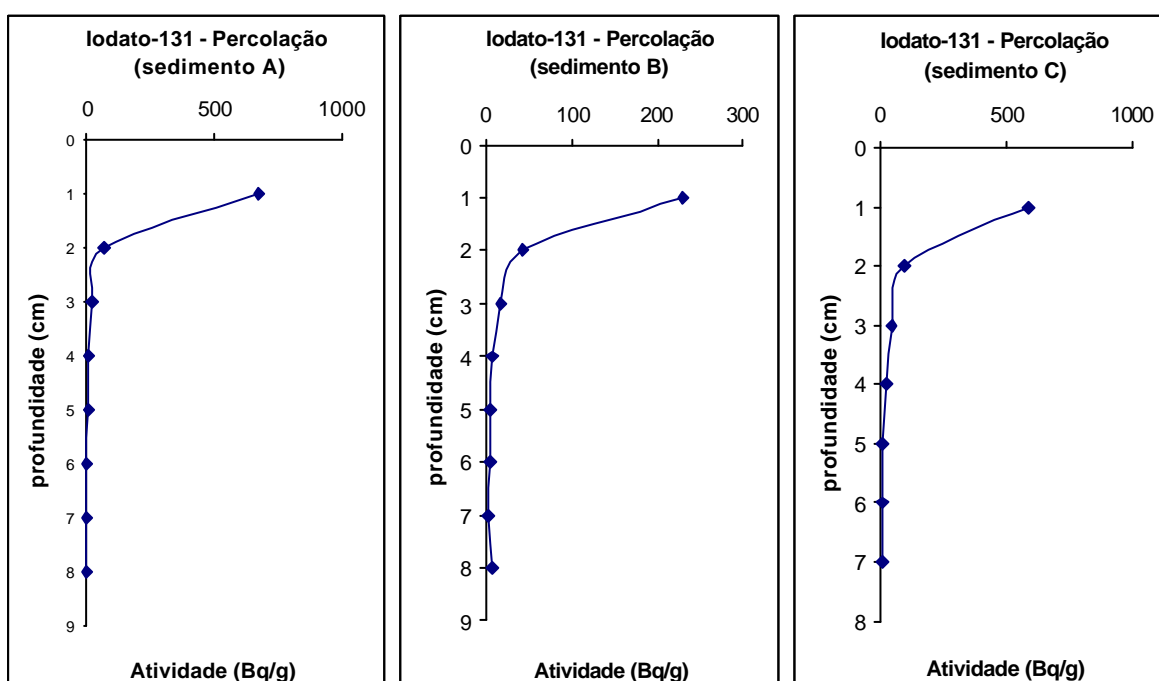
A figura 30 ilustra o perfil de distribuição da atividade radioativa retida nos testemunhos coletados em fevereiro de 2003 e percolados com 2 litros de amostra de água do mar, sendo que, neste caso, o volume de amostra incubada com os radiotraçadores foi de 300 mL

Ao se comparar os perfis obtidos nos sedimentos com os obtidos nas areias, percebe-se, nos sedimentos, maior tendência do radiotraçador em se acumular principalmente nas camadas superficiais. Isso fica mais evidente no sedimento G (figura 29) e nos sedimentos percolados ilustrados na figura 30.

4.2.6.2 Estudo da capacidade de retenção do sedimento ao sofrer percolação após borbulhamento de ar

Este estudo buscou verificar o efeito sobre a capacidade de retenção do iodo, pelo sedimento, depois de acumulado no primeiro centímetro do sedimento em condições óxicas na interface água-sedimento. Portanto, desejou-se verificar se as espécies de iodo após sofreram a captura pelo sedimento poderiam estar mais firmemente ligadas.

Figura 31 - Perfis de radioatividade de iodato-131 e iodeto-131 em função da profundidade dos testemunhos no mês de dezembro/03 percolados após 216 horas de fluxo de ar.



A figura 31 ilustra o perfil do iodato-131 obtido em 3 testemunhos de sedimentos do manguezal de Itacuruçá, percolados após 216 horas de borbulhamento de ar em 150 mL de água contendo radiotraçador. Ao final deste tempo, percolou-se esta coluna d'água (contendo o iodato-131 remanescente). Após esta percolação inicial, adicionou-se 850 mL de água do manguezal sem o radiotraçador, perfazendo um volume total percolado de 1000 mL.

A distribuição da radioatividade em função da profundidade obtida nestes experimentos ficou similar àquela obtida através da percolação sem borbulhamento prévio (figuras 29 e 30). Entretanto, ao se comparar as porcentagens referentes a retenção do iodo pelo sedimento, a diferença foi bem significativa.

Após o período de 216 horas borbulhando a coluna d'água com ar, o sedimento A passou a reter 87% do iodato radioativo adicionado; o sedimento B reteve 52% e o sedimento C passou a reter 95% do iodato-131.

Através da comparação dos resultados obtidos pelos dois tipos de percolação, ficou evidente que o processo de borbulhamento de ar antes da percolação gerou um aumento de quase 10 vezes na capacidade de retenção do iodato nos sedimentos com borbulhamento, fazendo com que a remoção desta espécie de iodo ficasse bastante reduzida ao sofrer percolação.

Esses resultados indicaram que condições óxicas na interface água-sedimento fizeram com que o iodato ficasse ligado a fase particulada nos primeiros centímetros do sedimento de tal maneira que não foi possível sua remoção mesmo através da percolação de 1L de água do mar. Isso sugere que em condições óxicas, o iodato está associado de tal maneira a fase sólida que a sua remoção é dificultada. Sendo assim, o iodato não deve estar associado as substâncias húmicas solúveis como foi sugerido por Bostok et al. (2003). Podendo sim, estar associado a substâncias húmicas insolúveis como observado por Fukui et al. (1996).

Contudo, na seção anterior mostrou-se que o iodato retido no sedimento retorna facilmente para a coluna d'água em condições anóxicas. Todos estes resultados reforçam a suspeita de que os óxi-hidróxidos de ferro e manganês são os responsáveis por grande parte do enriquecimento do iodo nos sedimentos.

Tabela 23 - Variação da atividade do iodato-131 com o tempo em 3 experimentos de percolação após 216 horas de borbulhamento com ar. A fração do traçador refere-se a fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimento A				Sedimento B			Sedimento C		
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica
0	252	0,95	2,09%	238	0,96	7,40%	232	0,98	2,93%
24	146	0,55		183	0,74		91	0,38	
70	56	0,21		142	0,58		35	0,15	
121	37	0,14		108	0,44		20	0,08	
161	32	0,12		88	0,36		15	0,06	
216	28	0,11		79	0,32		10	0,04	

É interessante notar a correlação entre a capacidade de retenção do iodato-131 com o comportamento da remoção de iodato da coluna d'água. Essa relação pode ser observada com a ajuda da tabela 23.

Pode-se perceber que o sedimento C que reteve maior quantidade do radiotraçador (95%) foi o que mais o removeu da coluna d'água, pois, no final das 216 horas de experimento restou apenas 4% do iodato-131 (coluna fração do traçador). A segunda maior retenção ocorreu no sedimento A (87%) que removeu menos iodato-131 da água (11%). Por fim, o sedimento B que reteve apenas 52% do radiotraçador foi, também, o que menos removeu o iodato-131 da água (68%).

Ao verificar o teor de matéria orgânica na fatia superior dos sedimentos observa-se, novamente, que a matéria orgânica não foi a principal responsável pela remoção do iodo da coluna d'água, já que o sedimento B possui o maior teor de matéria orgânica entre os testemunhos estudados e é o sedimento que menos reteve o radiotraçador. Entretanto, este

resultado concorda com a relação entre a adsorção de iodato e a matéria orgânica, obtida por Dai et al. (2004):

$$\text{Iodato adsorvido} = 3,15 \times \text{Fe} - 2,78 \times \text{M.O} + 3,98$$

A relação acima mostra que a adsorção do iodato diminui com o teor de matéria orgânica e aumenta com o teor de óxido de ferro livre.

4.2.7 Estudo do efeito da matéria orgânica e dos microorganismos sobre a capacidade de retenção do iodato em sedimentos empacotados manualmente

Os experimentos realizados nesta fase do trabalho tiveram como objetivo principal avaliar o papel da matéria orgânica e dos microorganismos, presente nos sedimentos, na remoção do iodato da coluna d'água e sua incorporação no sedimento. Também, comparar os resultados obtidos a partir de testemunhos com pequena perturbação (durante seu manuseio) com estes testemunhos empacotados manualmente, com o intuito de verificar a viabilidade da utilização destes sedimentos em estudos sobre processos geoquímicos utilizando radiotraçadores ou outros tipos de traçadores.

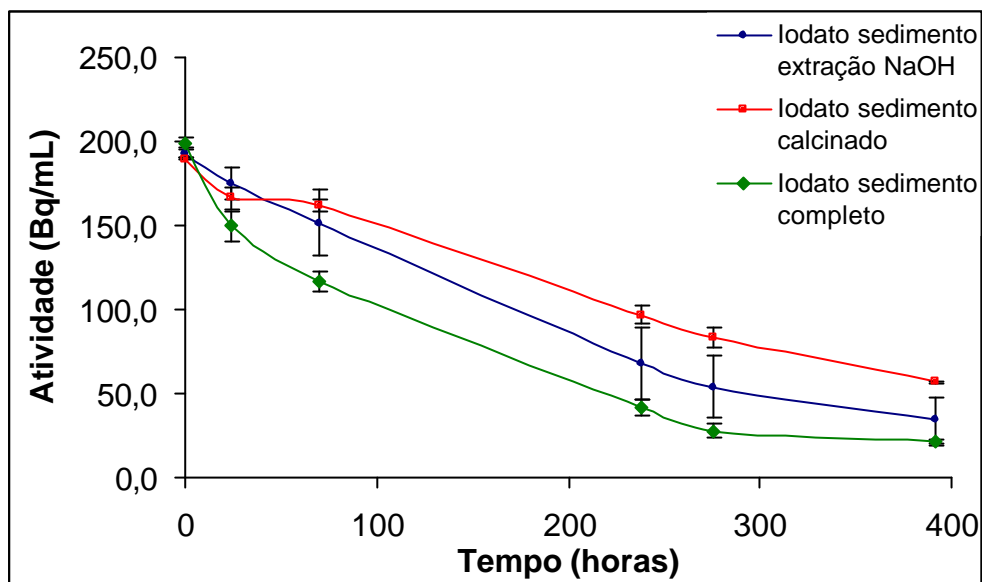
Seis testemunhos foram empacotados a partir de um mesmo material sedimentar coletado na canal de Manguezal de Itacuruçá: dois sedimentos sem nenhum tipo de tratamento para a remoção de matéria orgânica; dois sedimentos tratados com solução de NaOH 1 mol/L ; e dois sedimentos calcinados a 300°C. Os processos de remoção da matéria orgânica foram descritos anteriormente na metodologia (seção 3.14).

4.2.7.1 Efeito da matéria orgânica e microorganismos na remoção do iodato na coluna d'água

Pode-se notar, através da figura 32, a diferença no comportamento do iodato entre os sedimentos contendo matéria orgânica e aqueles que tiveram a matéria orgânica removida.

Nota-se que nos dois sedimentos contendo matéria orgânica houve remoção mais rápida do iodato do que nos outros 4 sedimentos “sem matéria orgânica”. Um dos sedimentos tratados com NaOH 1 mol/L mostrou um comportamento similar aos dois sedimentos sem nenhum tratamento. Isso pode ser percebido pela barra de erro associada a média dos dois sedimentos. Cabe salientar, ainda, rápida queda na atividade do iodato-131 nas primeiras 24 horas ocorrida nos sedimentos sem tratamento e aqueles tratados com NaOH. Esse comportamento tem sido observado em alguns sedimentos intactos. Portanto, os sedimentos empacotados manualmente reproduziram este mesmo comportamento, o que mostra que existe concordância entre os resultados obtidos por sedimentos empacotados e aqueles sem serem empacotados.

Figura 32 - Efeito da matéria orgânica na remoção do iodato-131 da coluna d'água em função de tempo em sedimentos empacotados.



Os sedimentos que tiveram a matéria orgânica removida através da extração com NaOH mostraram maior capacidade de remoção do iodato que os calcinados. Isso pode indicar o efeito das huminas (matéria orgânica mais refratária) que não são removidas por este tipo de extração, mas, que apesar de pequenas quantidades podem estar contribuindo para a remoção do radiotraçador. Uma outra possibilidade para explicar o porquê da menor captura do iodato-131 nos sedimentos calcinados seria a alteração de algum composto químico responsável pela adsorção do iodato que durante o processo térmico sofreu diminuição nos seus sítios de adsorção.

As tabelas 24, 25 e 26 mostram as diferenças observadas entre estes sedimentos. Na tabela 18 pode-se notar que o sedimento Q (tratado com NaOH) possui tempo de meia-vida igual ao dos sedimentos sem nenhum tratamento (tabela 24), indicando assim, uma similaridade deste sedimento com aqueles que não tiveram nenhum tratamento para remover a matéria orgânica. Já os sedimentos calcinados (tabela 26) foram os que tiveram maior tempo de meia-vida.

Tabela 24 - Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com borbulhamento com ar. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimentos sem remoção da matéria orgânica								
Sedimento U					Sedimento X			
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)
0	202	1,0	3,12%	117,48	197	0,97	2,87%	117,48
24	141	0,69			158	0,81		
70	110	0,54			122	0,61		
238	37	0,18			46	0,26		
276	32	0,16			24	0,20		
392	20	0,10			23	0,16		

Tabela 25 - Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com borbulhamento com ar. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimentos tratados com NaOH 1M								
Sedimento P					Sedimento Q			
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)
0	190	0,94	0,83%	192,54	196	0,95	0,76%	117,48
24	184	0,91			166	0,82		
70	171	0,84			132	0,65		
238	89	0,44			47	0,23		
276	72	0,35			36	0,18		
392	48	0,24			20	0,10		

Tabela 26 - Variação da atividade do iodato-131 com o tempo com borbulhamento com ar. A fração do traçador refere-se à fração da atividade do traçador que permaneceu na coluna d'água e a matéria orgânica é aquela presente na fatia superior do testemunho.

Sedimentos calcinados								
Sedimento R					Sedimento T			
Tempo (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)	Atividade (Bq/ml)	Fração do traçador	Matéria Orgânica	t _{1/2} (horas)
0	189	0,93	0,47%	231,05	191	0,94	0,64%	231,05
24	173	0,85			160	0,79		
70	165	0,81			159	0,78		
238	102	0,50			91	0,45		
276	89	0,44			78	0,38		
392	56	0,28			57	0,28		

Ao comparar as colunas tempo de meia-vida e fração do radiotraçador presente no final do experimento entre estes 6 sedimentos, percebe-se que a matéria orgânica acelerou a remoção do iodato, porém, não foi determinante na sua remoção da coluna d'água, pois, os sedimentos contendo matéria orgânica removeram 84% (sedimento X) e 90% (sedimento U) da atividade do iodato da coluna d'água, enquanto, os sedimentos calcinados removeram, cada um, 72% do iodato, ou seja, a remoção do iodato promovida pela parte mineral (sedimento calcinado) foi responsável por 80% do iodato removido da coluna d'água, enquanto o efeito da matéria orgânica e a participação biológica contribuiu com 20% da remoção do iodato.

4.2.7.2 Efeito da matéria orgânica e microorganismos na difusão e distribuição do iodato nos sedimentos empacotados

As tabelas 27, 28 e 29 representam a distribuição da atividade medida nas fatias dos diversos testemunhos que foram empacotados manualmente em função da profundidade destes testemunhos.

Tabela 27 – Atividade medida em função da profundidade em sedimentos empacotados sem tratamento para remoção da matéria orgânica - dezembro de 2003.

Profundidade (cm)	Sedimento U			Sedimento X		
	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica
1	564,5	89,72	3,12	275,3	89,69	2,87
2	12,0	1,91	3,64	5,9	1,94	3,54
3	12,6	2,01	4,23	4,5	1,46	3,62
4	7,5	1,19	3,66	4,5	1,46	4,01
5	9,0	1,43	2,98	5,8	1,89	5,93
6	8,8	1,40	5,11	4,2	1,38	4,15
7	8,2	1,30	2,74	3,4	1,11	3,77

Tabela 28 – Atividade medida em função da profundidade em sedimentos empacotados com remoção da matéria orgânica com NaOH 1 mol/L - dezembro de 2003.

Sedimento P				Sedimento Q		
Profundidade (cm)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica
1	197,1	80,17	0,83	271,8	67,35	0,76
2	20,8	8,47	0,82	77,5	19,20	0,79
3	9,1	3,69	0,83	23,6	5,85	0,79
4	6,8	2,75	0,80	11,0	2,72	0,81
5	6,7	2,71	0,81	7,3	1,80	0,70
6	5,4	2,21	0,82	6,4	1,59	0,77
7	-	-	-	6,0	1,5	0,8

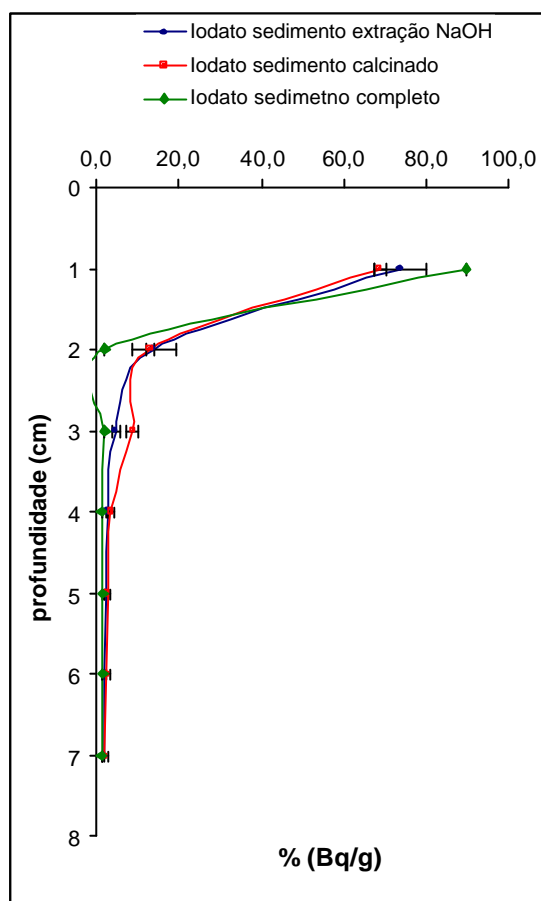
Tabela 29 – Atividade medida em função da profundidade em sedimentos empacotados com remoção da matéria orgânica por calcinação - dezembro de 2003.

Sedimento R				Sedimento T		
Profundidade (cm)	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica	Atividade (Bq/g)	Atividade (% Bq/g)	Matéria Orgânica
1	342,5	70,13	0,47	255,1	67,45	0,64
2	67,3	13,78	0,50	46,0	12,17	0,59
3	51,1	10,47	0,59	27,6	7,29	0,61
4	11,7	2,40	0,41	16,1	4,27	0,61
5	7,6	1,56	0,46	12,9	3,40	0,67
6	8,1	1,66	0,52	11,1	2,93	0,58
7	-	-	-	9,4	2,49	0,50

Ao analisar a figura 33 percebe-se, novamente, a relação observada e já discutida anteriormente nos resultados sobre percolação (seção 4.2.6.2), onde a retenção do radiotraçador no sedimento se correlaciona com a velocidade de remoção do radiotraçador da coluna d'água, pois, a maior retenção do iodato-131 nos 3 primeiros centímetros ocorreu nos sedimentos com menor tempo de meia-vida, ou seja, nos sedimentos sem remoção da matéria orgânica. Em seguida, temos uma maior retenção, apesar de pequena

diferença, nos sedimentos tratados com NaOH 1molL do que nos calcinados, pois, mostraram possuir maior capacidade de remoção do iodato-131.

Figura 33 - Perfis de radioatividade de iodato-131 em função da profundidade nos testemunhos empacotados para verificar os efeitos biológico e da matéria orgânica sobre geoquímica do iodo na interface água-sedimento.

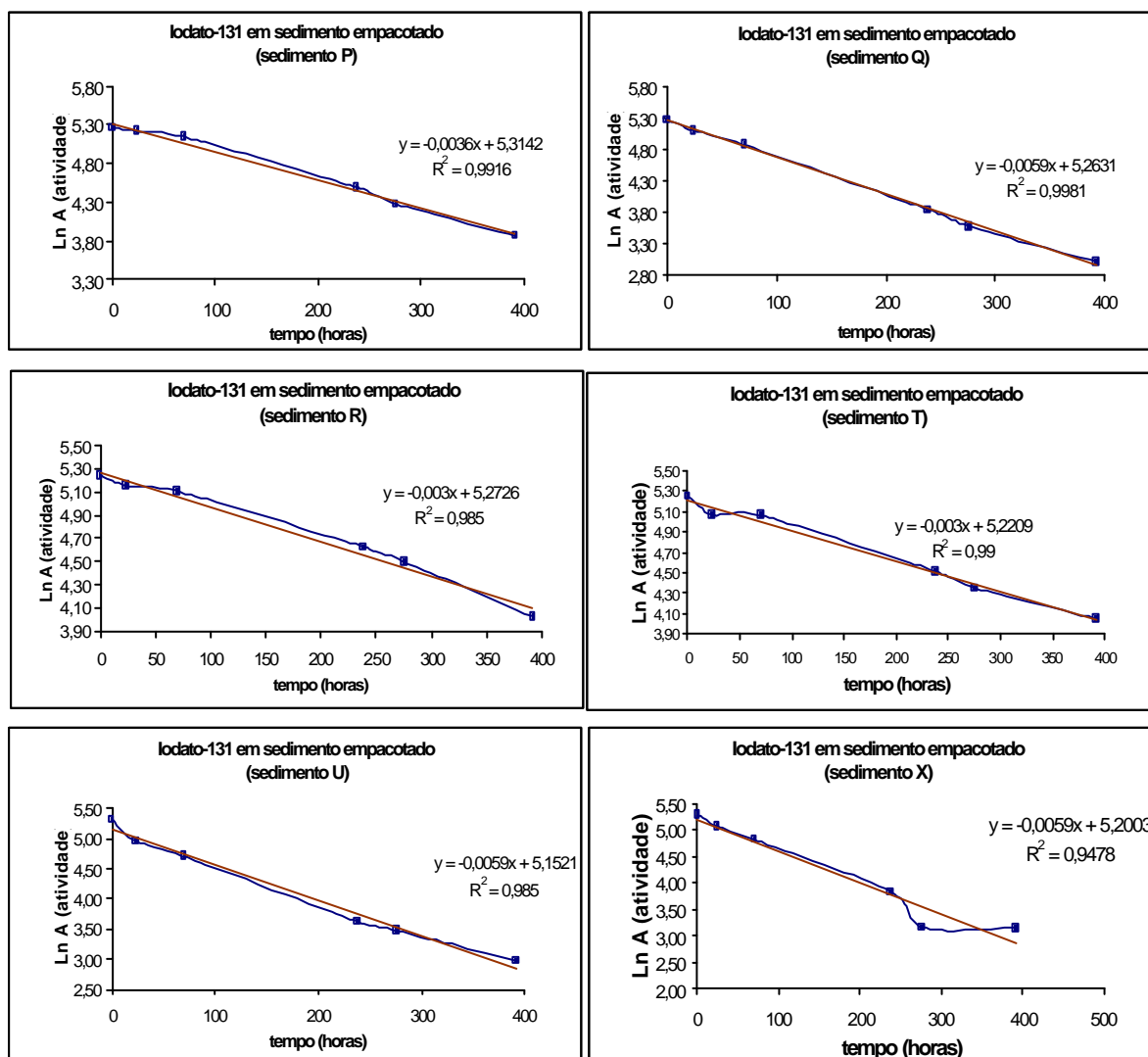


Os perfis do radiotraçador obtidos nestes sedimentos mostram que a matéria orgânica no sedimento contribui com o enriquecimento do iodato nas camadas superficiais dos sedimentos, já que retiveram grande parte da radioatividade na camada superficial, enquanto, nos outros sedimentos sem matéria orgânica observou-se maior penetração do radiotraçador, apesar desta diferença não ser grande (em torno de 20%). Com isso, demonstra-se que a matéria orgânica e os microorganismos não são determinantes, comparados à fase inorgânica, nos processos de remoção e retenção do iodato na interface água-sedimento.

4.2.7.3 Verificação da ordem da cinética de remoção do iodato nos sedimentos empacotados

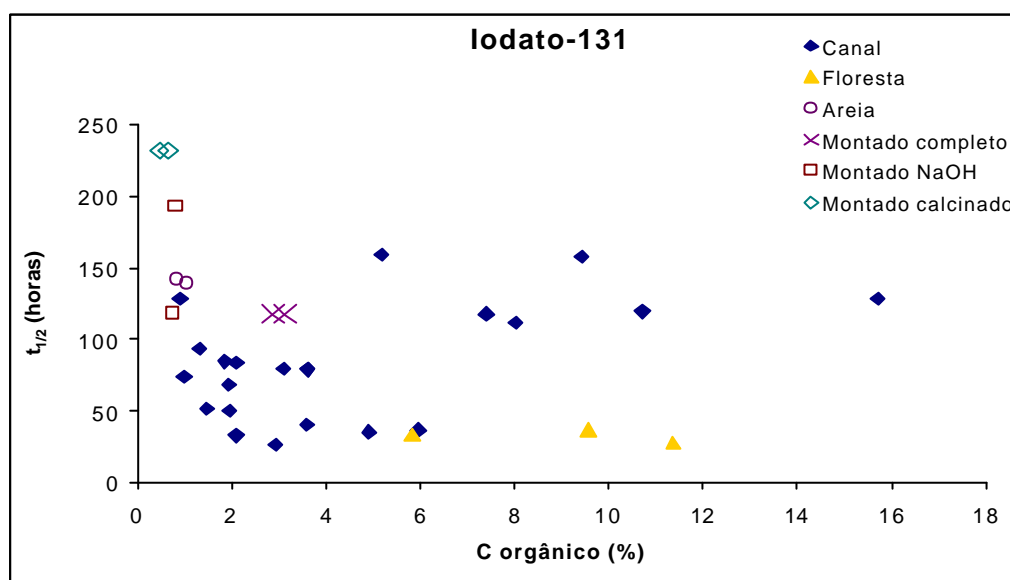
Todos os sedimentos empacotados mostraram “linearidade” nos gráficos obtidos a partir da transformação da atividade do radiotraçador para logaritmo neperiano em função do tempo (Figura 34). Isso demonstra, que o processo cinético de remoção do iodato da coluna d`água nestes sedimentos, também, ocorre através de uma reação de primeira ordem, ou seja, independente da concentração do iodato.

Figura 34 - Atividade de iodato-131, em Bq/mL, na coluna d`água em função de tempo nos experimentos com os sedimentos empacotados: sedimentos P e Q tratados com NaOH 1M; sedimentos R e T calcinados; e os sedimentos U e X sem tratamento.



É importante chamar a atenção para a remoção mais rápida nas primeiras 24 horas observadas nos sedimentos R e T (calcinaados) e no sedimento U (sem tratamento). Isso demonstra que os sedimentos empacotados refletem comportamentos observados em sedimentos coletados diretamente do campo e pouco perturbados. Isso mostra a viabilidade do uso destes sedimentos empacotados em estudos de processos biogeoquímicos na interface água-sedimento utilizando radiotraçadores, permitindo assim, a elaboração de experimentos que permitam um melhor entendimento destes processos.

Figura 35 - Influência da matéria orgânica sobre o tempo de meia-vida obtido em incubações com iodato-131 com fluxo de ar.



Pode-se perceber na figura 35 que os dois sedimentos empacotados sem nenhum tratamento e um dos sedimentos tratados com NaOH tiveram $t_{1/2}$ similares aqueles obtidos em sedimentos do canal com maiores teores de matéria orgânica.

Os sedimentos calcinaados diminuíram bastante sua capacidade de remoção do iodato após sofrer o tratamento térmico. Essa diminuição da capacidade de adsorção dos minerais pela temperatura tem sido relatada por Yu et al. (1996).

Os resultados obtidos nesta parte do estudo indicaram que a remoção do iodato da coluna d'água e sua posterior incorporação (e mobilidade) no sedimento não ocorre em função da presença da matéria orgânica no sedimento, e sim, da fase mineral do sedimento. Entretanto, a presença da matéria orgânica demonstrou favorecer, de algum modo, a remoção e incorporação do iodato.

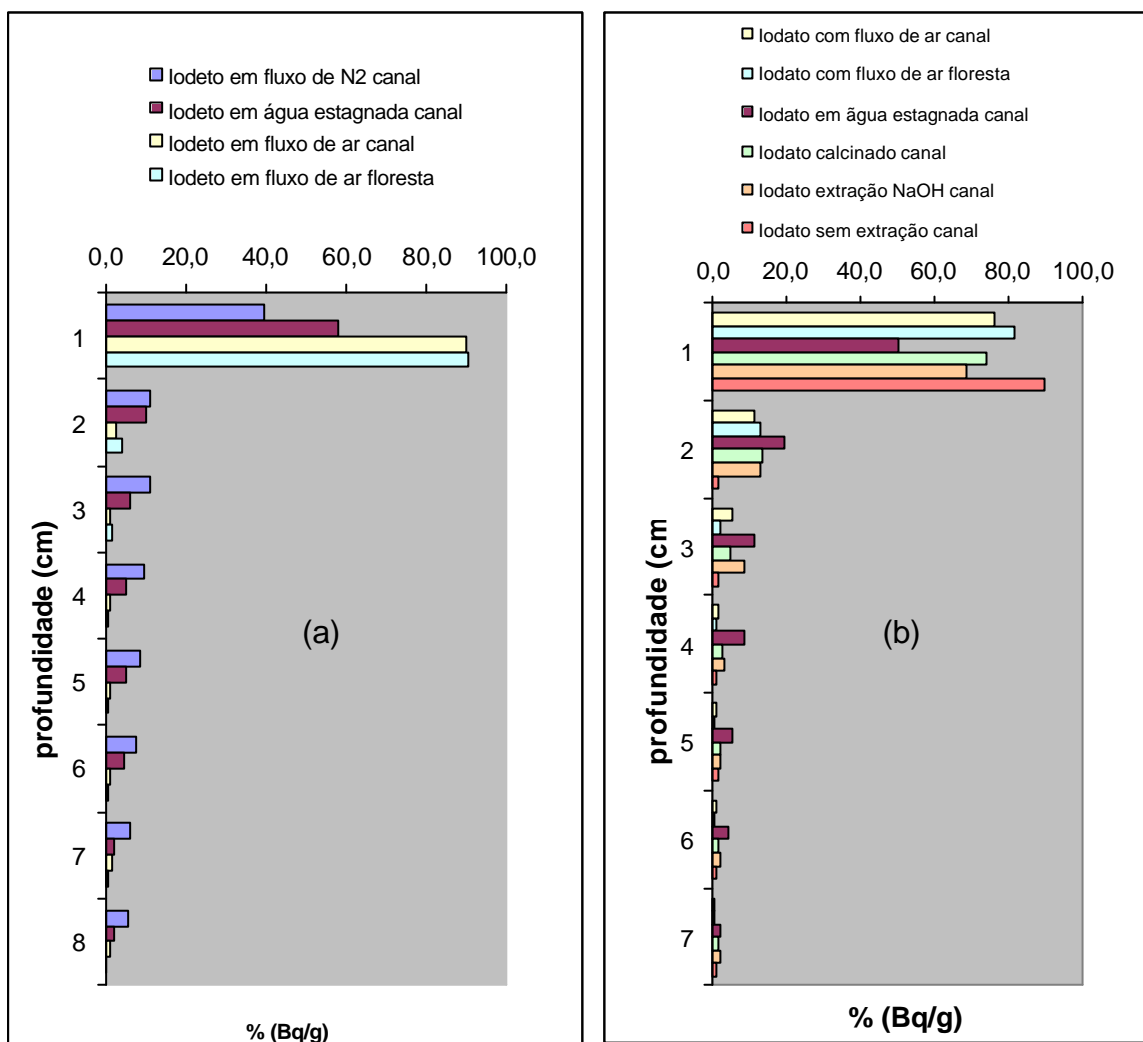
Dai et al. (2004) encontraram que 50% da remoção de iodato observado em solos chineses ocorreu a partir de processos de adsorção relacionadas a presença de óxido de ferro. Os outros 50% observados foram atribuídos a outros processos que não foram identificados, podendo indicar a participação da matéria orgânica. Entretanto, estes autores encontraram que a presença da matéria orgânica diminui a capacidade de adsorção do iodato.

A figura 36 ilustra um resumo geral do comportamento da incorporação das espécies de iodo nos sedimentos observado nos diferentes experimentos realizados. Nestes gráficos, pode-se notar que as condições de Eh na coluna d'água têm um papel predominante na mobilidade tanto do iodeto quanto do iodato dentro do sedimento, já que nas condições de Eh obtidas com a coluna d' água estagnada, ambas as espécies ficam menos retidas na camada superficial, ou seja, penetram mais.

No gráfico 36b percebe-se que os sedimentos empacotados mostraram comportamento similar com aqueles sem serem empacotados, pois também, retiveram grande parte do radiotraçador na camada superficial. Entretanto, nota-se que aqueles que sofreram tratamento para a remoção da matéria orgânica retiveram menos o iodato, indicando assim, que a matéria orgânica possui uma atuação na incorporação de iodato no sedimento que não foi possível ser esclarecido neste trabalho.

Por fim, observa-se que as condições óxidas favorecem o enriquecimento das espécies de iodo no sedimento, porém, nestas condições observou-se que o radiotraçador atingiu até o final dos testemunhos, com exceção dos testemunhos coletados na floresta que mostraram possuir maior capacidade de reter estas espécies.

Figura 36 - Perfis de radioatividade de iodeto-131(a) e iodato-131(b) em função da profundidade nos diversos testemunhos estudados.



5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram o potencial da utilização de radiotraçadores para ajudar a compreender o comportamento geoquímico do iodo na coluna d'água e na interface água-sedimento em um ambiente de manguezal, principalmente, por permitir, de maneira direta ou indireta, a individualização dos processos envolvidos na geoquímica deste elemento e a eliminação das diferentes fontes destas espécies que dificultam acompanhar a formação de uma espécie a partir da outra.

Os resultados mostraram haver pequena diferença na especiação do iodo na coluna d'água após 61 dias de incubação entre amostras filtradas e não filtradas. A conversão de iodato a iodeto durante 61 dias de incubação foi de $44,6 \pm 9,7\%$ em águas não filtradas e não filtradas.

A pequena quantidade de iodato retida no filtro (2% nas amostras não filtradas e 0,5% nas amostras filtradas) sugere que a incorporação de iodo durante a redução do iodato é pequena.

A oxidação do iodeto durante as incubações não mostrou diferença significativa entre as amostras não filtradas e as amostras filtradas (formação de $17,9 \pm 0,64\%$). Apesar disso, foi observada maior retenção do radiotraçador no material particulado nas incubações com iodeto (7% do iodeto nas amostras não filtradas). Isso indica maior associação do iodeto ao material particulado.

O estudo cinético da remoção de iodeto e iodato da coluna d'água pelo sedimento mostrou que a remoção do iodo ocorreu, predominantemente, através de uma cinética de

primeira ordem tanto em condições óxicas quanto em condições anóxicas na interface água-sedimento (remoção das espécies de iodo foi mais rápida em condições óxicas).

Essa remoção não mostrou ser influenciada pelo teor de matéria orgânica presente na camada superficial do sedimento. Pelo contrário, houve uma aparente diminuição da velocidade de remoção do iodo com o aumento da matéria orgânica.

A remoção tanto do iodeto quanto do iodato ocorreu de modo mais rápido nas incubações com sedimentos da floresta, sendo que o iodeto foi removido um pouco mais rápido do que o iodato. Essa maior remoção pode estar associada a granulometria mais fina destes sedimentos ou a maior quantidade de minerais de enxofre e de óxi-hidróxidos de ferro e manganês presentes nestes sedimentos.

Após a remoção das espécies de iodo presentes na coluna d'água, essas espécies ficaram retidas, em grande parte, no primeiro centímetro do sedimento. De modo similar a remoção, as condições redox na interface água-sedimento mostrou influenciar a retenção e mobilidade do iodo dentro do sedimento. Em condições anóxicas tanto o iodeto quanto o iodato foram retidos em menor intensidade na primeira camada do sedimento. Em condições óxicas observou-se maior retenção das espécies e menor mobilidade dessas espécies.

As condições redox também tiveram influência na liberação do iodo retido no sedimento. Em condições anóxicas, observou-se até nove vezes mais liberação de iodo. Em condições anóxicas, houve o retorno de até 27% do iodo retido no sedimento para a coluna d'água, enquanto, em condições óxicas, este retorno chegou apenas a 3%. Isso demonstra que o sedimento, em condições anóxicas, pode agir como fonte significativa deste elemento para a coluna d'água, enquanto as condições óxicas favorecem a sua retenção no sedimento.

Os diversos resultados têm indicado que os fatores responsáveis pela remoção, retenção e mobilidade das espécies de iodo são dependentes do Eh. Isso sugere a participação de óxi-hidróxidos de ferro e manganês no enriquecimento de iodo nestes sedimentos.

O papel da matéria orgânica e dos microorganismos não mostrou ser determinante na remoção e incorporação do iodato, já que não mostraram diferença significativa nestes processos entre sedimentos com matéria orgânica e com a matéria orgânica removida.

Por fim, os testemunhos empacotados com material da área de estudo mostraram resultados comparáveis àqueles obtidos em testemunhos intactos retirados da área de estudo. Os $t_{1/2}$ obtidos com testemunhos empacotados foram um pouco maior do que a maioria daqueles testemunhos coletados. Porém, os testemunhos empacotados reproduziram até mesmo a inflexão da reta de $\ln A \times \text{tempo}$ nestes testemunhos, o que indica que experimentos utilizando testemunhos empacotados têm potencial em estudos com radiotraçadores na extrapolação de resultados obtidos em experimentos utilizando testemunhos intactos. Sendo assim, a utilização destes testemunhos empacotados pode ajudar a estudar os fatores envolvidos na geoquímica de elementos na interface água-sedimento.

6 REFERÊNCIAS

ABDEL-MOATI, M. A. R. Iodine Speciation in the Nile River Estuary. Marine Chemistry, v. 65, p. 211-225, 1999.

ALLAN, B. J.; MCFIGGANS, G.; PLANE, J. M. C. Observations of Iodine Monoxide in the Remote Marine Boundary. Journal of Geophysical Research, v. 105, n. D11, p. 14363-14369, 2000.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19. ed. Washington, D.C., Ca 1000p. Part 8010E Preparing Organisms for Toxicity Tests, 1995, p. 8-11.

ANSCHUTZ, P.; SUNDBY, B.; LEFRANÇOIS, L.; LUTHER III, G. W.; MUCCI, A. Interactions Between Metal Oxides and Species of Nitrogen and Iodine in Bioturbated Marine Sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 64, n. 16, p. 2751-2763, 2000.

ARNIKAR, H. J.; TRIPATHI, R. The Isotope Exchange Reaction between Iodide and Iodate Ions Studied by Chromatography. Journal of Chromatography, v. 7, p. 362-365, 1962.

ASHWORTH, D. J.; SHAW, G. BUTLER, A. P.; CICIANI, L. Soil Transport and Plant Uptake of Radio-Iodine from Near-Surface Groundwater. Journal of Environmental Radioactivity, v. 70, p. 99-114, 2003.

BECK, N. G.; BRULAND, K. W. Diel Biogeochemical Cycling in the a Hyperventilating Shallow Estuarine Environment. Estuaries, v. 23, n. 2, p. 177-187, 2000.

BIRD, G. A.; MOTYCKA, M.; ROSENRETER, J.; SCHWARTZ, W. J.; VILKS, P. Behaviour of ¹²⁵I Added to Limnocorrals in two Canadian Shield Lakes of Differing Trophic States. The Science of the Total Environment, v. 166, p. 161-177, 1995.

BIRD, G. A.; SCHWARTZ, W. J. Distribution Coefficients, K_{ds} , for Iodide in Canadian Shield Lake Sediments Under Oxidic and Anoxic Conditions. Journal of Environmental Radioactivity, v. 35, n. 3, p. 261-279, 1996.

BIRD, G. A.; SCHWARTZ, W. J.; ROSENRETER, J. Evolution of ^{131}I from Freshwater and its Partitioning in Simple Aquatic Microcosms. The Science of the Total Environment, v. 164, p. 151-159, 1995.

BOSTOCK, A. C.; SHAW, G.; BELL, J. N. B. The Volatilization and Sorption of ^{129}I in Coniferous Forest, Grassland and Frozen Soils. Journal of Environmental Radioactivity, v. 70, p. 29-42, 2003.

BOWEN, H. J. M. Environmental Chemistry of the Elements. London: Academic Press, 1979.

BRANDÃO, A. C. M.; REBELLO, A. L.; WAGENER, K. Model Experiments on the Diurnal Cycling of Iodine in Seawater. Marine Chemistry, v. 46, p. 25-31, 1994.

CAMPOS, M. L. A. M. New approach to Evaluating Dissolved Iodine Speciation in Natural Waters Using Cathodic Stripping Voltametry and a Storage Study for Preserving Iodine Species. Marine Chemistry, v. 57, p. 107-117, 1997.

CAMPOS, M. L. A. M.; SANDERS, R.; JICKELS, T. The Dissolved Iodate and Iodide Distribution in the South Atlantic from the Weddell Sea Brazil. Marine Chemistry, v. 65, p. 167-175, 1999.

CAMPOS, M. L. A. M.; FARRENKOPF, A. M.; JICKELS, T. D.; LUTHER III, G. W. A Comparison of Dissolved Iodine Cycling at the Bermuda Atlantic Time-Series Station and Hawaii Ocean Time-Series Station. Deep-Sea Research II, v. 43, n. 2-3, p. 455-466, 1996.

CANFIELD, D. E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J. W. The Anaerobic Degradation of Organic Matter in Danish Coastal Sediments: Iron Reduction, Manganese Reduction, and Sulfate Reduction. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 57, p. 3867-3883, 1993.

CARPENTER, P.D.; BUTLER, E.C.V.; HIGGENS, H.W.; MACKAY, D.J.; NICHOLS, P.D. Chemistry of Trace Elements, Humic Substances and Sedimentary Organic Matter in Macquarie Harbour, Tasmania. Aust. Journal of Marine and Freshwater Research, v. 42, p.625-654, 1991.

CHULTEM, D.; GANZORIG, D.; GUN-AAJAV, T. Determination of Iodine in Biological Samples by Resonance Neutron Activation. Journal of Radioanalytical Chemistry, v. 50, n. 1-2, p. 195-204, 1979.

COOK, P. L. M.; CARPENTER, P. D.; BUTLER, E. C. V. Speciation of Dissolved Iodine in the Waters of a Humic-Rich Estuary. Marine Chemistry, v. 69, p. 179-192, 2000.

COUTURE, R. A.; SEITZ, M. G. Sorption of Anions of Iodine by Iron Oxides and Kaolinite. Nuclear and Chemical Waste Management, v. 4, p. 301-306, 1983.

CVORIC, H. Chemical Forms of Iodine in Carrier Free Preparations of NaI¹²³. Journal of Chromatography, v. 44, p. 349-361, 1969.

DAÍ, J.; ZHANG, M.; ZHU, Y. Adsorption and Desorption of Iodine by various Chinese Soils I. Iodate. Environment International, v. 30, p. 525-530, 2004.

DEAN, G.A. The Iodine Content of Some New Zealand Drinking Waters with a Note on the Contribution from Sea Spray to the Iodine in Rain. Journal of Science, v. 6, p. 208-214, 1963.

DISSANAYAKE, C. B.; CHANDRAJITH, R. Medical Geochemistry of Tropical Environments. Earth-Science Reviews, v. 47, p. 219-258, 1999.

DISSANAYAKE, C.B.; CHANDRAJITH, R.L.R. Iodine in the Environment and Endemic Goitre in Sri Lanka. Environmental Geochemistry and Health, v. 113, p. 213-221, 1996.

EDWARDS, A.; TRUESDALE, V.W. Regeneration of Inorganic Iodine Species in Loch Etive, a Natural Leaky Incubator. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 45, p.357-366, 1997.

ELDERFIELD, H.; TRUESDALE, V. W. On the Biophilic Nature of Iodine Seawater. Earth and Planetary Science Letters, v. 50, p. 105-114, 1980.

FARRENKOPF, A. M.; DOLLHOPF, M. E.; CHADHAIN, S. N.; LUTHER III, G. W.; NEALSON, K. H. Reduction of Iodate in seawater During Arabian Sea Shipboard Incubations and in Laboratory Culture of the Marine Bacterium *Shewanella Putrefaciens* Strain MR-4. Marine Chemistry, v. 57, p. 347-354, 1997.

FARRENKOPF, A. M.; LUTHER III, G. W.; TRUESDALE, V. W.; VAN DER WEIJDEN, C. H. Sub-Surface Iodine Maxima: Evidence for Biologically Catalyzed Redox Cycling in Arabian Sea OMZ During the SW Intermonsoon. Deep-Sea Research II, v. 44, n. 6-7, p. 1391-1409, 1997.

FARRENKOPF, A. M.; LUTHER III, G. W. Iodine Chemistry Reflects Productivity and Denitrification in the Arabian Sea: Evidence for Flux of Dissolved Species from Sediments of Western India into the OMZ. Deep-Sea Research II. (in press)

FEHN, U.; SNYDER, G. T.; VAREKAMP, J. C. Detection of Recycled marine Sediment Components in Crater Lake Fluids Using ¹²⁹I. Journal Volcanology and Geothermal Research, v. 2434, p. 1-10, 2002.

FRANCOIS, R. The Influence of Humic Substances on the Geochemistry of Iodine in Nearshore and Hemipelagic Marine Sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p. 2417-2427, 1987.

FUKUI, M. FUJIKAWA, Y.; SATTA, N. Factors Affecting Interaction of radioiodide and Iodate Species with Soil. Journal of Environmental Radioactivity, v. 31, n. 2, p. 199-216, 1996.

FUHRMANN, M.; BAJT, S.; SCHOONEN, M. A. A. Sorption of Iodine on Minerals Investigated by X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and ^{125}I Tracer Sorption Experiments. Applied Geochemistry, v. 13, p. 127-141, 1998.

HALL, P. O. P.; ANDERSON, L. G.; VAN DER LOEFF, M. M. R.; SUNDBY, B.; WESTERLUND, S. F. G. Oxygen Uptake Kinetics in the Benthic Layer. Limnology Oceanography, v. 34, n. 4, p. 734-746, 1989.

HARVEY, G. R. A Study of the Chemistry of Iodine and Bromide in Marine Sediments. Marine Chemistry, v. 8, p. 327-332, 1980.

HOU, X.; DAHLGAARD, H.; NIELSEN, S. P. Chemical Speciation Analysis of ^{129}I in Seawater and a Preliminary Investigation to Use it as a Tracer for Geochemical Cycle Study of Stable Iodine. Marine Chemistry, v. 74, p. 145-155, 2001.

HOU, X.; DAHLGAARD, H.; RIETZ, B.; JACOBSEN, U.; NIELSEN, S. P.; AARKROG, A. Determination of Chemical Species of Iodine in Seawater by Radiochemical Neutron Activation Analysis Combined with Ion-Exchange Preseparation. Analytical Chemistry, v. 71, p. 2745-2750, 1999.

ITOH, N.; TSUJITA, M. ANDO, T.; HISATOMI, G.; HIGASHI, T. Formation and Emission of Monohalomethanes from Marine Algae. Phytochemistry, v. 45, n. 1, p. 67-73, 1997.

JIA-ZHONG, Z.; WHITFIELD, M. Kinetics of Inorganic Redox Reactions in Seawater. Marine Chemistry, v. 19, p. 121-137, 1986.

JICKELLS, T. D. Iodine Cycling in the Sargasso Sea and the Bermuda Inshore Waters. Marine Chemistry, v. 24, p. 61-82, 1988.

KAPLAN, D. I.; SERNE, R. J.; PARKER, K. E.; KUTNYAKOV, I. V. Iodide Sorption to Subsurface Sediments and Illitic Minerals. Environment Science Technology, v. 34, p. 399-405, 2000.

KENNEDY, H. A.; ELDERFIELD, H. Iodine Diagenesis In Non-pelagic Deep-sea Sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p. 2505-2514, 1987.

KIROWA-EISNER, E.; ROSENBLUM, M.; SCHWARZ, M.; GILEADI, E. Temperature Dependence of the Transfer Coefficient. The Reduction of Iodate in Alkaline Media. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 410, p. 189-197, 1996.

KONOVALOV, G.S. Removal of Microelements by the Main Rivers of the U.S.S.R. Academic Science of U.S.S.R., v. 129, p. 912, 1959.

KORZH, V. D. Ocean as a Source of Atmospheric Iodine. Atmospheric Environmental, v. 18, n. 12, p. 2707-2710, 1984.

LOVELOCK, J.E. Halogenated Hydrocarbons in and over the Atlantic. Nature, v. 241, p.194-196, 1973.

LOVELOCK, J.E. Natural Halocarbons in the Air and in the Sea. Nature, v. 256, p.193-194, 1975.

LUTHER III, G. W.; COLE, H. Iodine Speciation in Chesapeake Bay Waters. Marine Chemistry, v. 24, p. 315-325, 1988.

LUTHER III, G. W.; BRENDEL, P. J.; LEWIS, B. L. Simultaneous Measurement of O₂, Mn, Fe, I and S(-II) in Marine Pore Waters with a Solid-State Voltammetric Microeletrodo. Limnology Oceanography, v. 43, n. 2, p. 325-333, 1998.

LUTHER, III, G. W.; SWARTZ, C. B.; ULLMAN, W. J. Direct Determination of Iodide in Seawater by Cathodic Stripping Square Wave Voltammetry. Analytical Chemistry, n. 60, p. 1721-1724, 1988.

MACKIN, J. E.; ALLER, R. C.; ULLMAN, W. J. The Effects of Iron Reduction and Nonsteady-state Diagenesis on Iodine, Ammonium, and Boron Distributions in Sediments from the Amazon Continental Shelf. Continental Shelf Research, v. 8. N. 4, p. 363-386, 1988.

MALCOLM, S. J.; PRICE, N. B. The Behaviour of Iodine and Bromide in Estuarines Surface Sediments. Marine Chemistry, v. 15, p. 263-271, 1984.

MARCHETTI, A. A.; ROSE, L.; STRAUME, T. A Simple and Reliable Method to Extract and Measure Iodine in Soils. Analytica Chimica Acta, v. 296, p. 243-247, 1994.

MCFIGGANS, G.; PLANE, J. M. C.; ALLAN, B. J.; CARPENTER, L. J. A Modelling Study of Iodine Chemistry in the Marine Boundary Layer. Journal of Geophysical Research, v. 105, n. D11, p. 14371-14385, 2000.

MCTAGGART, A. R.; BUTLER, E. C. V.; HADDAD, P. R.; MIDDLETON, J. H. Iodide and Iodate Concentrations in Eastern Australian Subtropical Waters, with Iodide by Ion Chromatography. Marine Chemistry, v. 47, p. 159-172, 1994.

MIKY, Y.; TSUNOGAI, S. Evaporation of Iodine from the Ocean. Journal of Geophysical Research, v. 68, n. 13, p. 3989-3993, 1963.

MOYERS, J.L.; DUCE, R.A. Gaseous and Particulate Iodine in the Marine Atmosphere. Journal of Geophysical Research, v. 77, p. 5229-5238, 1972.

MURAMATSU, Y.; YOSHIDA, S.; FEHN, U.; AMACHI, S.; OHMONO, Y. Studies with Natural and Anthropogenic Iodine isotopes: Iodine Distribution and Cycling in the Global Environment. Journal of Environmental Radioactivity. (in press)

MURAMATSU, Y.; FEHN, U.; YOSHIDA, S. Recycling of Iodine in Fore-Arc Areas: Evidence from the Iodine Brines in Chiba, Japan. Earth and Planetary Science Letters, v. 192, p. 583-593, 2001.

MURAMATSU, Y.; WEDEPOHL, K. H. The Distribution of Iodine in the Earth' Crust. Chemical Geology, v. 147, p. 201-216, 1998.

MUSIC, S.; SIPALO-ZULJEVIC, J. Radiochemical Study of the Sorption of Iodate on Indium(III) Hydroxide Precipitate. Radiochimica Acta, v. 27, p. 61-62, 1980.

MUSIC, S.; SIPALO-ZULJEVIC, J.; WOLF, R. H. H. Radiochemical Study of the Sorption of Iodate Ions on Iron/III/Hydroxide Precipitate. Radiochemical Radioanalytical Letters, v. 45, n. 3, p. 235-240, 1980.

PALÁGYI, S.; ZADUBAN, M.; BRUTOVSKY, M. Preparation and Behavior of some Chemical Forms of Radio-iodine in Aqueous Solution, I. Preparation of Carrier-free Radioiodate. Radiochemical Radioanalytical Letters. V. 8, n. 2, p. 79-88, 1971.

OKTAY, S. D.; SANTSCI, P. H.; MORAN, J. E.; SHARMA, P. The ¹²⁹Iodine Bomb Pulse Recorded in Mississippi River Delta Sediments: Results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb, and C. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 64, n. 6, p. 989-996, 2000.

PETERSEN, K.; KRISTENSEN, E.; BJERREGAARD, P. Influence of Bioturbating Animals on Flux of Cadmium into Estuarine Sediment. Marine Environmental Research, v. 45, n. 4/5, p. 403-415, 1998.

PEDERSON, T. F.; PRICE, N. B. The Geochemistry of Iodine and Bromide in Sediments of the Panama Basin. Journal of Marine Research, v. 38, n. 3, p. 397-411, 1980.

PRICE, N. B.; CALVERT, S. F. The Contrasting Geochemical Behaviour of Iodine and Bromine in Recent Sediments from the Namibian Shelf. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 41, p. 1769-1775, 1977.

REBELLO, A. L.; HERMS, F. W.; WAGNER, K. The Cycling of Iodine as Iodate and Iodide in a Tropical Estuarine System. Marine Chemistry, v. 29, p. 77-93, 1990.

RUE, E. L.; SMITH, G. J.; CUTTER, G. A.; BRULAND, K. W. The Response of Trace Element Redox Couples to Suboxic Conditions in the Water Column. Deep-sea research I, v. 44, n.1, p. 113-134, 1997.

SCHROLL, E.; KRACHSBERGER, H. Geochemistry of Impurities in Atmospheric Precipitation in the Vienna Metropolitan Area. Radex Rundsch., v. 334, p.109-115, 1970.

SHEPPARD, S. C.; HAWKINS, J. L. Iodine and Microbial Interactions in an Organic Soil. Journal of Environmental Radioactivity, v. 29, n. 2, p. 91-109, 1995.

SHEPPARD, S. C.; MOTYCKA, M. Is the Akagare Phenomenon Important to Iodine Uptake by Wild Rice (*Zizania aquatica*)?. Journal of Environmental Radioactivity, v. 37, n. 3, p. 339-353, 1997.

SHEPPARD, S. C.; THIBAUT, D. H. Chemical Behaviour of Iodine in Organic and Mineral Soils. Applied Geochemistry, v. 7, p. 265-272, 1992.

SMITH, J. D.; BUTHER, E. C. V. Speciation of Dissolved Iodine in Estuarine Waters. Nature, v. 277, p. 468-469, 1979.

SMITH, J. D.; BUTHER, E. C. V.; AIREY, D.; SANDARS, G. Chemical Properties of a Low-Oxygen Water Column in Port Hacking (Australia): Arsenic, Iodine and Nutrients. Marine Chemistry, v. 28, p. 353-364, 1990.

STIPANICEV, V.; BRANICA, M. Iodine Speciation in the Water Column of the Rogoznica Lake (Eastern Adriatic Coast). The Science of the Total Environment, v. 182, p. 1-9, 1996.

STRICKERT, R.; FRIEDMAN, A.M.; FRIED, S. The Sorption of Technetium and Iodine Radioisotopes by various minerals. Nuclear Technology, v. 49, p. 253-266, 1980.

SUGUWARA, K.; TEREDA, K. Iodine Distribution in the Western Pacific Ocean. The Journal of Earth Sciences Nagoya University, v. 5, n. 2, p. 81-102, 1957.

SUGUWARA, K. Migration of the Elements through Phases of the Hydrosphere and Atmosphere. In: VINAGRADOV, A. P. (Ed.) Chemistry of the Earth's Crust. Acad. Sci. U.S.S.R; [s. n.], 1967, v.2.

TAKAYANAGI, K.; COSSA, D. Behaviour of Dissolved Iodine in the Upper St. Lawrence Estuary. Canadian Journal Earth Sciences, v. 22, p. 644-646, 1985.

TIAN, R. C.; MARTY, J. C.; NICOLAS, E.; CHIAVÉRINI, J. RUIZ-PINO, D.; PIZAY, M. D. Iodine Speciation: a Potential Indicator to Evaluate New Production Versus Regenerated Production. Deep-Sea Research I, v. 43, n. 5, p. 723-738, 1996.

TIAN, R. C.; NICOLAS, E. Iodine Speciation in the Northwestern Mediterranean Sea: Method and Vertical Profile. Marine Chemistry, v. 48, p. 151-156, 1995.

TRUESDALE, V. W.; JONES, K. Steady-State Mixing of Iodine in Shelf Seas off the British Isles. Continental Shelf Research, v. 20, p. 1889-1905, 2000.

TRUESDALE, V. W.; MOORE, R.M. Further Studies on the Chemical Reduction of Molecular Iodine Added to Seawater. Marine Chemistry, v. 40, p. 199-213, 1992.

TRUESDALE, V. W.; SPENCER, C. P. Studies on the Determination of Inorganic Iodine in Seawater. Marine Chemistry, v. 2, p. 33-47, 1974.

TRUESDALE, V. W. 'Reactive and Unreactive' Iodine in Seawater - A Possible Indication of an Organically Bound Iodine Fraction. Marine Chemistry, v. 3, p. 111-119, 1975.

TRUESDALE, V. W. The Fate of Molecular Iodine Added to Seawater. Marine Chemistry, v. 11, p. 87-89, 1982.

TRUESDALE, V. W. Distribution of Dissolved Iodine in The Irish Sea, a Temperate Shelf Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 38, p. 435-446, 1994.

TRUESDALE, V. W. The Distribution of Dissolved Iodine in Hebridean Waters During Mid-Winter. Marine Chemistry, v. 40, n. 3, p. 277-288, 1995.

TRUESDALE, V. W., NAUSCH, G.; BAKER, A. The Distribution of Iodine in the Baltic Sea During Summer. Marine Chemistry, v. 74, p. 87-98, 2001.

TRUESDALE, V. W.; UPSTILL-GODDARD, R. Dissolved Iodate and Total Iodine Along the British East Coast. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 56, p. 261-270, 2003.

TRUESDALE, V. W., DANIELSSEN, D. S.; WAITE, T. J. Summer and Winter Distributions of Dissolved Iodine in the Skagerrak. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 57, p. 701-713, 2003.

TRUESDALE, V. W.; WATTS, S. F.; RENDELL, A. R. On the Possibility of iodide Oxidation in the Near-Surface of the Black Sea and its Implications to Iodine in the General Ocean. Deep-Sea Research I, v 48, p. 2397-2412, 2001.

TRUESDALE, V. W.; BAILEY, G. W. Dissolved Iodate and Total Iodine During an Extreme Hypoxic Event in the Southern Benguela System. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 50, p. 751-760, 2000.

TRUESDALE, V.W. The Chemical Reduction of Molecular Iodine added to Seawater, Modelled as a System of Linked First-order Reactions. Marine Chemistry, v. 42, p. 147-166, 1993.

TRUESDALE, V.W.; CANOSA-MAS, C. E.; LUTHER III, G. W. Disproportionation and reduction of Molecular Iodine Added to Seawater. Marine Chemistry, v. 51, p. 55-60, 1995.

TRUESDALE, V. W.; LUTHER III, G.W.; CANOSA-MAS, C. Molecular Iodine Reduction in Seawater: An Improved Rate Equation Considering Organic Compounds, Marine Chemistry, v. 48, p. 143-150, 1995.

TSUNOGAI, E. Iodine in the Deep Water of the Ocean. Deep-Sea Research, v. 18, p. 913-919, 1971.

TSUNOGAI, S.; SASE, T. Formation of Iodide-Iodine in the Ocean. Deep-Sea Research, v. 16, p. 489-496, 1969.

ULLMAN, W. J.; ALLER, R. C. Nutrient Release Rates from the Sediments of Saginaw Bay, Lake Huron. Hydrobiologia, v. 171, p. 127-140, 1989.

ULLMAN, W. J.; ALLER, R. C. Rates of Iodine Remineralization in Terrigenous Near-Shore Sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 47, p. 1423-1432, 1983.

ULLMAN, W. J.; ALLER, R. C. Dissolved Iodine Flux from Estuarine Sediments and Implications for the Enrichment of Iodine at the Sediment Water Interface. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44, p. 1177-1184, 1980.

ULLMAN, W. J.; LUTHER, G. W.; ALLER, R. C.; MACKIN, J. E. Dissolved Iodine Behavior in Estuaries Along the East Coast of the United States, Marine Chemistry, v. 25, p. 95-106, 1988.

UM, W.; SERNE, R. J.; KRUPKA, K. M. Linearity and Reversibility of Iodide Adsorption on Sediments from Hanford, Washington Under Water Saturated Conditions. Water Research, v. 38, p. 2009-2016, 2004.

VOUGHT, R. L.; BROWN, F. A.; LONDON, W. T. Iodine in the Environment. Arch. Environmental. Health, v. 20, p. 516, 1970.

WAITE, T. J.; TRUESDALE, V. W. Iodate Reduction by *Isochrysis galbana* is Relatively Insensitive to de-activation of Nitrate Reductase Activity – are Phytoplankton Really Responsible for Iodate Reduction in Seawater? Marine Chemistry, v. 81, p. 137-148, 2003.

WARWICK, P.; ZHAO, R.; HIGGO, J. J. W.; SMITH, B.; WILLIAMS, G. M. The Mobility and Stability of Iodine-Humic and Iodine-Fulvic Complexes Through Sand. The Science of the Total Environment, v. 130/131, p. 459-465, 1993.

WONG, G. T. F.; BREWER, P. G. The Determination and Distribution of Iodate in South Atlantic Water's. Journal of Marine Research, v. 32, n. 1, p. 25-36, 1974.

WONG, G. T. F.; BREWER, P. G. The Determination of Iodide in Sea Water by Neutron Activation Analysis. Analytica Chimica Acta, v. 81, p. 81-90, 1976.

WONG, G. T. F.; BREWER, P. G. The Marine Chemistry of Iodine in Anoxic Basins. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 41, p. 151-159, 1977.

WONG, G. T. F.; CHENG, X.H. Dissolved Organic Iodine in Marine Waters: Determination, Occurrence and Analytical Implications. Marine Chemistry, v. 59, p. 271-281, 1998.

WONG, G. T. F. The Distribution of Iodine in the Upper Layers of the Equatorial Atlantic. Deep-Sea Research, v. 24, p. 115-125, 1977.

WONG, G. T. F. The Oxidation State Diagram - A Potential Tool for Studying Redox Chemistry in seawater. Marine Chemistry, v. 9, p. 1-12, 1980.

WONG, G. T. F. The Stability of Dissolved Inorganic Species of Iodine in Seawater. Marine Chemistry, v. 9, p. 13-24, 1980.

WONG, G. T. F. The Stability of Molecular Iodine in Seawater. Marine Chemistry, v. 11, p. 91-95, 1982.

WONG, G. T. F. The Marine Geochemistry of Iodine. Reviews in Aquatic Sciences, v. 4, p. 45-73, 1991.

WONG, G. T. F.; CHENG, X. H. Dissolved Iodine in Marine Waters: Determination, Occurrence and Analytical Implications. Marine Chemistry, v. 59, p. 271-281, 1998.

WONG, G. T. F.; TAKAYANAGI, K.; TODD, J. F. Dissolved Iodine in Waters Overlying and in the Orca Basin, Gulf of Mexico. Marine Chemistry, v. 17, p. 177-183, 1985.

WONG, G. T. F.; TAKAYANAGI, K.; TODD, J. F. Dissolved Iodine in Waters overlying and in the Orca Basin, Gulf of Mexico. Marine Chemistry, v. 17, p. 177-183, 1985.

WONG, G.T.F.; CHENG, XIAN-HAO The Formation of iodide in Inshore Waters from the Photochemical Decomposition of Dissolved Organic Iodine. Marine Chemistry, v. 74, p. 53-64, 2001.

WONG, T. F. Dissolved Iodine Across the Gulf Stream Front and in the South Atlantic Bight. Deep-Sea Research I, v. 42, n. 11/12, p. 2005-2023, 1995.

WONG, T. F. Coupling Iodine Speciation to Primary, Regenerated or "New" Production: a Re-Evaluation. Deep-Sea Research I, v. 48, p. 1459-1476, 2001.

WONG, G.T.F.; HUNG, C. C. Speciation of Dissolved Iodine: Integrating Nitrate Uptake over Time in the Oceans. Continental Shelf Research, v. 21, p. 113-128, 2001.

XIANGKE, W.; WENMING, D. JIE, Y.; ZUYI, T. Sorption and Desorption of Radioiodine and Radioselenium on Calcareous Soil and its Solid Components. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 242, n.3, p. 815-820, 1999.

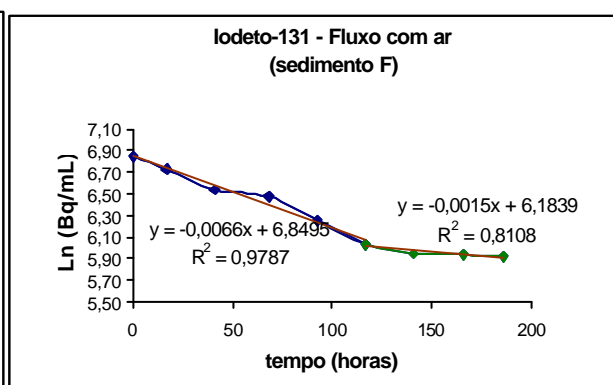
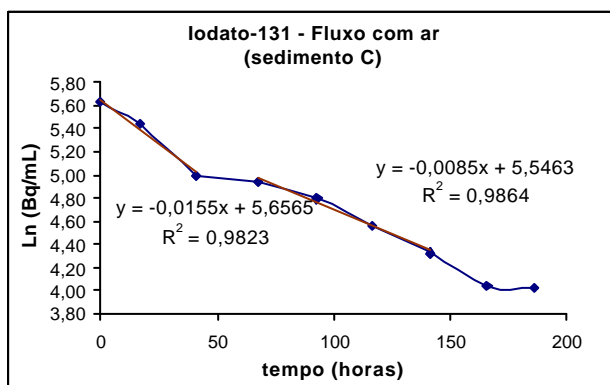
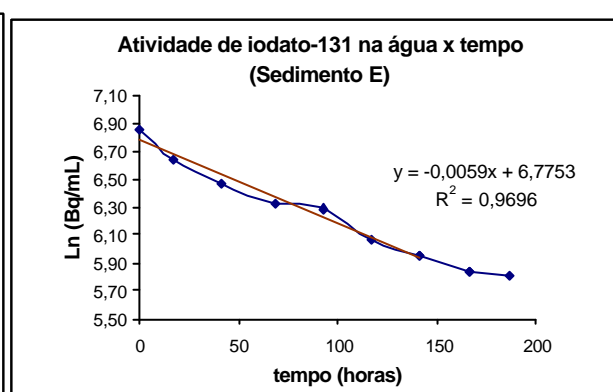
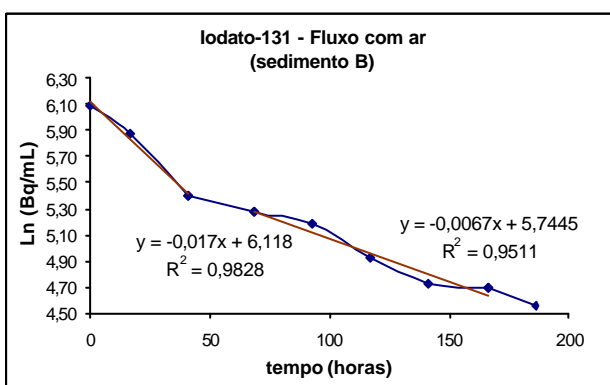
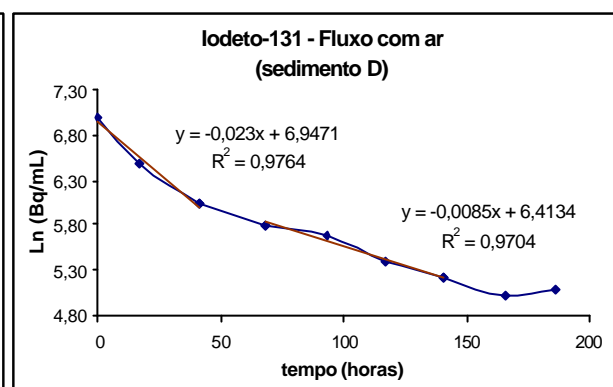
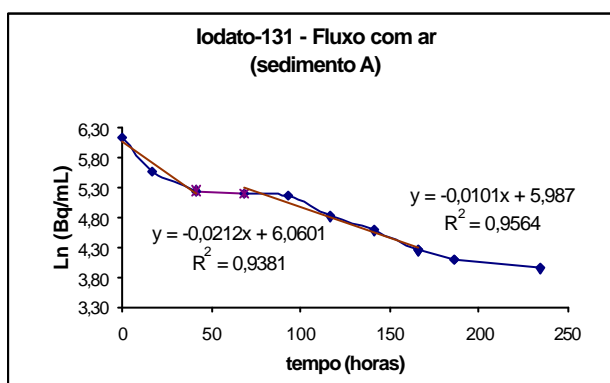
YU, Z. WARNER, J. A.; DAHLGREN, R. A.; CASEY, W. H. Reactivity of Iodide in Volcanic Soils and Noncrystalline Soils Constituents. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, n. 24, p. 4945-4956, 1996.

ZHU, Y. G.; HUANG, Y. Z.; HU, Y.; LIU, Y. X. Iodine Uptake by Spinach (*Spinacia oleracea L.*) Plants Grown in Solution Culture: Effects of Iodine Species and Solution Concentrations. Environment International, v. 29, p. 33-3, 2003.

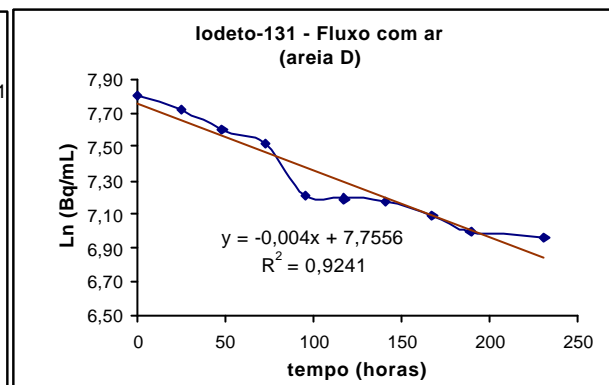
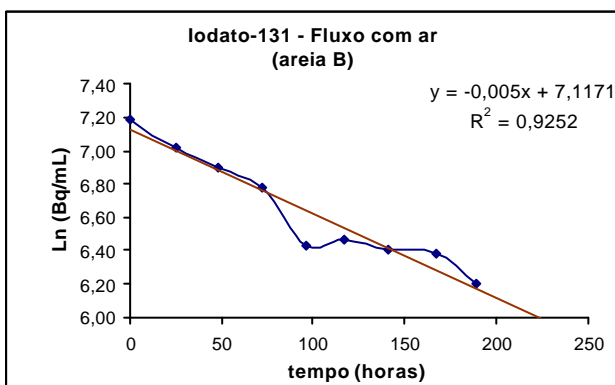
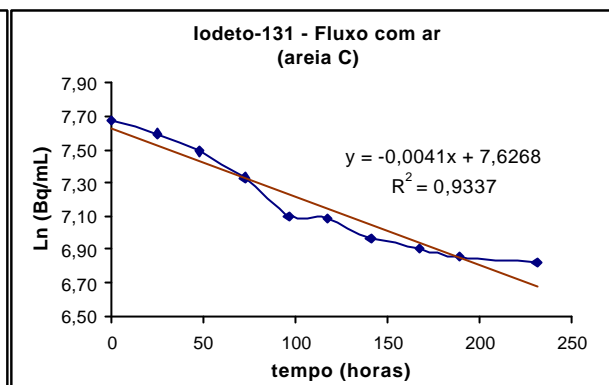
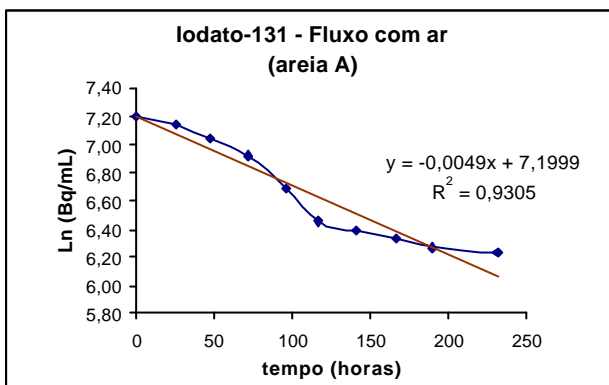
ZYRIN, N. G.; IMADI, T. K. Iodine in oils of the Russian Plain and Crimea. Agrokimiya, v. 100, p. 232-243, 1967.

Apêndice A

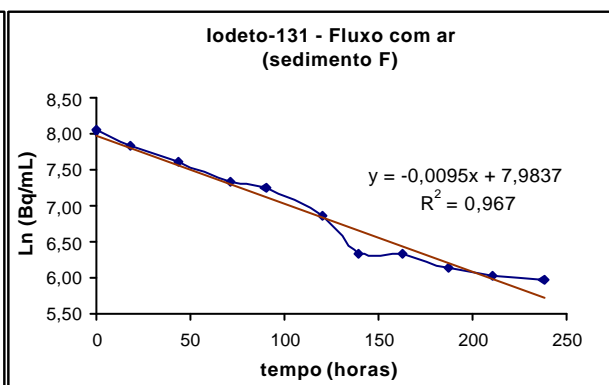
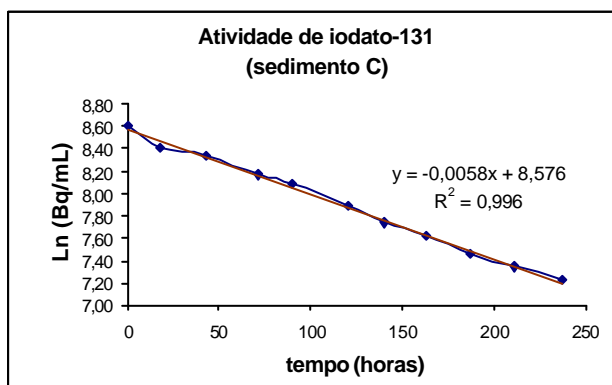
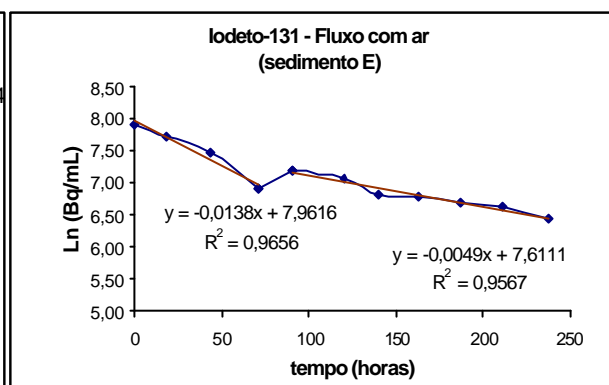
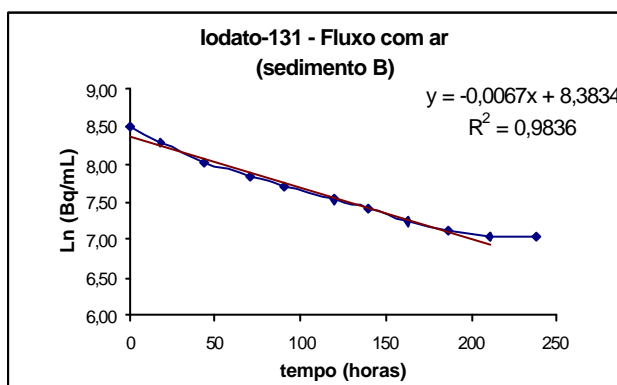
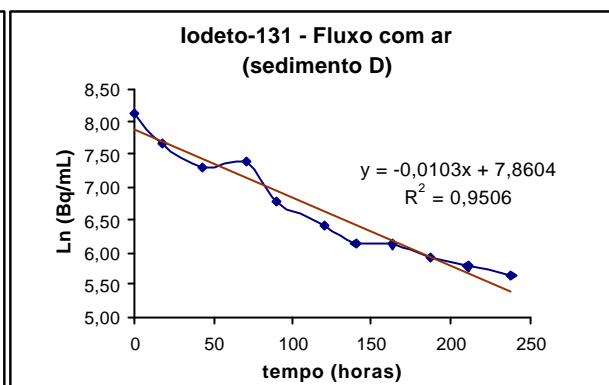
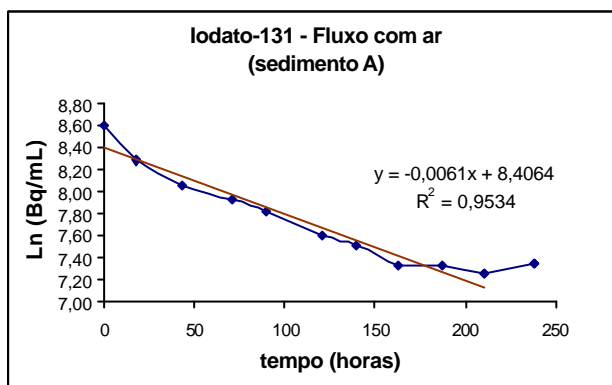
MÊS DE DEZEMBRO DE 2002 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DE CANAL)



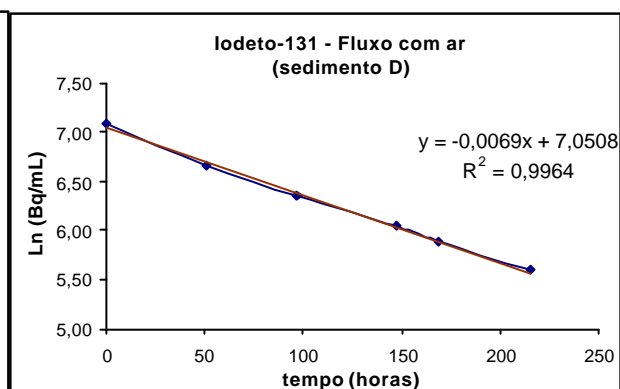
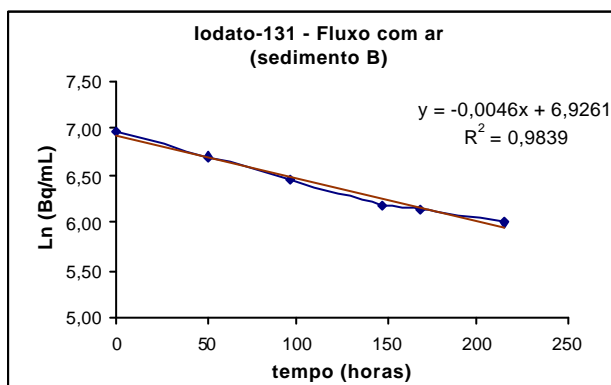
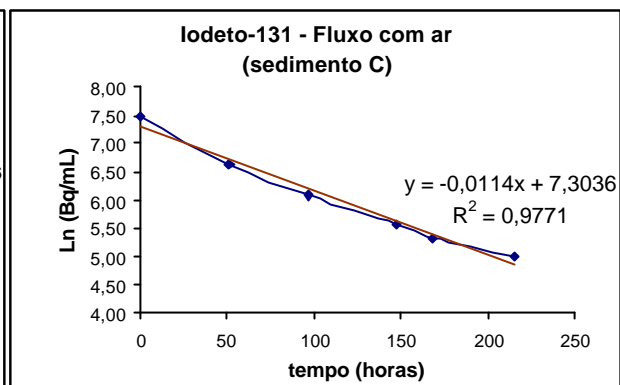
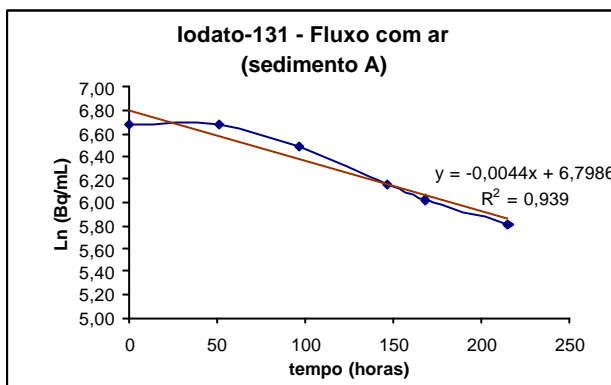
MÊS DE JANEIRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(AREIA DE BOA VIAGEM)



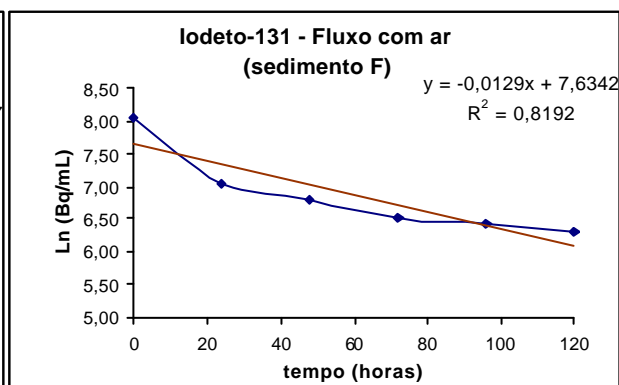
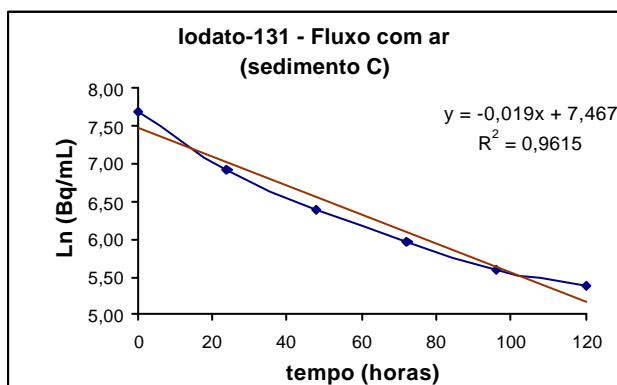
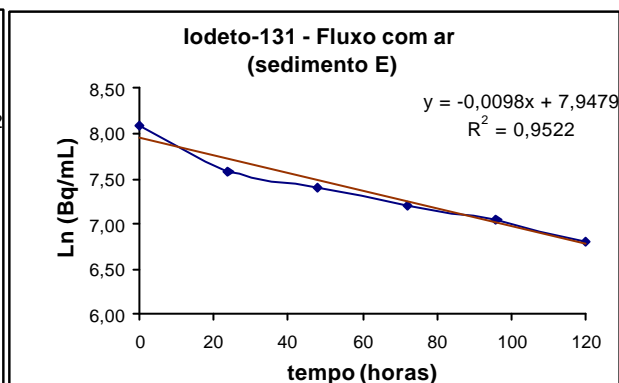
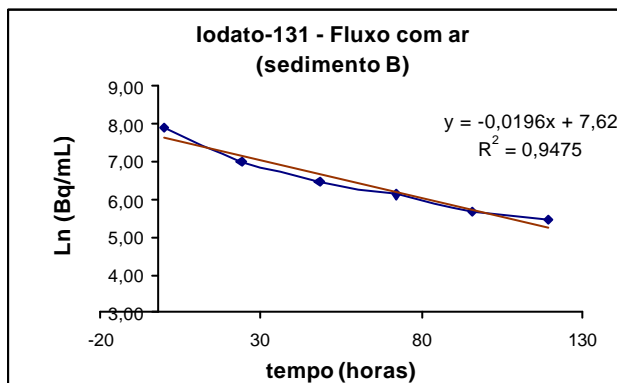
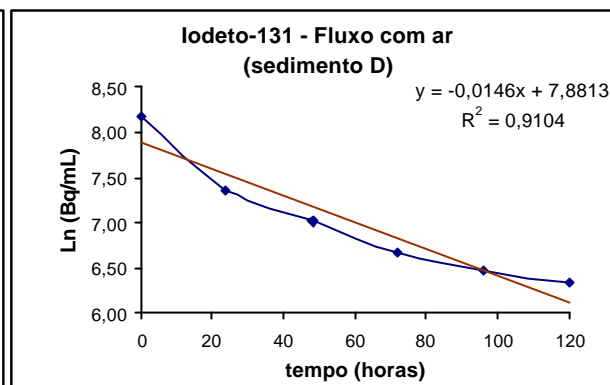
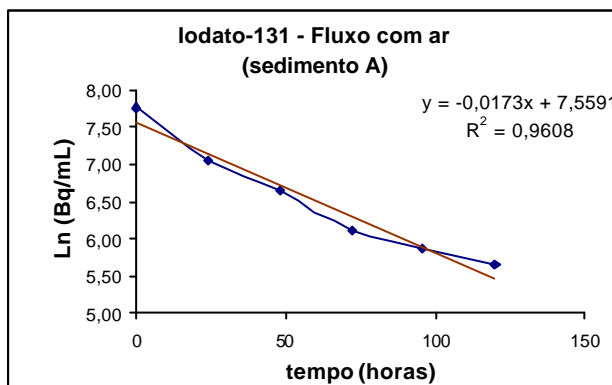
**MÊS DE FEVEREIRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DE CANAL)**



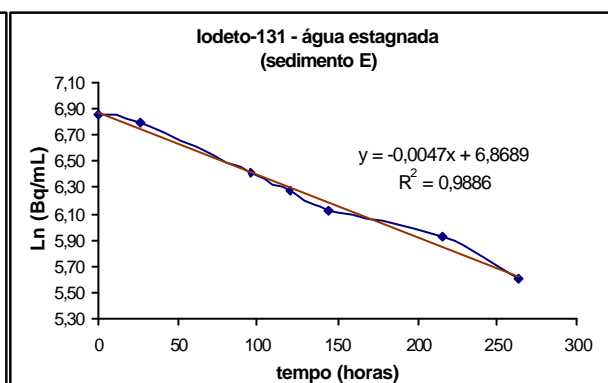
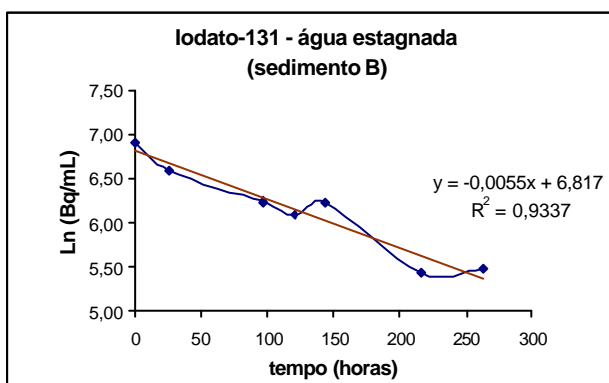
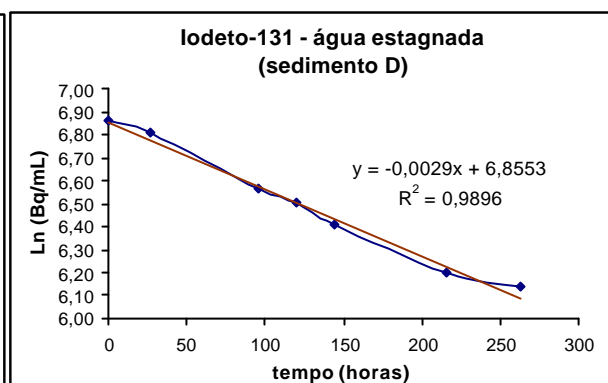
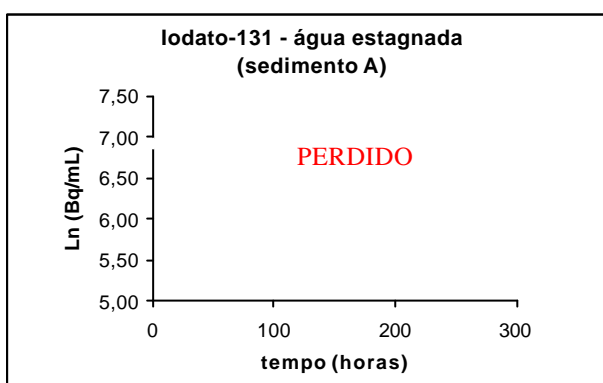
**MÊS DE MARÇO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)**



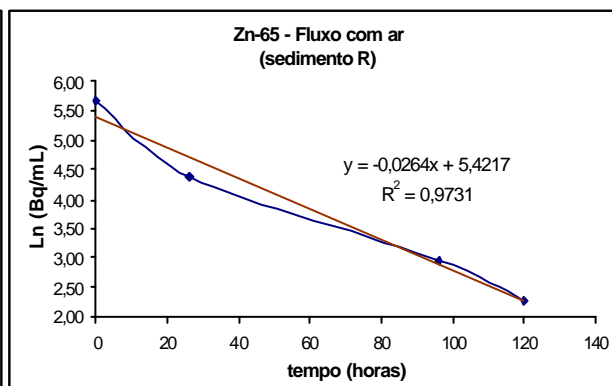
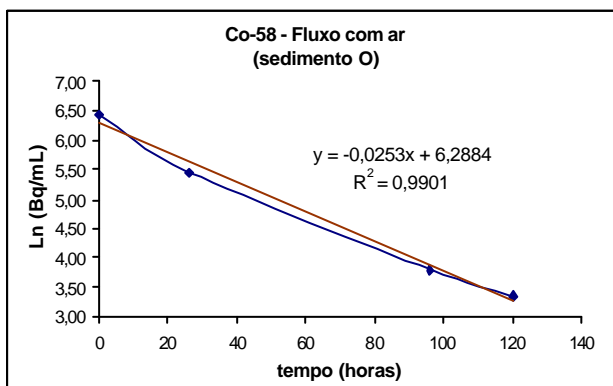
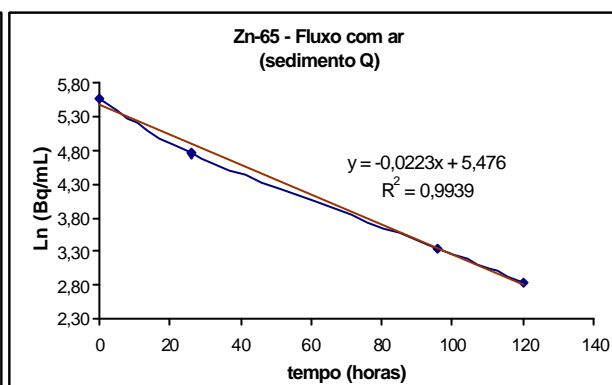
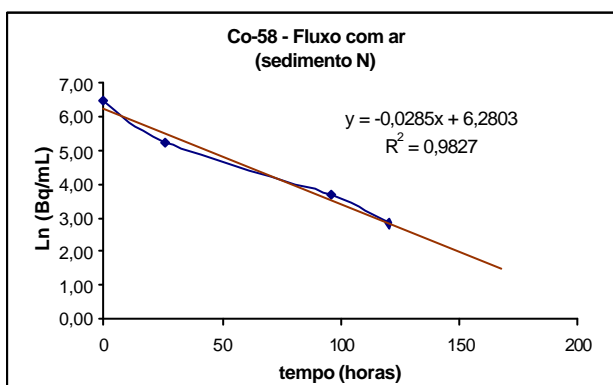
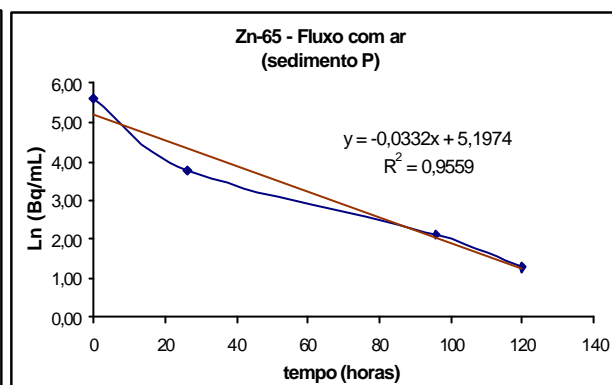
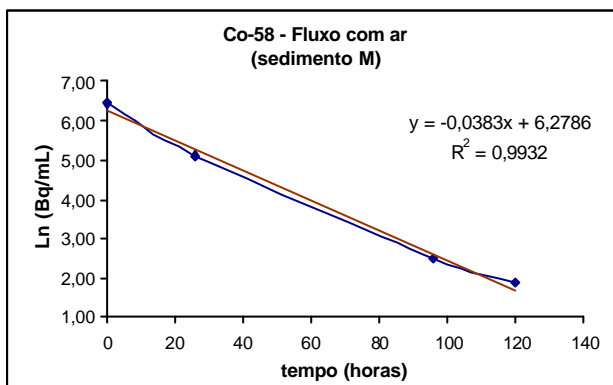
**MÊS DE ABRIL DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)**



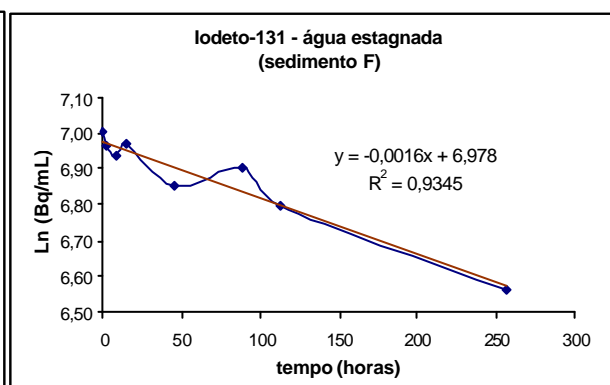
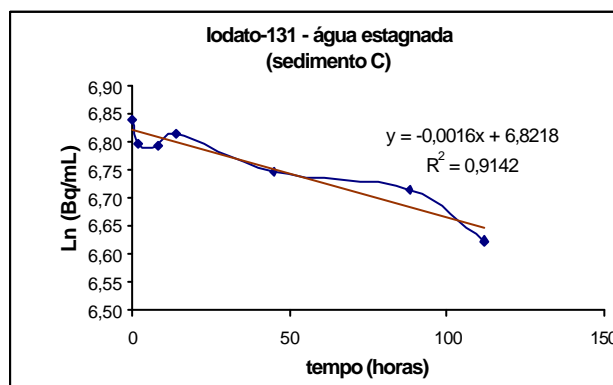
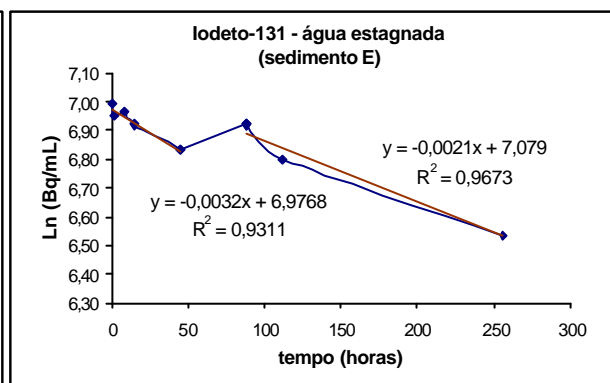
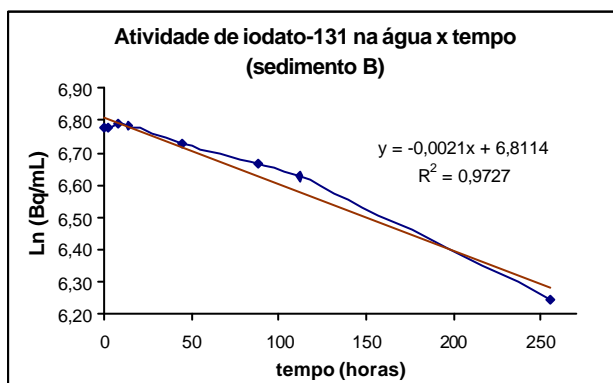
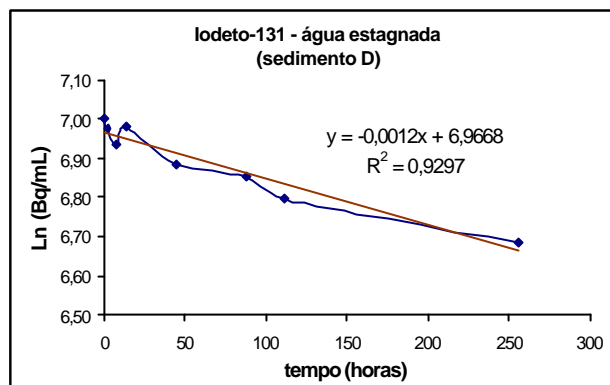
**MÊS DE SETEMBRO DE 2003 - IODO-131 EM ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)**



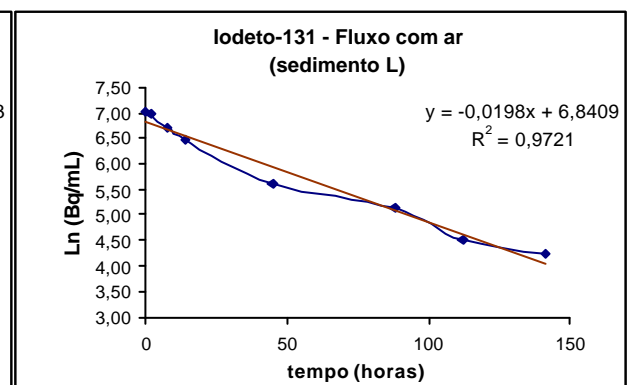
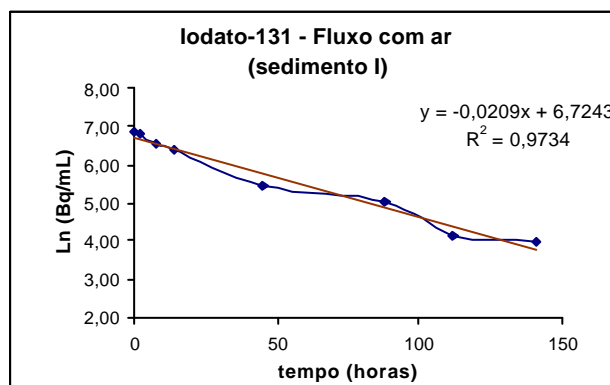
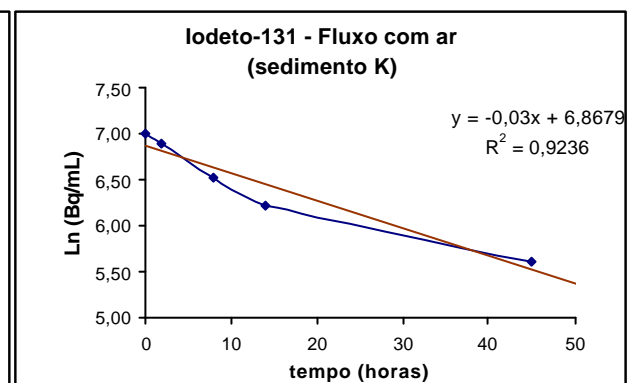
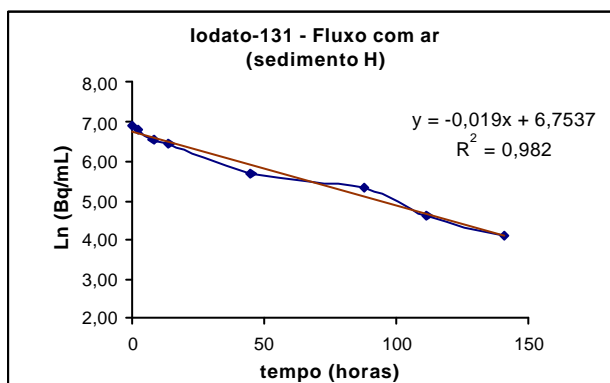
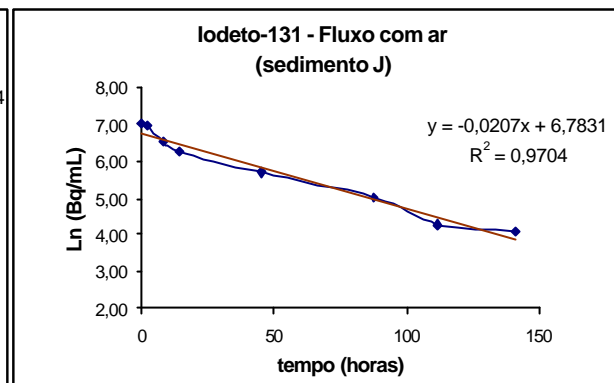
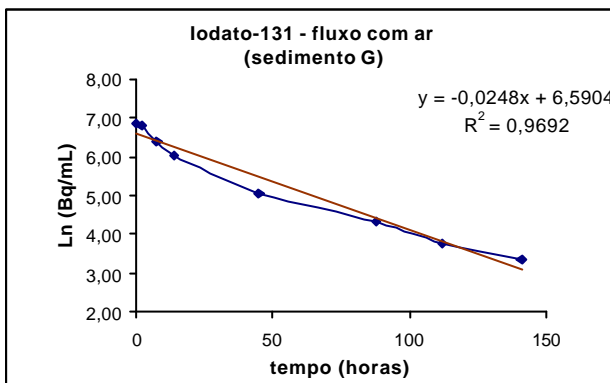
**MÊS DE SETEMBRO DE 2003 – ZINCO-65 E COBALTO-58 COM
FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)**



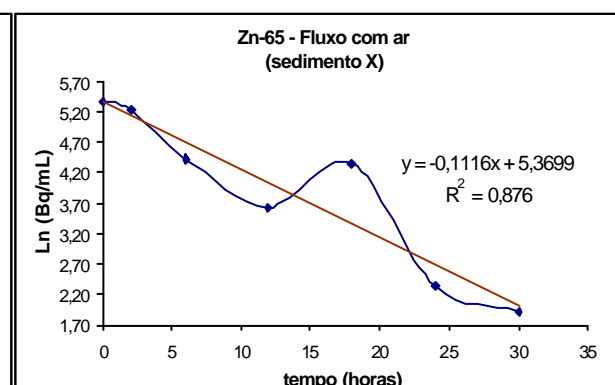
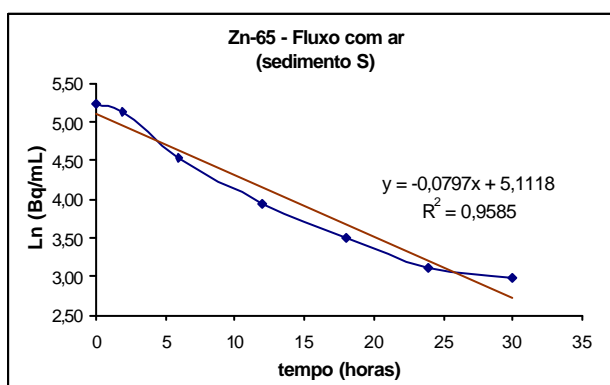
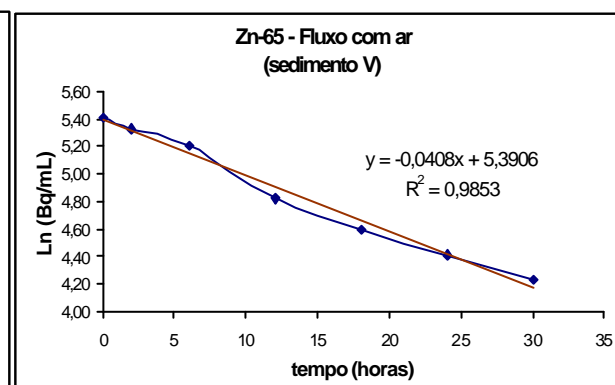
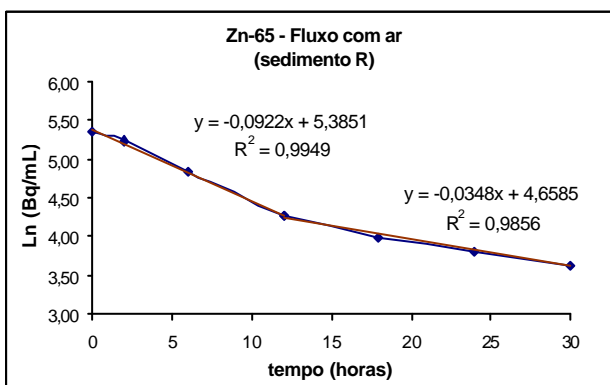
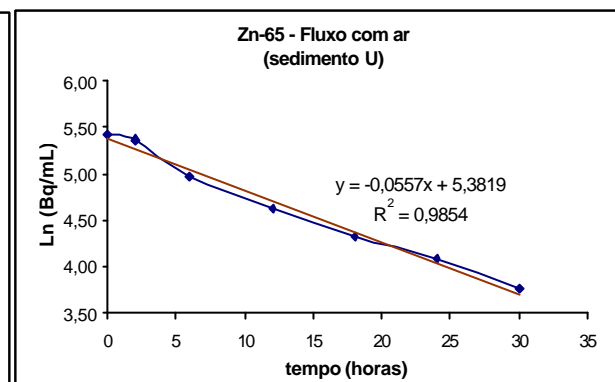
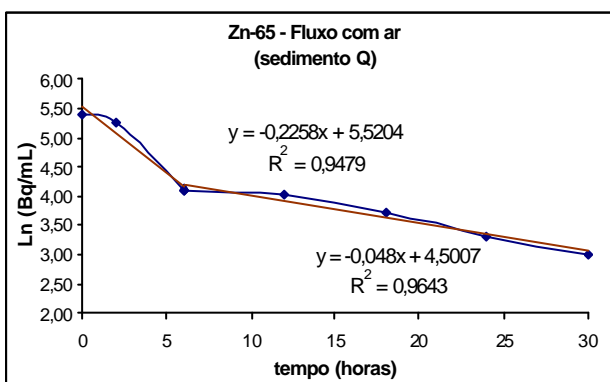
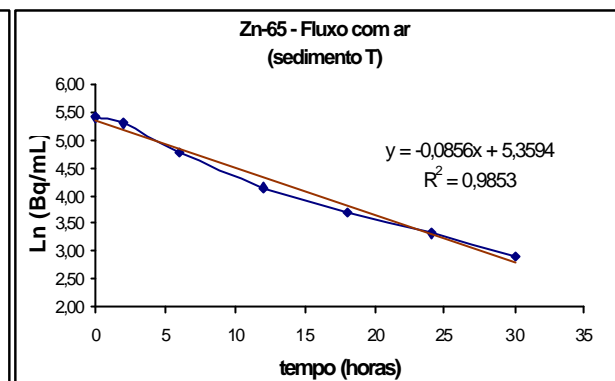
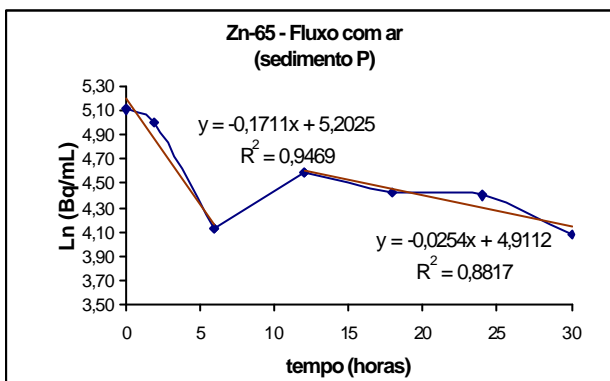
**MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)**



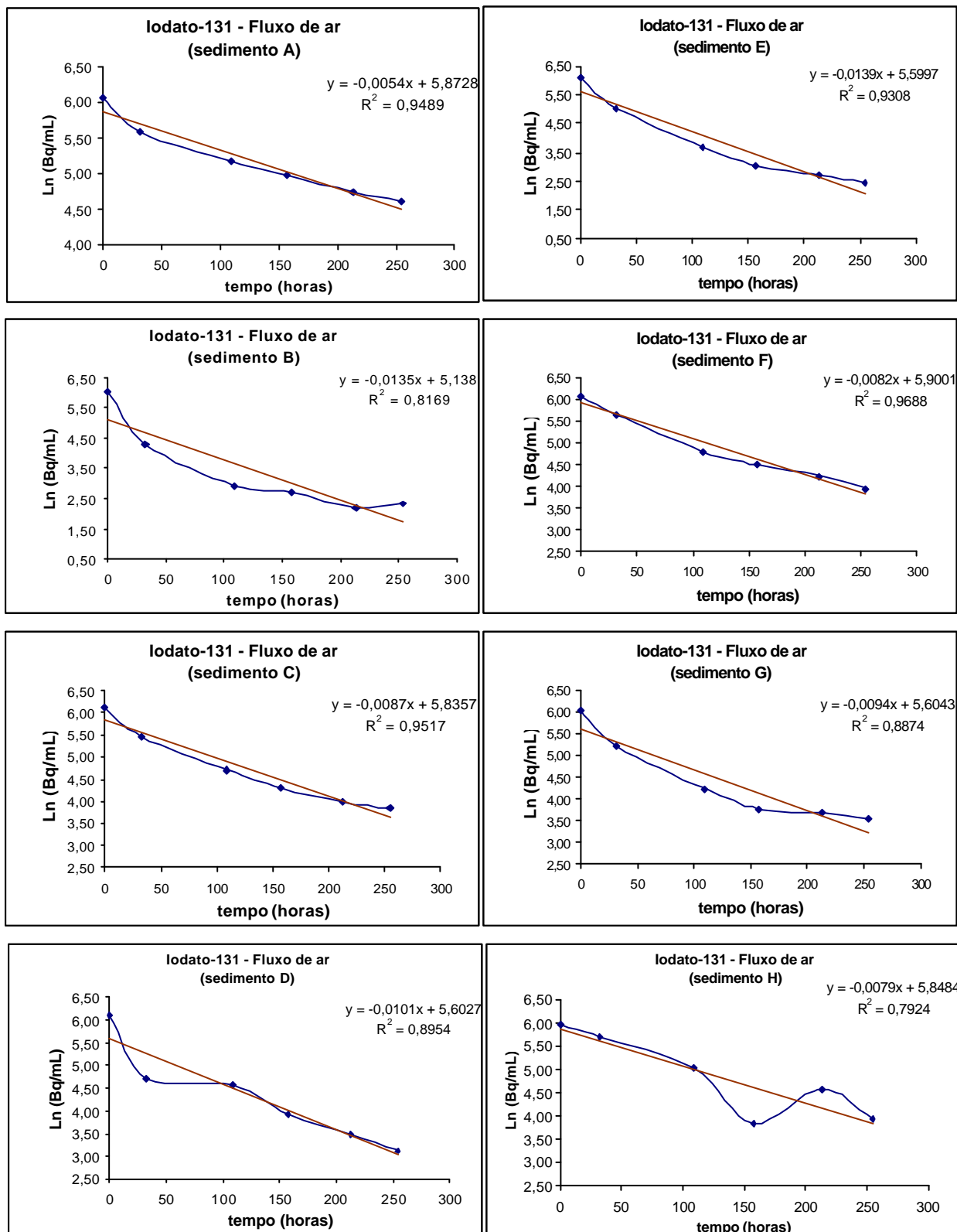
MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR (SEDIMENTOS DE FLORESTA)



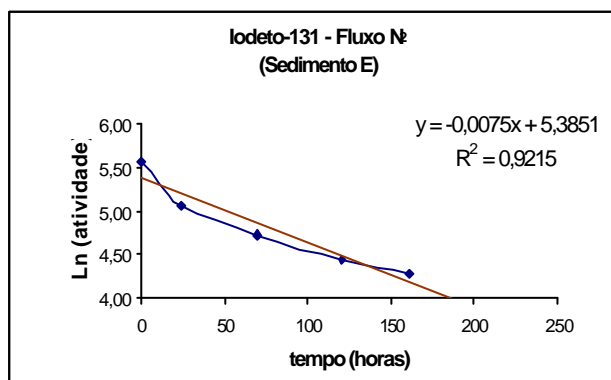
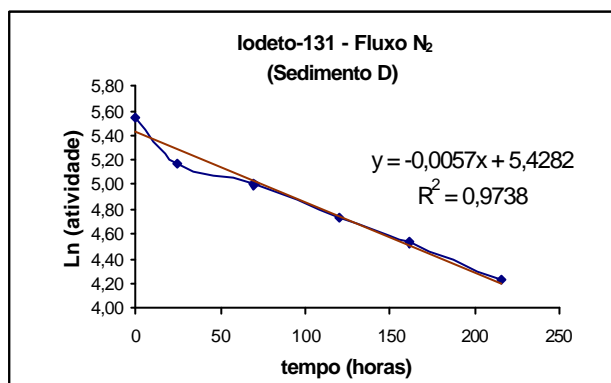
MÊS DE OUTUBRO DE 2003 – ZINCO-65 COM FLUXO DE AR (SEDIMENTOS DO CANAL X SEDIMENTOS DA FLORESTA)



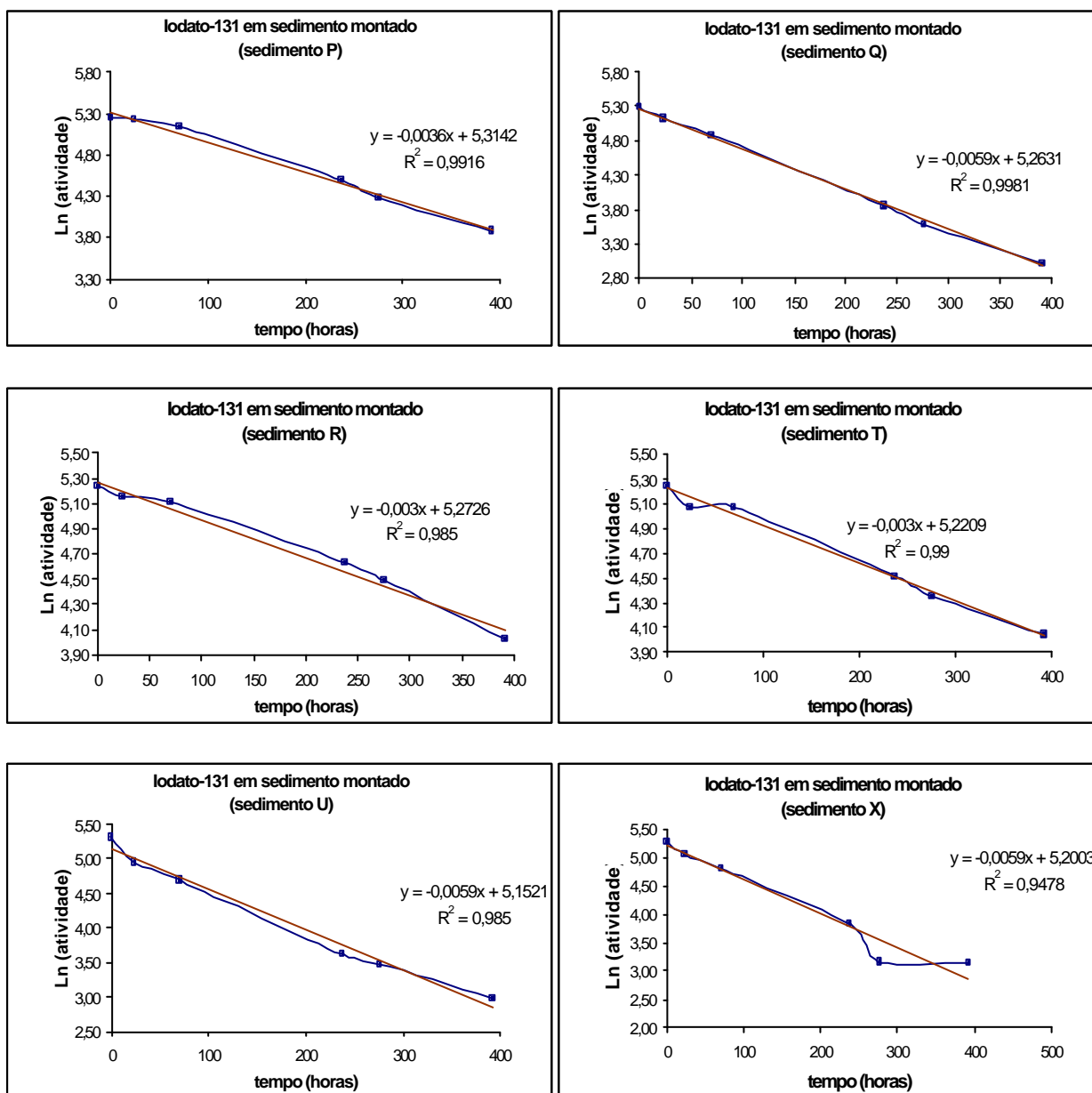
MÊS DE NOVEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM TROCA DA
COLUNA D'ÁGUA
(FLUXO DE AR x SEM FLUXO DE AR APÓS TROCA)



MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE N₂
(SEDIMENTOS DO CANAL)



MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR (SEDIMENTOS MONTADOS)

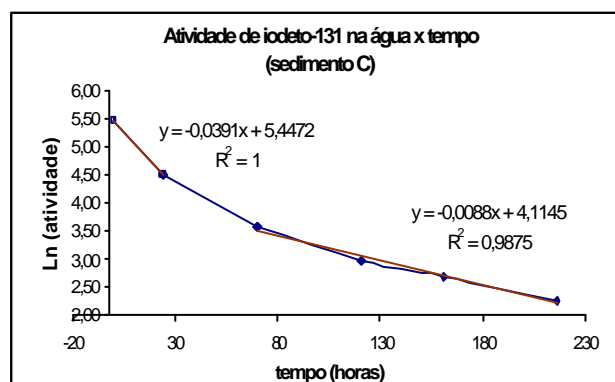
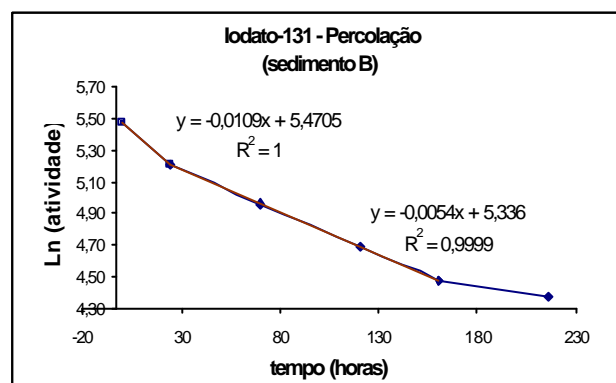
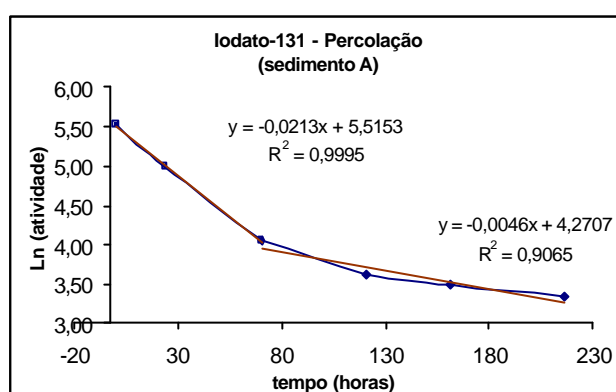


Sedimentos P e Q, calcinados e incubados com iodato-131

Sedimentos R e T tratados com NaOH 1M e incubados com iodato-131

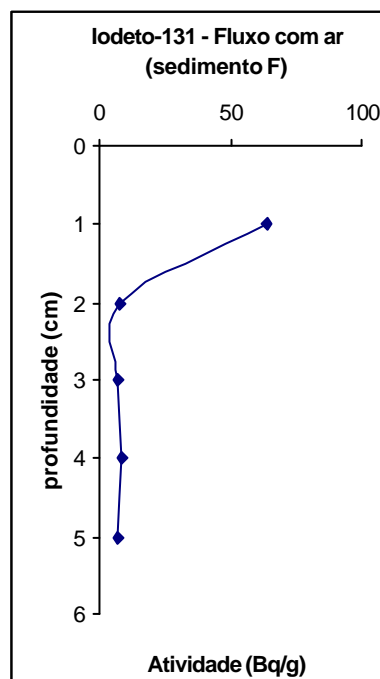
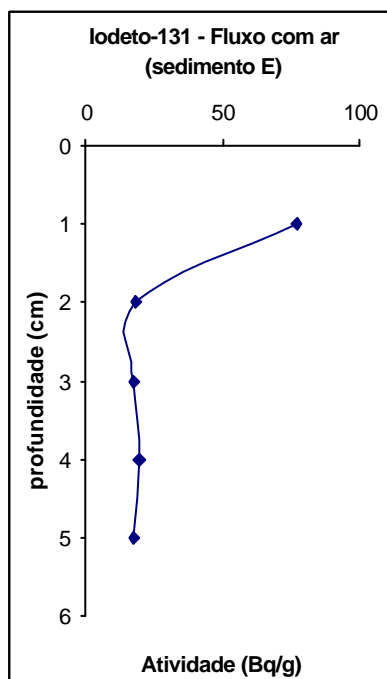
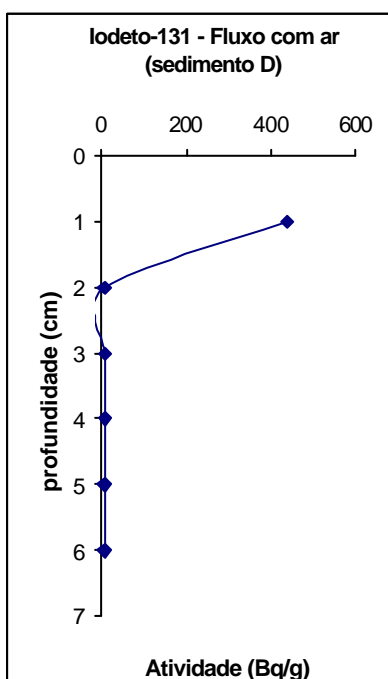
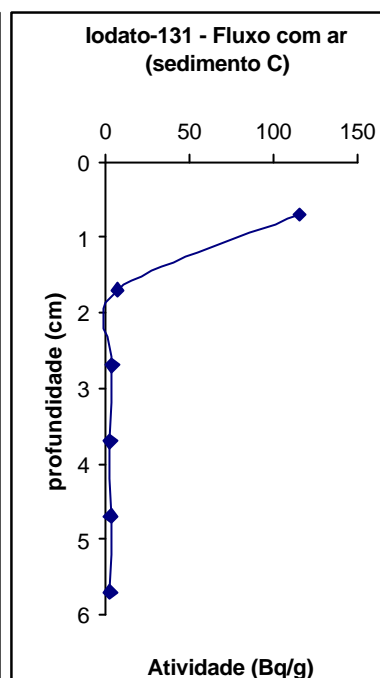
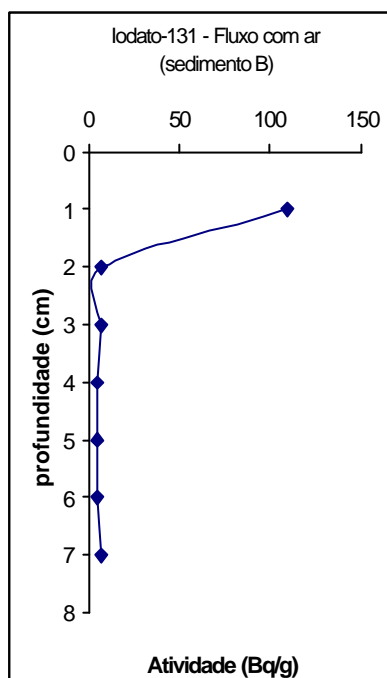
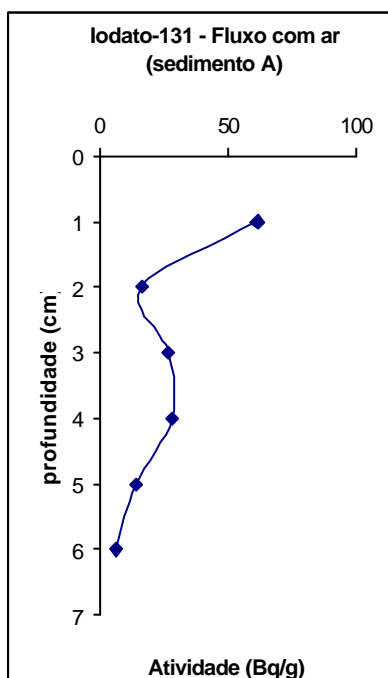
Sedimentos U e X sem tratamento e incubados com iodato-131

MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
 ANTES DE PERCOLAÇÃO
 (SEDIMENTOS DO CANAL)

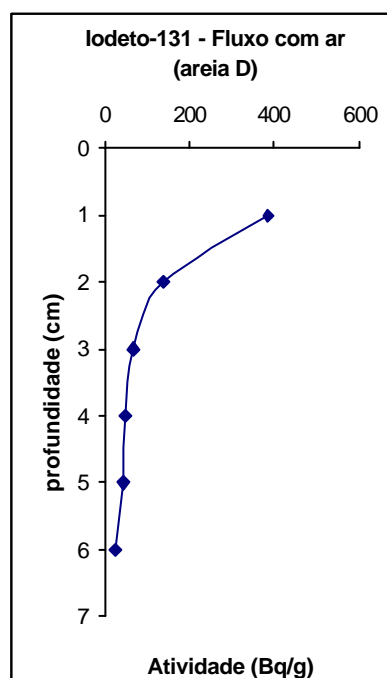
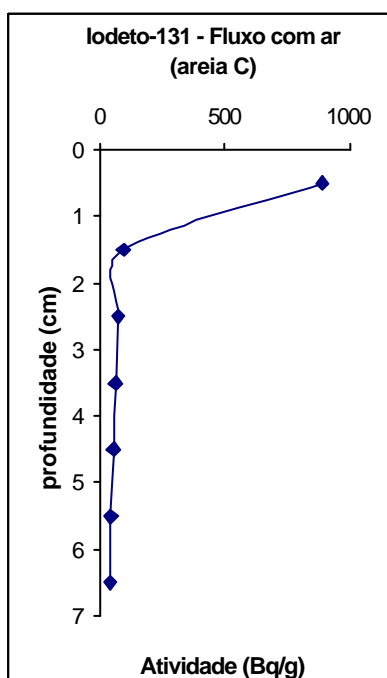
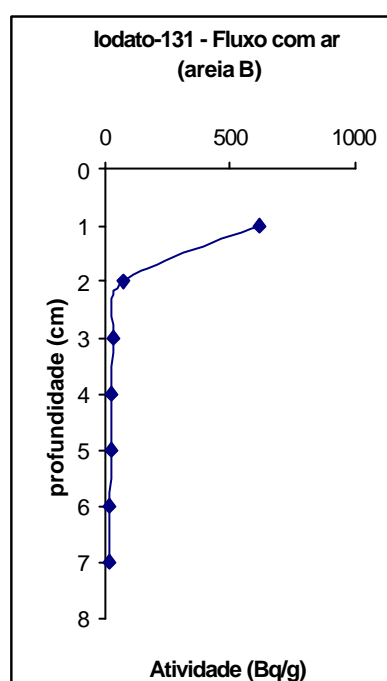
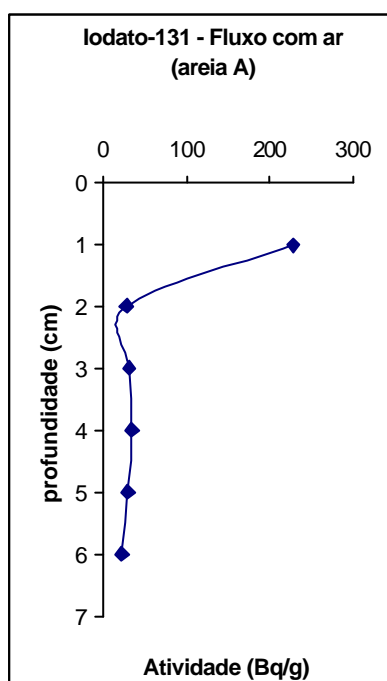


Apêndice B

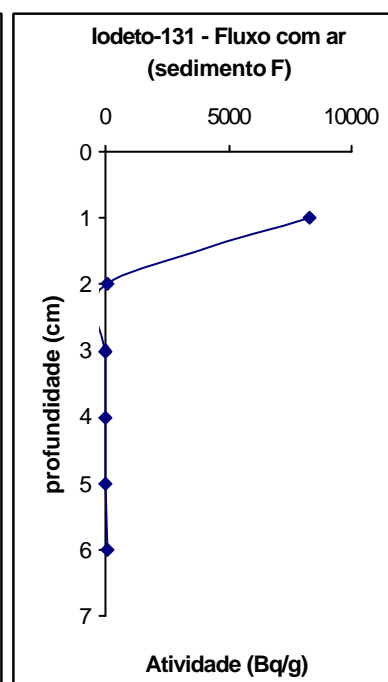
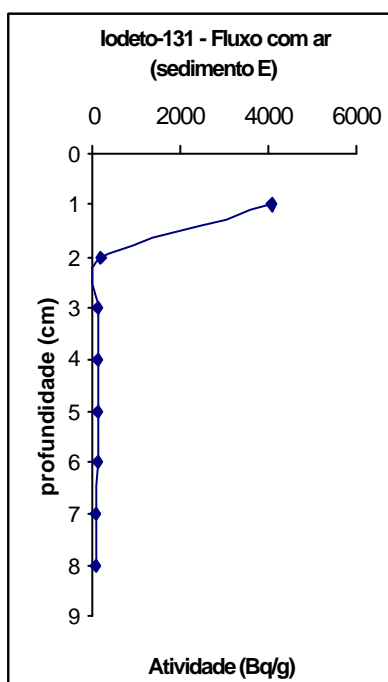
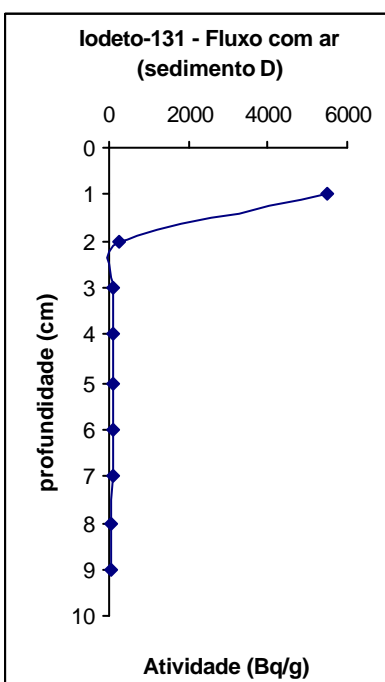
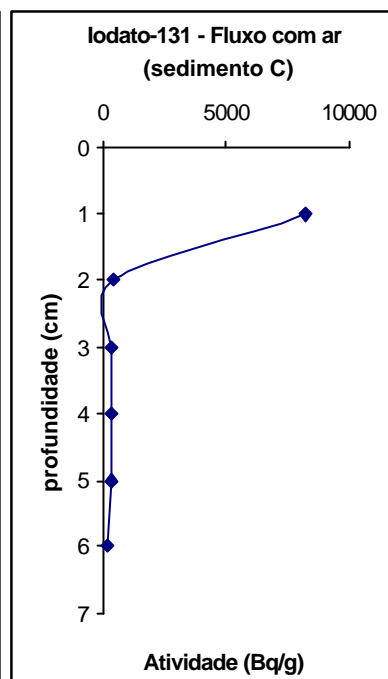
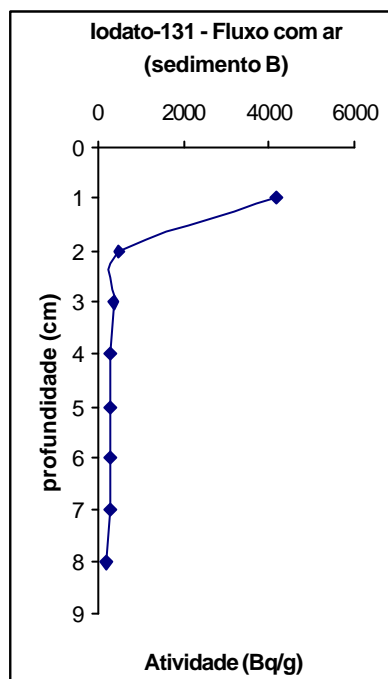
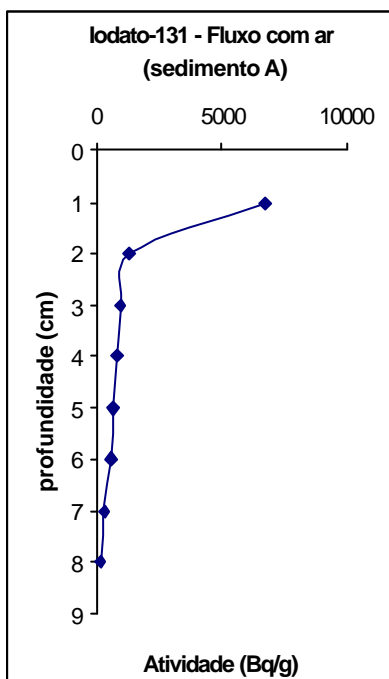
**MÊS DE DEZEMBRO – 2002 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)**



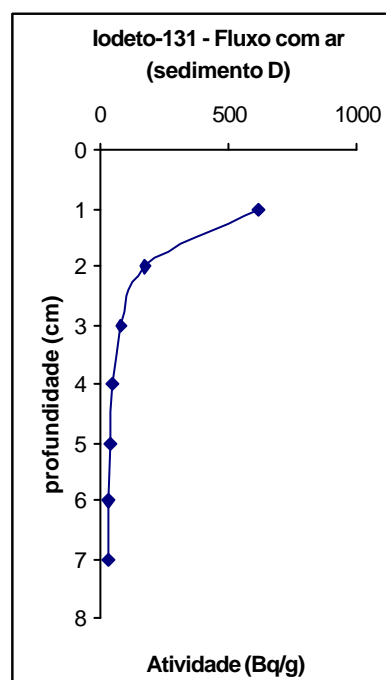
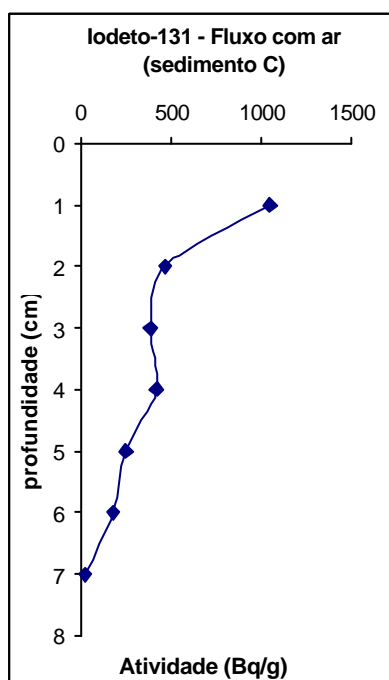
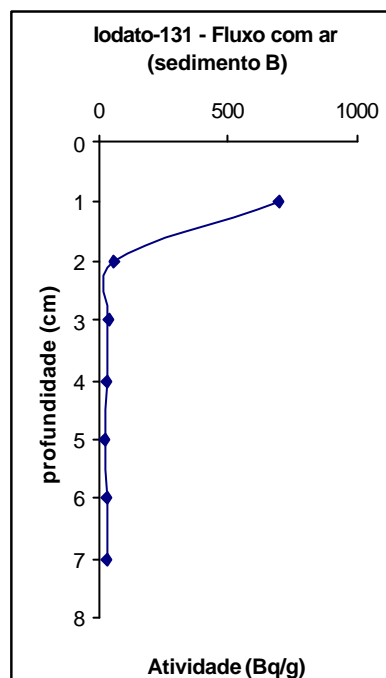
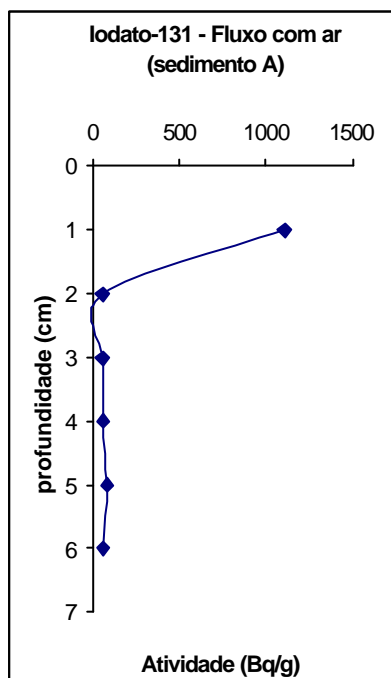
MÊS DE JANEIRO – 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(AREIA DE BOA VIAGEM)



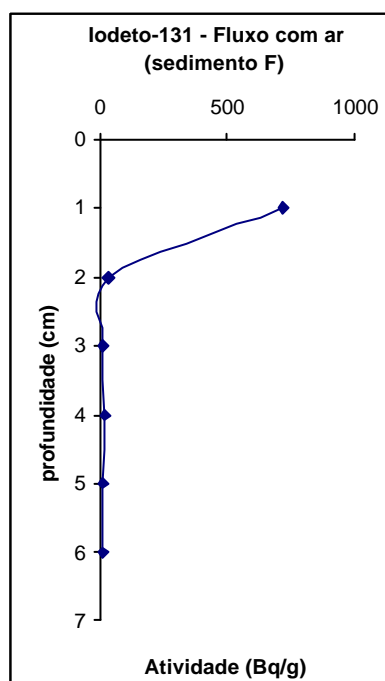
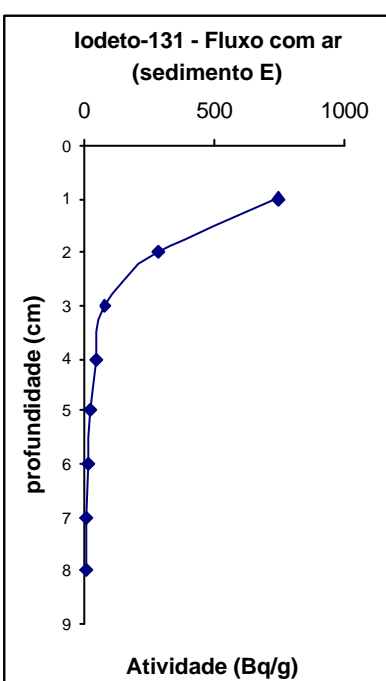
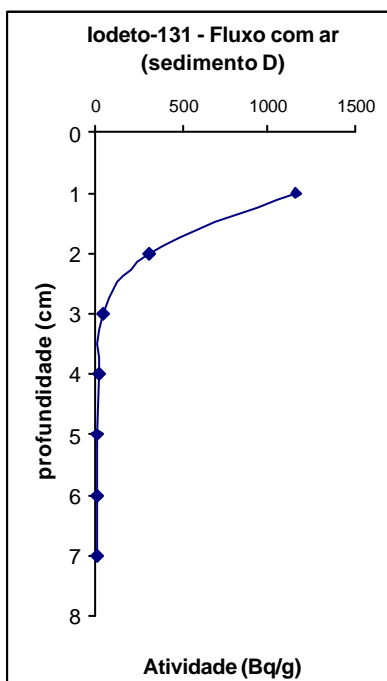
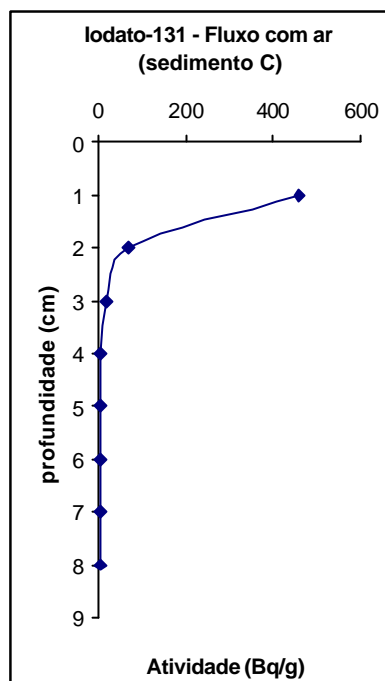
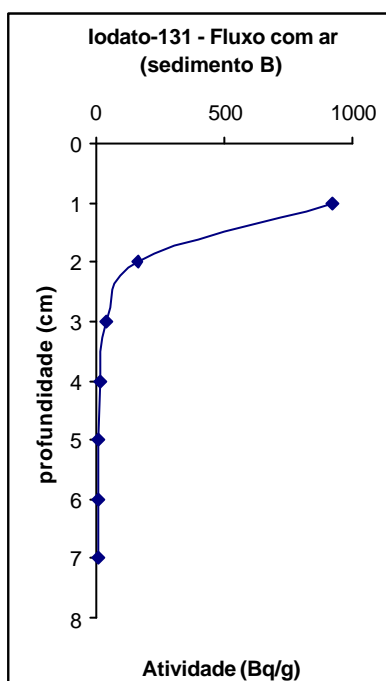
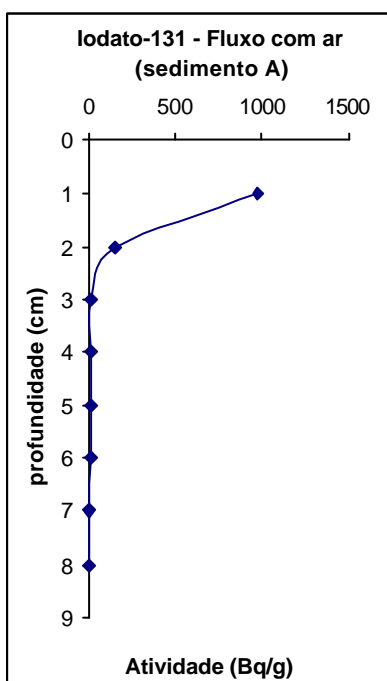
MÊS DE FEVEREIRO - 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)



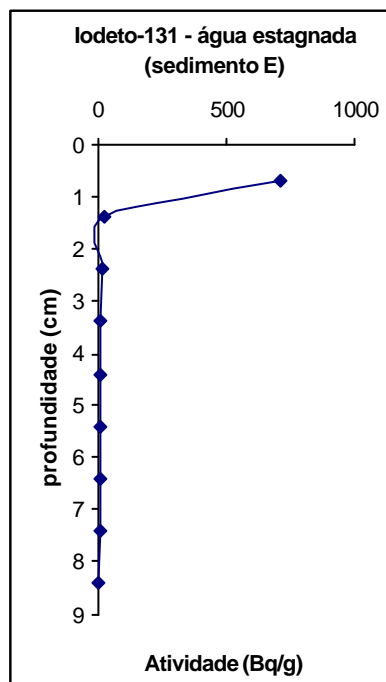
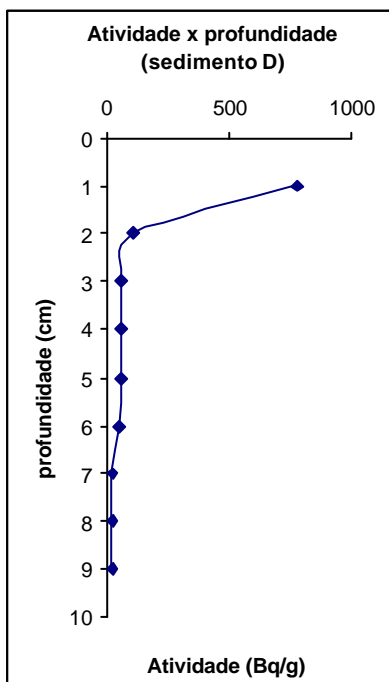
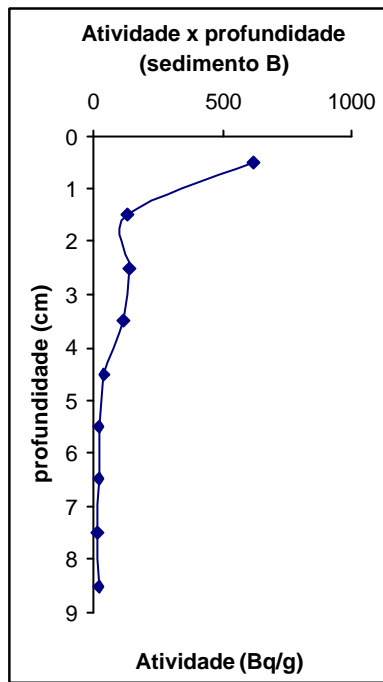
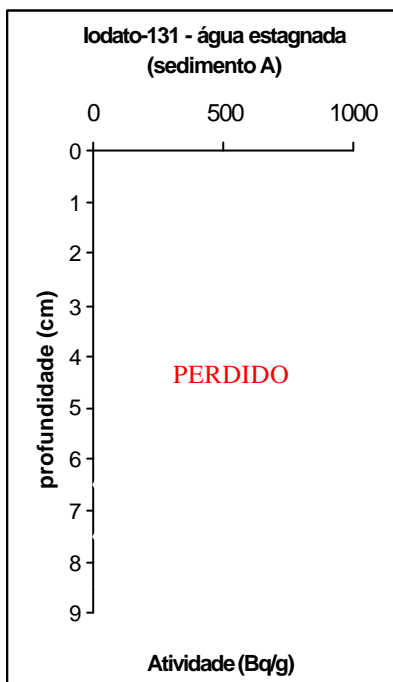
MÊS DE MARÇO - 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR E TROCA
D'ÁGUA
(SEDIMENTOS DO CANAL)



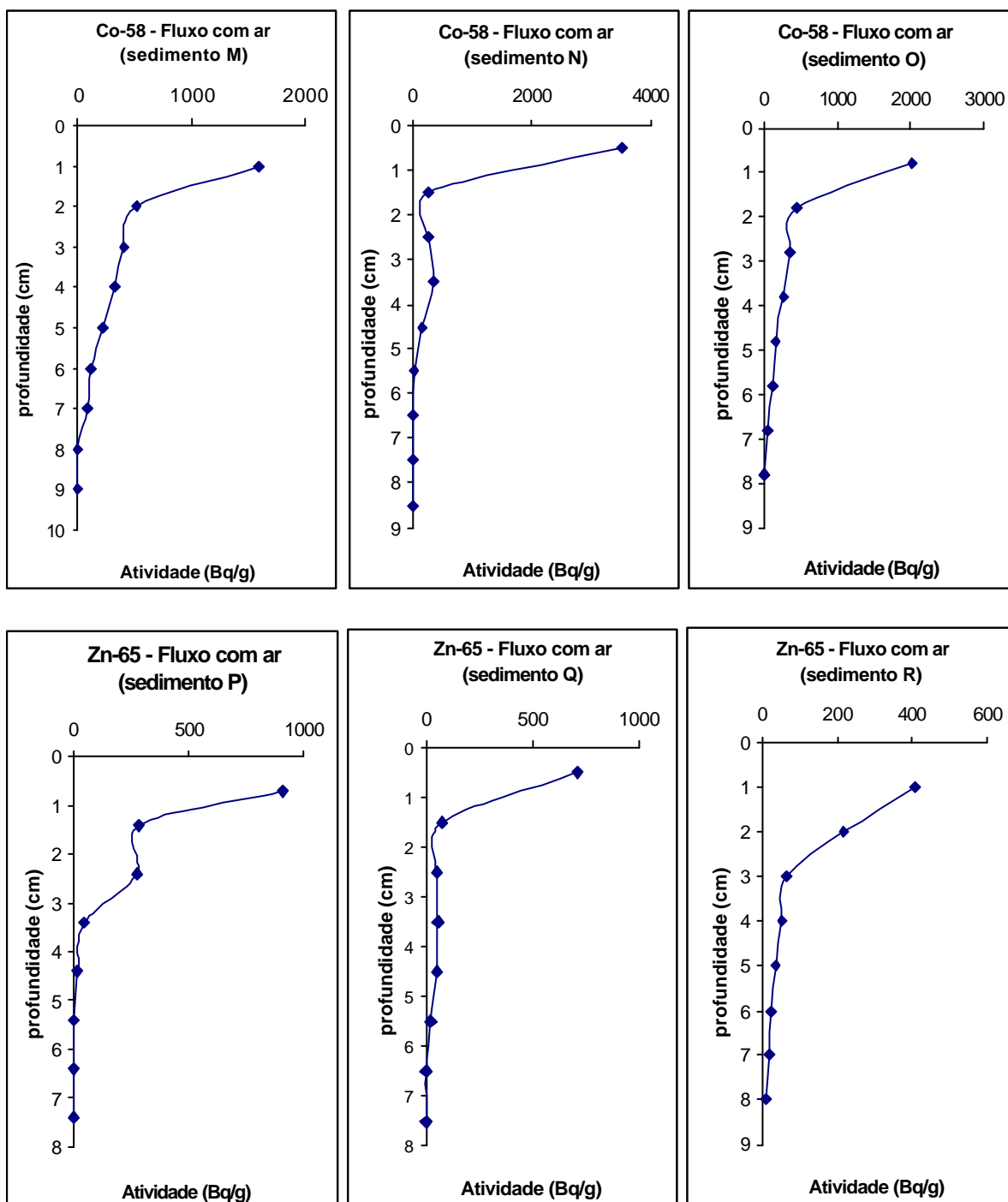
MÊS DE ABRIL - 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)



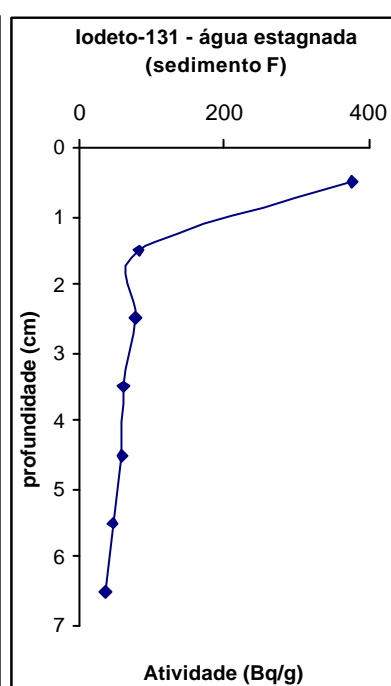
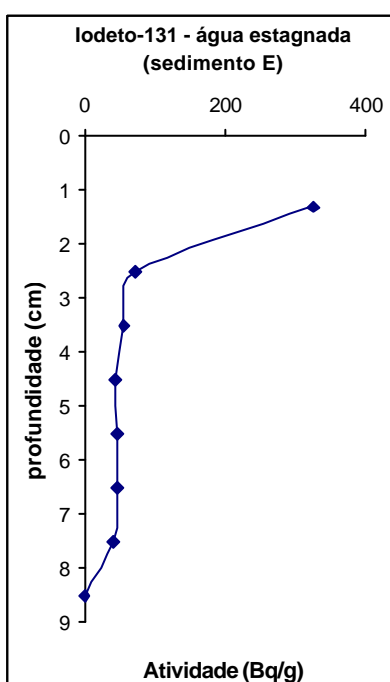
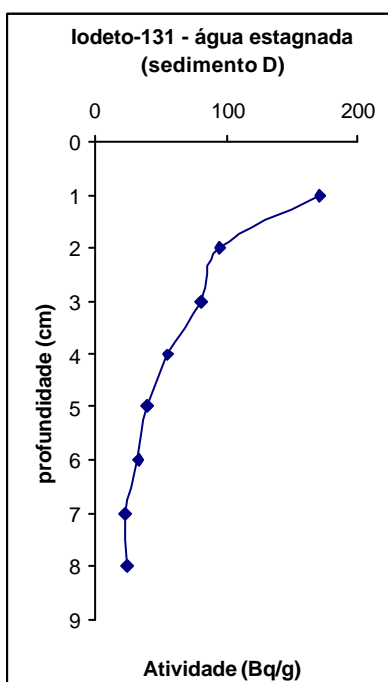
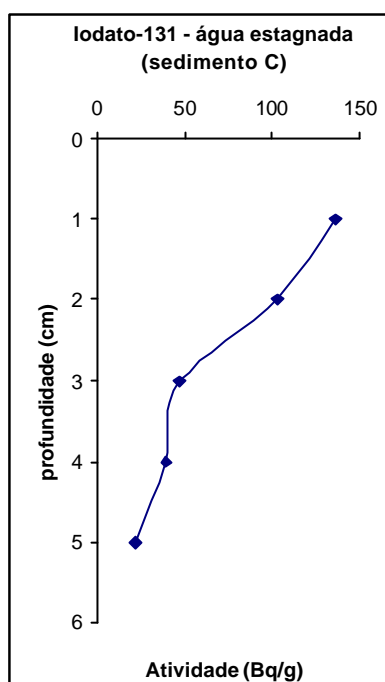
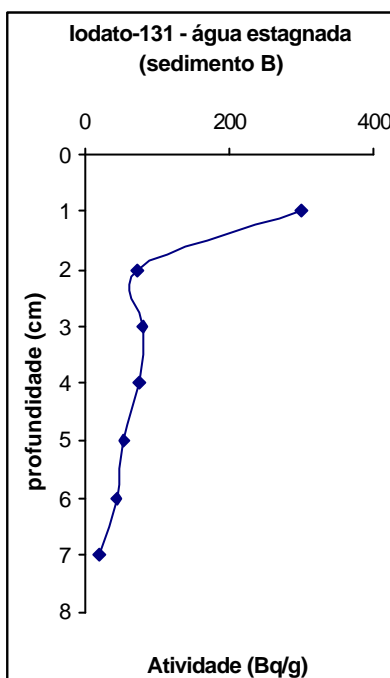
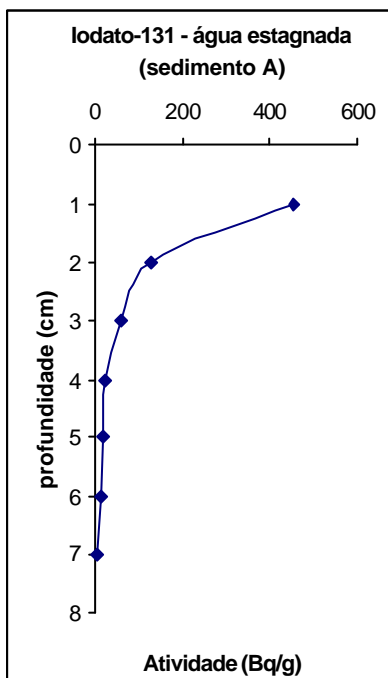
MÊS DE SETEMBRO 2003 - IODO-131 EM ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)



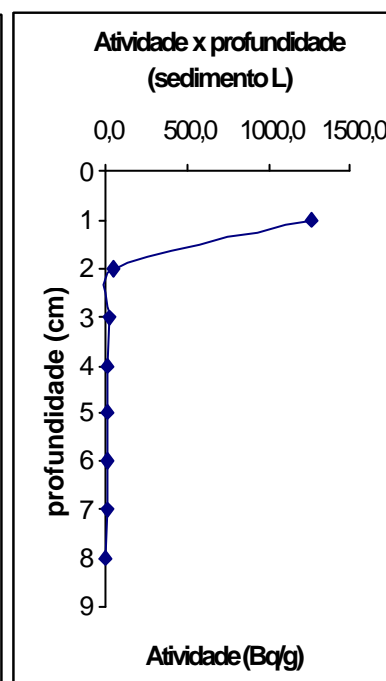
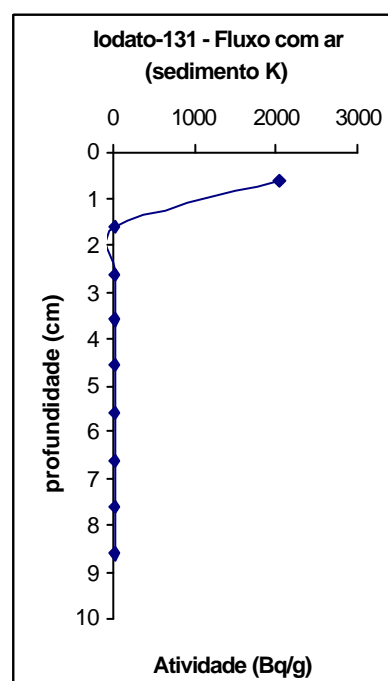
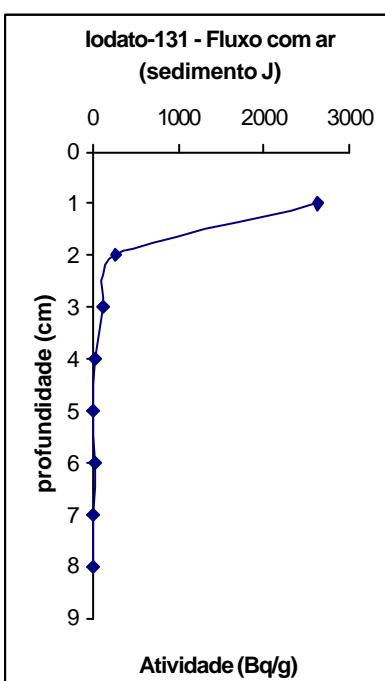
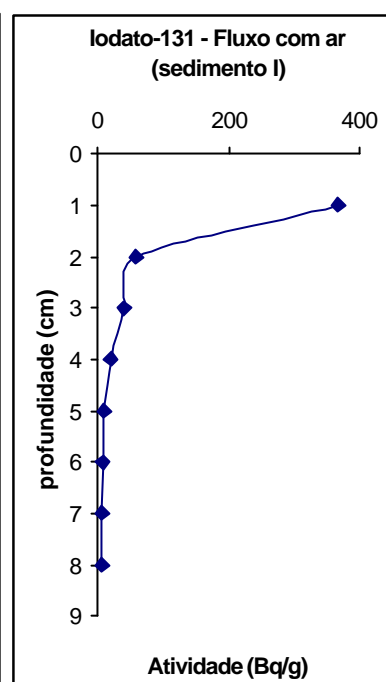
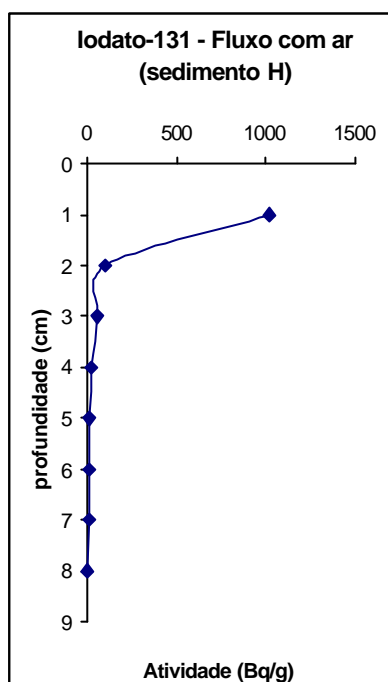
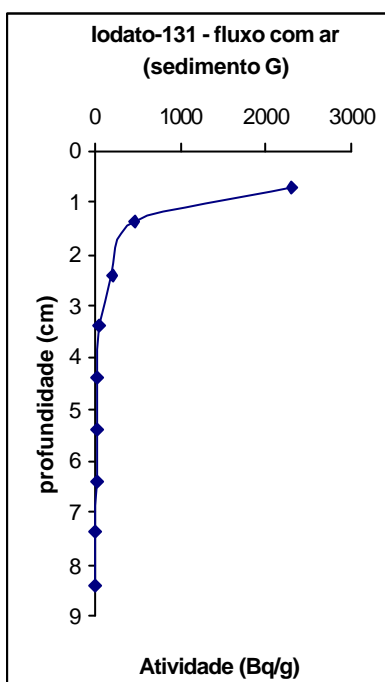
MÊS DE SETEMBRO 2003 - ZINCO-65 E COBALTO-58 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)



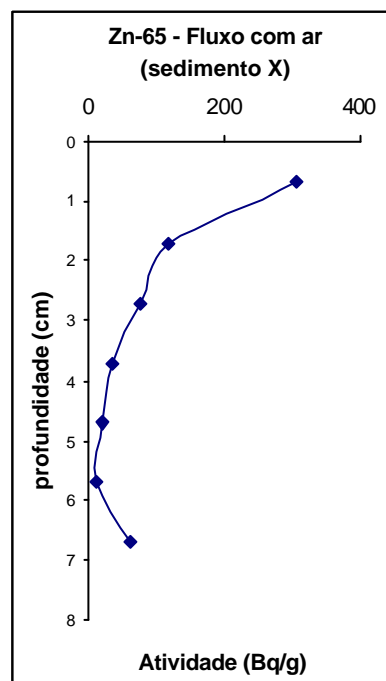
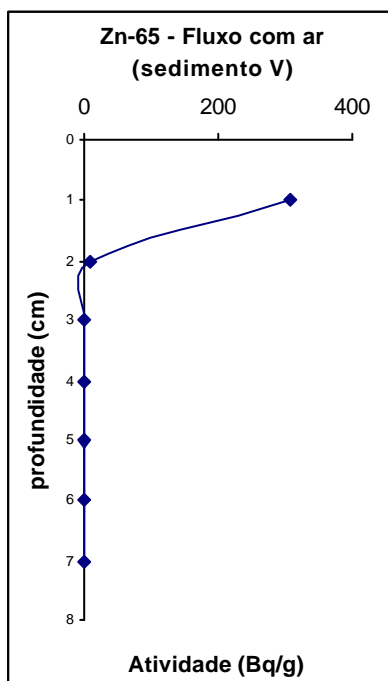
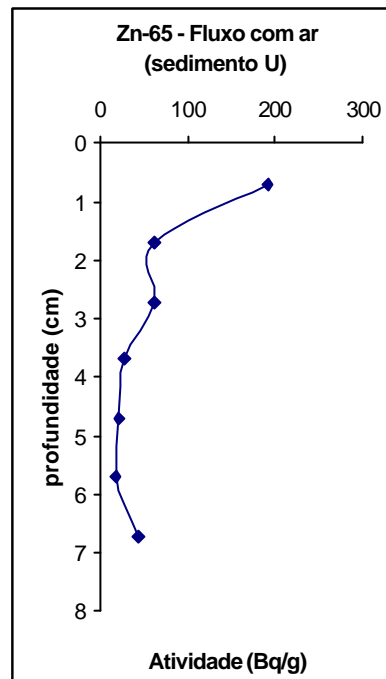
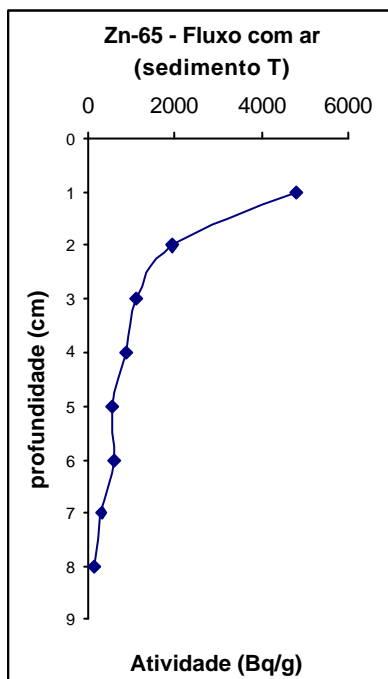
MÊS DE OUTUBRO 2003 - IODO-131 EM ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)



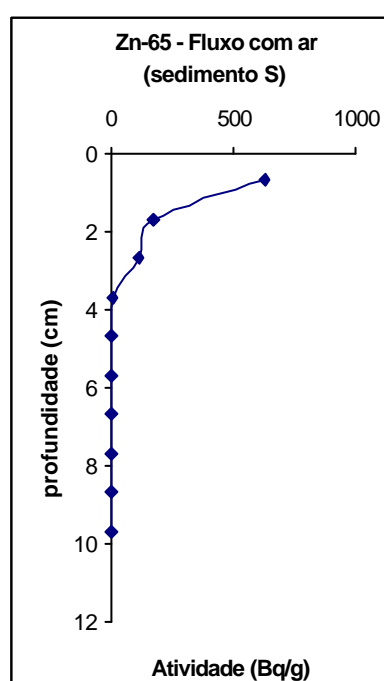
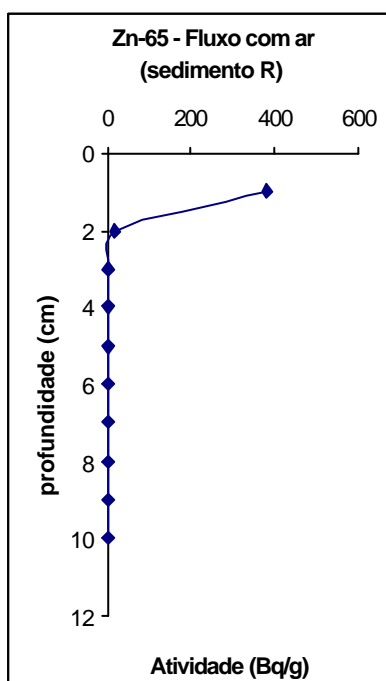
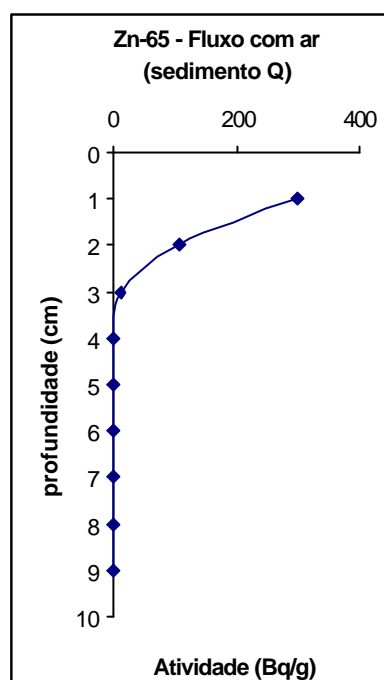
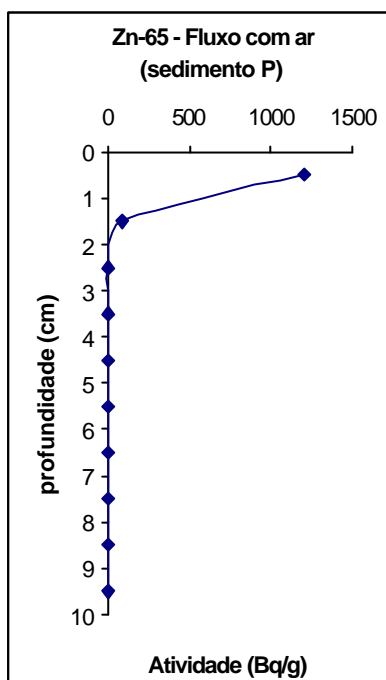
MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DE FLORESTA)



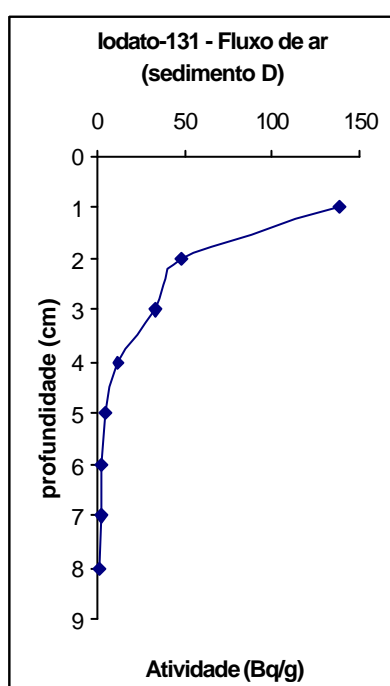
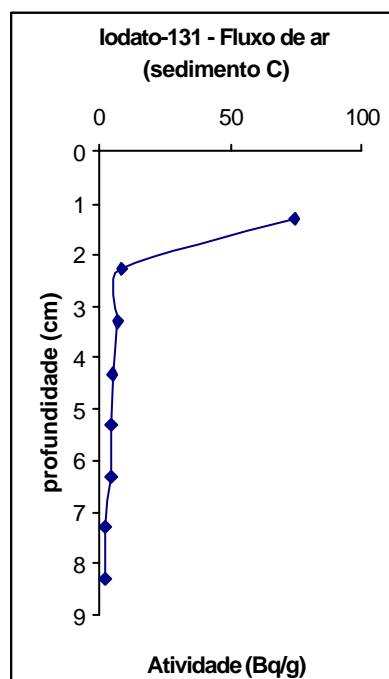
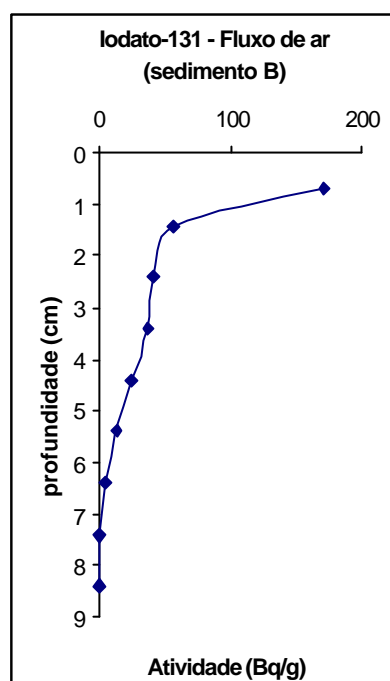
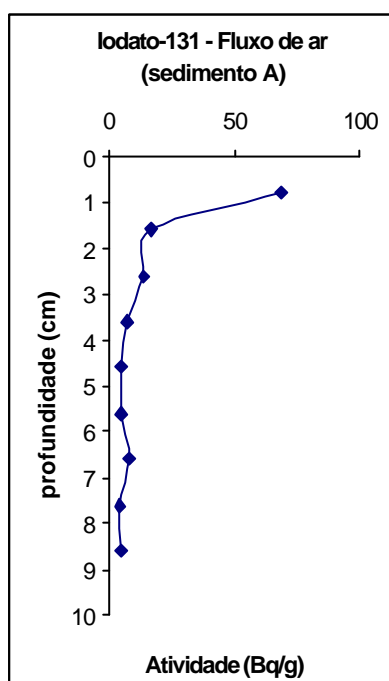
MÊS DE OUTUBRO - 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DE CANAL)



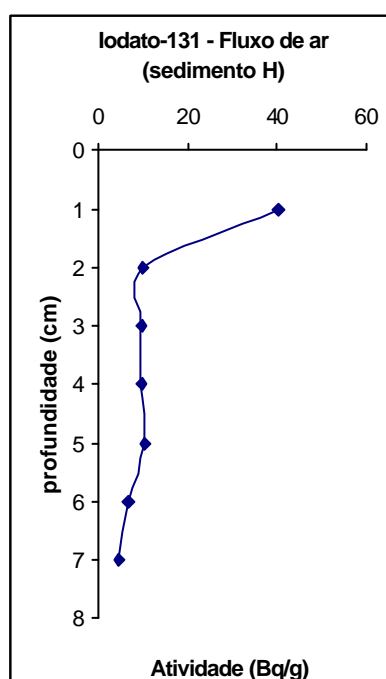
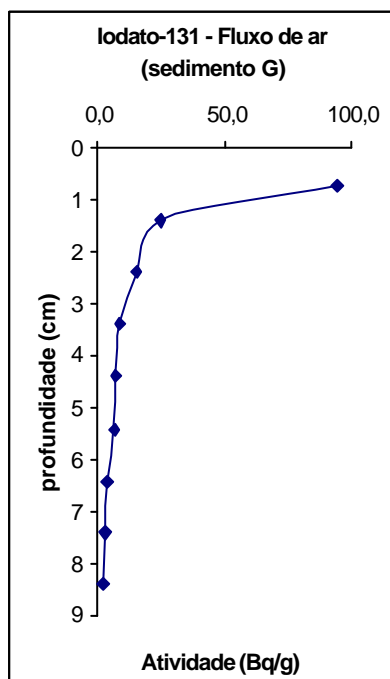
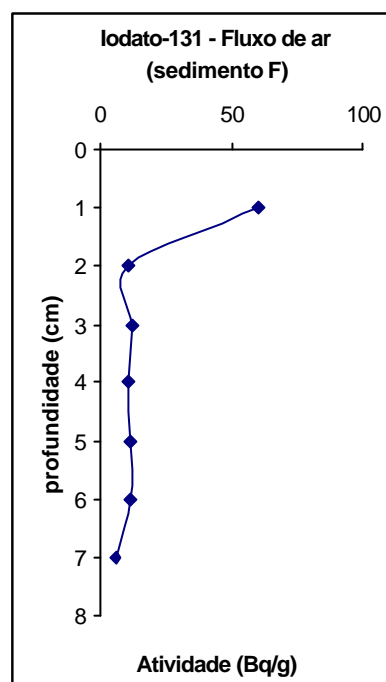
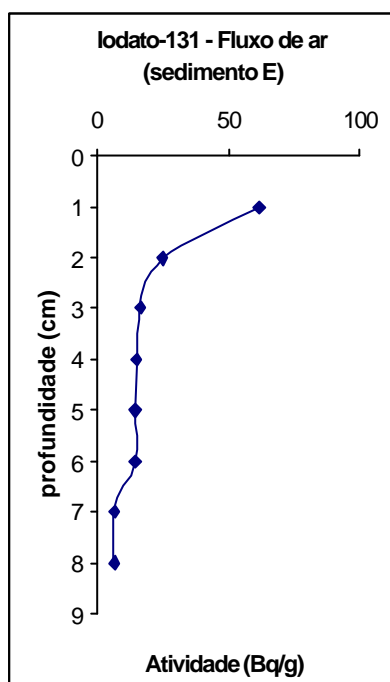
MÊS DE OUTUBRO 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DE FLORESTA)



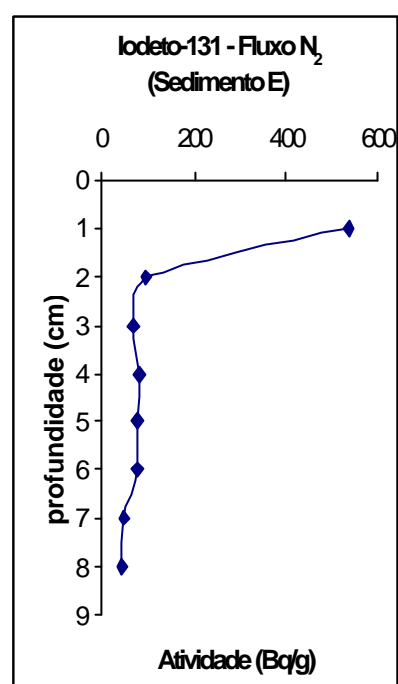
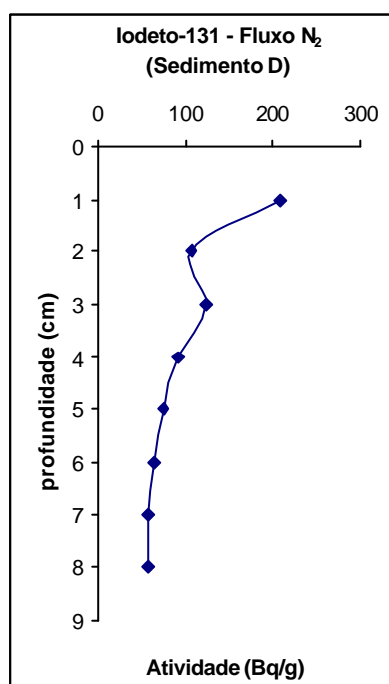
MÊS DE NOVEMBRO 2003 - IODO-131
(FLUXO DE AR APÓS TROCA DA COLUNA D'ÁGUA)



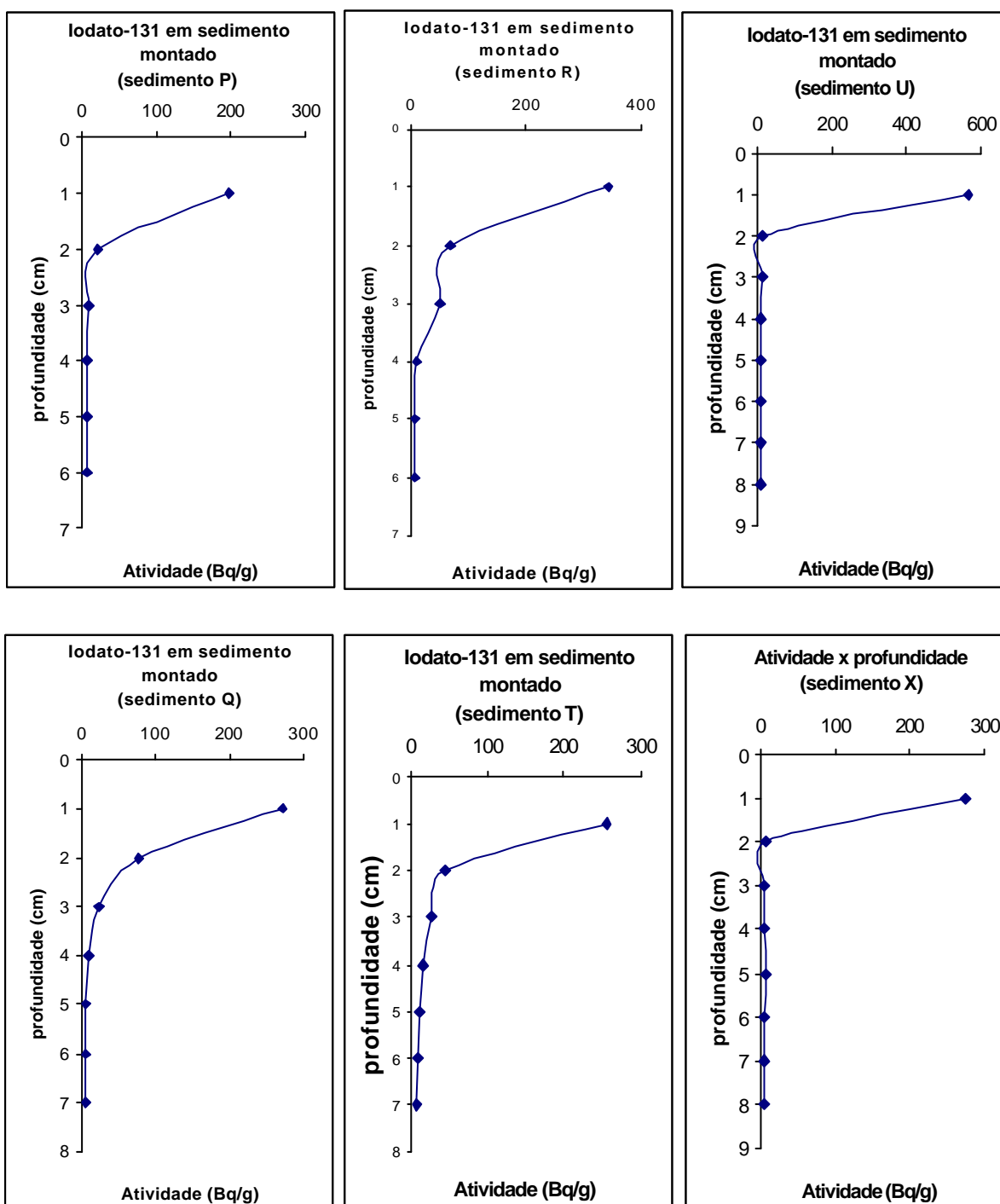
MÊS DE NOVEMBRO 2003 - IODO-131
(SEM FLUXO DE AR APÓS TROCA DA COLUNA D'ÁGUA)



MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 IODO-131 COM FLUXO DE N₂
(SEDIMENTOS DO CANAL)

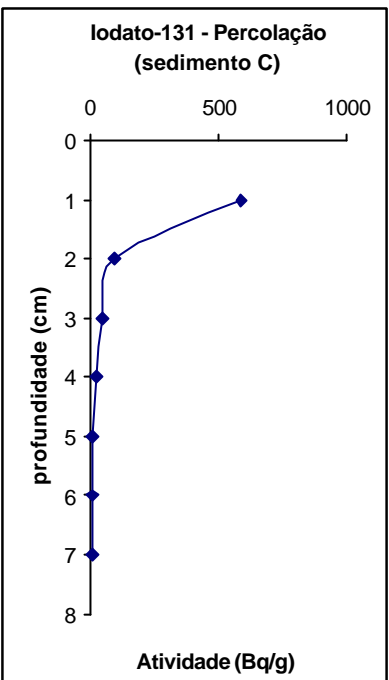
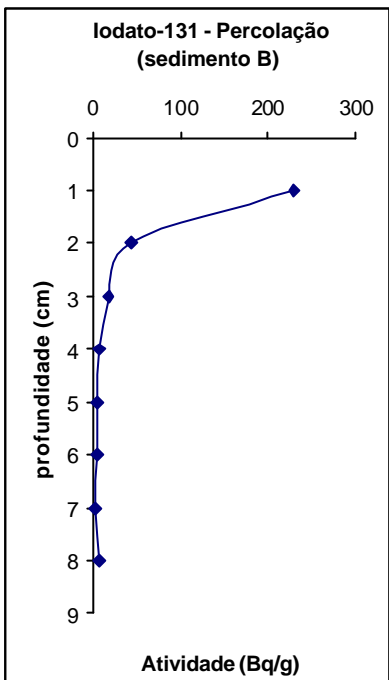
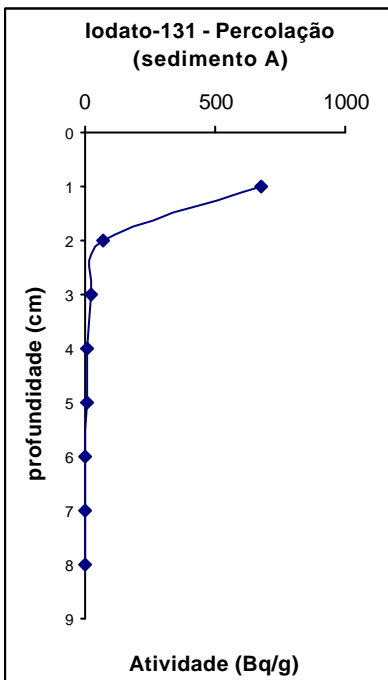


MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS MONTADOS)



Sedimentos P e Q foram calcinados; Sedimentos R e T foram tratados com NaOH 1M; Sedimentos T e U não sofreram nenhum processo de tratamento.

MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR ANTES DE PERCOLAÇÃO



Apêndice C

MÊS DE DEZEMBRO DE 2002 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	0,0212	0,9381	32,70	0,0101	0,9564	68,63
Sed B	0,0170	0,9828	40,77	0,0067	0,9511	103,45
Sed C	0,0155	0,9823	44,72	0,0085	0,9864	81,55
Sed D	0,0230	0,9764	30,14	0,0085	0,9704	81,55
Sed E	0,0055	0,9739	126,03	-	-	-
Sed F	0,0054	0,9504	128,36	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131

Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131

MÊS DE JANEIRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(AREIA DE BOA VIAGEM)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Areia A	0,0049	0,9305	141,46	-	-	-
Areia B	0,0050	0,9252	138,63	-	-	-
Areia C	0,0041	0,9337	169,06	-	-	-
Areia D	0,0040	0,9241	173,29	-	-	-

Areias A e B incubadas com iodato-131

Areias C e D incubadas com iodeto-131

MÊS DE FEVEREIRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	0,0061	0,9534	113,63	-	-	-
Sed B	0,0067	0,9836	103,45	-	-	-
Sed C	0,0058	0,9960	119,51	-	-	-
Sed D	0,0103	0,9506	67,30	-	-	-
Sed E	0,0138	0,9656	50,23	0,0049	0,9657	141,46
Sed F	0,0095	0,9670	72,96	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131

Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131

MÊS DE MARÇO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR E TROCA D'ÁGUA
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	0,0044	0,9390	157,53	-	-	-
Sed B	0,0046	0,9839	150,68	-	-	-
Sed C	0,0114	0,9771	60,80	-	-	-
Sed D	0,0069	0,9967	100,46	-	-	-

Sedimentos A e B incubados com iodato-131

Sedimentos C e D incubados com iodeto-131

MÊS DE ABRIL DE 2003 IODO-131 COM FLUXO COM AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	0,0173	0,9608	40,07	-	-	-
Sed B	0,0196	0,9475	35,36	-	-	-
Sed C	0,0190	0,9617	36,48	-	-	-
Sed D	0,0146	0,9104	47,48	-	-	-
Sed E	0,0098	0,9522	70,73	-	-	-
Sed F	0,0129	0,8192	53,73	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131

Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131

MÊS DE SETEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	-	-	-	-	-	-
Sed B	0,0055	0,9337	126,02	-	-	-
Sed D	0,0029	0,9896	239,02	-	-	-
Sed E	0,0047	0,9886	147,48	-	-	-

Sedimentos A e B incubados com iodato-131

Sedimentos D e E incubados com iodeto-131

MÊS DE SETEMBRO DE 2003 - ZINCO-65 e COBALATO-58 FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed M	0,0383	0,9932	18,10	-	-	-
Sed N	0,0285	0,9827	24,32	-	-	-
Sed O	0,0253	0,9901	27,40	-	-	-
Sed P	0,0332	0,9559	20,88	-	-	-
Sed Q	0,0223	0,9939	31,08	-	-	-
Sed R	0,0264	0,9731	26,26	-	-	-

Sedimentos M, N e O incubados com Co-65
Sedimentos P, Q e R incubados com Zn-65

MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - IODO-131 EM ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	-	-	-	-	-	-
Sed B	0,0021	0,9727	330,07	-	-	-
Sed C	0,0014	0,9662	495,11	-	-	-
Sed D	0,0012	0,9297	577,62	-	-	-
Sed E	0,0032	0,9311	216,61	0,0021	0,9673	330,07
Sed F	0,0016	0,9345	433,22	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131
Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131

MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DA FLORESTA)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed G	0,0248	0,9692	27,95	-	-	-
Sed H	0,0190	0,9820	36,48	-	-	-
Sed I	0,0209	0,9734	33,16	-	-	-
Sed J	0,0207	0,9704	33,49	-	-	-
Sed K	0,0300	0,9236	23,10	-	-	-
Sed L	0,0198	0,9721	35,01	-	-	-

Sedimentos G, H e I incubados com iodato-131

Sedimentos J, K e L incubados com iodeto-131

MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - ZINCO-65 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL X SEDIMENTOS DA FLORESTA)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed P	0,1711	0,9469	4,05	0,0254	0,8817	27,29
Sed Q	0,2258	0,9479	3,07	0,048	0,9643	14,44
Sed R	0,0922	0,9949	7,52	0,0348	0,9856	19,92
Sed S	0,0797	0,9585	8,70	-	-	-
Sed T	0,0856	0,9853	8,10	-	-	-
Sed U	0,0557	0,9854	12,44	-	-	-
Sed V	0,0408	0,9853	16,99	-	-	-
Sed X	0,1116	0,8760	6,21	-	-	-

Sedimentos P, Q, R e S da floresta incubados com zinco-65

Sedimentos T, U, V e X Do canal de maré incubados com zinco-65

MÊS DE NOVEMBRO DE 2003 – IODO-131 COM FLUXO DE AR APÓS TROCA
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	0,0054	0,9489	128,36	-	-	-
Sed B	0,0135	0,8169	51,34	-	-	-
Sed C	0,0087	0,9517	79,67	-	-	-
Sed D	0,0101	0,8954	68,63	-	-	-

Sedimentos A, B, C e D incubados com iodato-131

MÊS DE NOVEMBRO DE 2003 – IODO-131 SEM FLUXO DE AR APÓS TROCA
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed E	0,0139	0,9308	49,87	-	-	-
Sed F	0,0082	0,9688	84,53	-	-	-
Sed G	0,0094	0,8874	73,74	-	-	-
Sed H	0,0074	0,9732	93,67	-	-	-

Sedimentos E, F, G e H incubados com iodato-131

MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE N₂
(SEDIMENTOS DO CANAL)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed D	0,0057	0,9738	121,60			
Sed E	0,0075	0,9212	92,42			

Sedimentos D e E incubados com iodato-131

MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS MONTADOS)

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed P	0,0036	0,9916	192,54	-	-	-
Sed Q	0,0059	0,9981	117,48	-	-	-
Sed R	0,0030	0,9850	231,05	-	-	-
Sed T	0,0030	0,9900	231,05	-	-	-
Sed U	0,0058	0,9553	119,51	-	-	-
Sed X	0,0058	0,9180	119,51	-	-	-

Sedimentos P e Q, calcinados e incubados com iodato-131

Sedimentos R e T tratados com NaOH 1M e incubados com iodato-131

Sedimentos U e X sem tratamento e incubados com iodato-131

MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR ANTES DA
PERCOLAÇÃO

Amostra	K₁	R²	t_{1/2}	K₂	R²	t_{1/2}
Sed A	0,2130	0,9995	32,54	0,0046	0,9065	150,68
Sed B	0,0109	1	63,59	0,0054	0,9999	128,36
Sed C	0,0262	0,9693	26,46	0,0087	0,9870	79,67

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131

Apêndice D

MÊS DE DEZEMBRO DE 2002 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B				SEDIMENTO C			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	462	1	1126	3,61	440	1	2081	2,10	278	1	2044	2,55
17	263	2	399	1,80	359	2	141	2,25	231	2	166	1,41
41	190	3	664	1,99	221	3	129	2,54	148	3	94	1,34
68	181	4	679	1,96	195	4	127	1,91	140	4	67	1,54
93	174	5	341	1,63	179	5	117	1,26	120	5	78	2,86
117	124	6	128	4,30	139	6	146	1,45	97	6	52	1,58
141	98	-	-	-	113	7	140	4,03	75	-	-	-
166	70	-	-	-	109	-	-	-	57	-	-	-
186	60	-	-	-	96	-	-	-	56	-	-	-

SEDIMENTO D					SEDIMENTO E				SEDIMENTO F			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	1093	1	11475	2,02	948	1	2339	1,98	941	1	1565	3,44
17	646	2	188	1,67	764	2	484	1,40	835	2	190	2,37
41	419	3	211	2,41	645	3	435	1,65	692	3	220	2,37
68	330	4	214	4,44	559	4	529	2,40	649	4	186	2,00
93	296	5	194	1,66	538	5	467	1,75	519	5	202	1,86
117	220	6	168	1,92	431	-	-	-	416	-	-	-
141	183	-	-	-	384	-	-	-	382	-	-	-
166	151	-	-	-	344	-	-	-	380	-	-	-
186	160	-	-	-	333	-	-	-	372	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131
Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131

**MÊS DE JANEIRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(AREIA DE BOA VIAGEM)**

Areia A					Areia B			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	1334	1	8183	0,85	1321	1	6814	1,06
25	1257	2	966	0,89	1112	2	2587	1,05
48	1146	3	1151	0,94	989	3	1211	1,00
72	1017	4	1103	0,85	878	4	792	1,25
96	805	5	1090	1,00	619	5	1083	1,49
117	633	6	759	0,84	639	6	744	1,14
141	593	-	-	-	602	7	531	1,95
167	566	-	-	-	596	-	-	-
189	526	-	-	-	496	-	-	-
231	506	-	-	-	501	-	-	-

Areia C					Areia D			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	2137	1	12265	1,05	2453	1	10657	1,07
25	1983	2	2814	1,05	2255	2	4352	1,03
48	1793	3	2657	0,84	1992	3	2133	0,69
72	1528	4	2123	0,92	1836	4	1719	1,29
96	1217	5	2002	1,03	1345	5	1505	0,93
117	1191	6	1268	0,68	1331	6	897	1,00
141	1060	7	1103	0,80	1303	-	-	-
167	1000	-	-	-	1206	-	-	-
189	944	-	-	-	1093	-	-	-
231	919	-	-	-	1056	-	-	-

Areias A e B incubadas com iodato-131

Areias C e D incubadas com iodeto-131

**MÊS DE FEVEREIRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B				SEDIMENTO C			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	5433	1	53846	15,71	4931	1	59253	8,03	5479	1	87859	10,72
18	3960	2	7798	17,54	3958	2	6083	6,72	4525	2	5600	9,06
43	3161	3	7613	14,89	3098	3	4800	6,85	4181	3	4253	8,08
71	2764	4	7537	13,87	2541	4	4828	6,93	3548	4	4516	7,65
90	2473	5	6059	13,05	2265	5	3922	9,36	3234	5	4131	8,47
120	2003	6	4762	14,39	1888	6	3924	13,78	2689	6	3393	4,98
140	1838	7	4596	9,20	1671	7	2786	15,06	2305	-	-	-
163	1523	8	2616	3,33	1408	8	2642	12,07	2048	-	-	-
187	1503	-	-	-	1263	-	-	-	1736	-	-	-
211	1421	-	-	-	1153	-	-	-	1554	-	-	-
238	1540	-	-	-	1136	-	-	-	1389	-	-	-

SEDIMENTO D					SEDIMENTO E				SEDIMENTO F			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	3345	1	51580	7,96	2736	1	32676	5,40	3079	1	58069	16,93
18	2134	2	3480	4,24	2250	2	2546	6,87	2527	2	619	7,60
43	1470	3	1209	6,54	1774	3	1591	5,20	1991	3	637	3,67
71	1592	4	1126	5,87	1009	4	1512	4,79	1537	4	789	3,12
90	874	5	1132	4,88	1351	5	1403	5,98	1401	5	801	3,11
120	612	6	1045	5,64	1175	6	1182	6,87	957	6	889	4,39
140	461	7	883	6,97	912	7	1020	6,56	572	-	-	-
163	451	8	595	-	896	8	894	7,44	555	-	-	-
187	374	9	590	-	794	-	-	-	461	-	-	-
211	324	-	-	-	745	-	-	-	413	-	-	-
238	277	-	-	-	636	-	-	-	391	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131
Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131

**MÊS DE MARÇO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR E TROCA D'ÁGUA
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	791	1	14948	9,43	1054	1	12005	5,2
51	793	2	595	7,62	814	2	1066	4,1
97	649	3	499	7,45	631	3	719	2,7
147	469	4	799	6,59	489	4	535	7,4
168	415	5	1146	12,67	466	5	550	3,1
215	335	6	739	11,13	407	6	636	1,4
(troca)	-	-	-	-	-	7	585	3,7
215	35	-	-	-	24	-	-	-
239	90	-	-	-	115	-	-	-
263	95	-	-	-	133	-	-	-
287	58	-	-	-	102	-	-	-
311	50	-	-	-	109	-	-	-
359	125	-	-	-	106	-	-	-

SEDIMENTO C					SEDIMENTO D			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	1790	1	13991	9,6	1209	1	12590	5,1
51	740	2	3146	19,2	784	2	2078	8,6
97	434	3	2662	19,6	572	3	1103	7,7
147	265	4	3245	14,5	421	4	661	6,7
168	209	5	2232	13,4	362	5	517	7,0
215	151	6	1842	7,8	270	6	534	5,1
(troca)	-	7	213	6,3	-	7	577	3,9
215	104	-	-	-	36	-	-	-
239	65	-	-	-	105	-	-	-
263	55	-	-	-	60	-	-	-
287	46	-	-	-	62	-	-	-
311	37	-	-	-	48	-	-	-
359	30	-	-	-	46	-	-	-

Sedimentos A e B incubados com iodato-131 (com troca de coluna d'água)
Sedimentos C e D incubados com iodeto-131 (com troca de coluna d'água)

**MÊS DE ABRIL DE 2003 IODO-131 COM FLUXO COM AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B				SEDIMENTO C			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	2333	1	26483	3,59	2736	1	20296	4,92	2208	1	14096	5,95
24	1175	2	4796	7,92	1112	2	5474	2,67	1008	2	2268	3,38
48	762	3	300	4,99	627	3	923	3,44	600	3	574	2,42
72	459	4	336	3,85	453	4	357	4,15	389	4	167	2,85
96	353	5	218	5,00	295	5	270	4,45	272	5	99	3,43
120	290	6	189	5,20	239	6	193	5,84	217	6	92	4,57
(troca)	-	7	153	4,88	-	7	186	2,11	-	7	108	3,17
312	126	8	156	-	149	-	-	-	86	-	106	3,01

SEDIMENTO D					SEDIMENTO E				SEDIMENTO F			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	3567	1	20400	7,02	3285	1	19430	5,00	3116	1	25071	2,98
24	1585	2	7615	6,56	1962	2	5840	9,76	1164	2	1350	2,43
48	1108	3	1070	8,23	1661	3	2241	6,16	893	3	513	5,46
72	782	4	448	7,62	1333	4	1538	4,11	675	4	623	3,08
96	648	5	415	5,81	1156	5	689	6,66	621	5	658	2,97
120	560	6	426	8,33	904	6	347	5,51	547	6	661	1,99
(troca)	-	7	397	5,99	-	7	285	6,07	-	-	-	-
312	195	-	-	-	83	8	377	7,49	29	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131 (com troca de coluna d'água)
Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131 (com troca de coluna d'água)

**MÊS DE SETEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	-	1	6400	4,02	1001	1	7039	3,40
26	-	2	3126	4,47	725	2	2604	2,31
96	-	3	2560	5,71	514	3	2728	2,43
120	-	4	1175	3,83	442	4	2201	2,88
144	-	5	1620	3,99	509	5	1187	3,76
216	-	6	962	4,23	230	6	499	2,06
263	-	7	326	5,15	241	7	457	1,95
-	-	8	494	4,72	-	8	445	2,87
-	-	9	690	4,16	-	9	413	3,13

SEDIMENTO D					SEDIMENTO E			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	954	1	6610	13,01	948	1	6010	2,80
26	906	2	1155	6,88	896	2	1457	1,71
96	706	3	1222	6,27	608	3	1223	2,25
120	665	4	1311	6,83	531	4	1110	1,49
144	606	5	1247	5,69	456	5	1147	2,53
216	492	6	1153	6,06	374	6	1052	3,06
263	462	7	611	5,55	272	7	510	1,79
-	-	8	616	5,34	-	8	412	2,97
-	-	9	547	7,12	-	9	343	3,23

Sedimentos A e B incubados com iodato-131

Sedimentos D e E incubados com iodeto-131

**MÊS DE SETEMBRO DE 2003 - ZINCO-65 e COBALTO-58 FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO M					SEDIMENTO N				SEDIMENTO O			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	629	1	27471	-	652	1	30444	-	622	1	31847	-
26	165	2	9667	-	191	2	4818	-	236	2	8159	-
96	12	3	8954	-	39	3	5377	-	45	3	6121	-
120	6	4	6361	-	17	4	5798	-	28	4	5059	-
168	62	5	4703	-	-	5	3115	-	110	5	3419	-
(troca)	-	6	2877	-	-	6	345	-	-	6	2457	-
168	398	7	1805	-	157	7	27	-	155	7	852	-
173	6	8	98	-	7	8	0	-	8	8	12	-
218	10	9	0	-	15	9	5	-	43	-	-	-

SEDIMENTO P					SEDIMENTO Q				SEDIMENTO R			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	274	1	4958	-	265	1	6249	-	292	1	6727	-
26	44	2	4916	-	117	2	1369	-	81	2	3449	-
96	8	3	2932	-	28	3	1154	-	19	3	1302	-
120	4	4	999	-	17	4	1058	-	10	4	1131	-
168	23	5	378	-	67	5	924	-	60	5	794	-
(troca)	-	6	111	-	-	6	458	-	-	6	449	-
168	52	7	3	-	182	7	0	-	67	7	404	-
173	10	8	0	-	7	8	0	-	13	8	251	-
218	15	-	-	-	21	-	-	-	27	-	-	-

Sedimentos M, N e O incubados com Co-65 (com troca de coluna d'água)

Sedimentos P, Q e R incubados com Zn-65 (com troca de coluna d'água)

**MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - IODO-131 EM ÁGUA ESTAGNADA
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B				SEDIMENTO C			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	967	1	5935	5,81	967	1	4357	5,04	967	1	1373	5,45
0,25	898	2	1913	5,36	882	2	893	6,42	936	2	1164	5,88
2	868	3	688	6,14	878	3	930	7,57	894	3	997	7,82
8	839	4	253	5,59	893	4	915	5,88	892	4	902	4,62
14	837	5	207	6,43	883	5	866	6,09	912	5	441	5,43
45	-	6	199	6,96	835	6	823	4,94	852	-	-	-
88	-	7	95	5,85	786	7	403	5,51	824	-	-	-
112	-	-	-	-	754	-	-	-	753	-	-	-
256	-	-	-	-	517	-	-	-	651	-	-	-
405	-	-	-	-	578	-	-	-	861	-	-	-
430	-	-	-	-	397	-	-	-	760	-	-	-

SEDIMENTO D					SEDIMENTO E				SEDIMENTO F			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	1096	1	2079	7,56	1096	1	5876	9,49	1096	1	3333	4,37
0,25	1099	2	1326	5,89	1090	2	1166	6,99	1102	2	1576	2,57
2	1070	3	1108	6,58	1042	3	956	8,08	1061	3	1450	3,85
8	1025	4	896	7,41	1058	4	815	9,14	1027	4	1232	4,34
14	1075	5	730	8,62	1014	5	777	7,51	1066	5	1117	4,99
45	977	6	636	5,97	929	6	727	10,44	944	6	904	2,16
88	946	7	483	5,54	1016	7	653	8,13	995	7	798	4,71
112	893	8	578	7,43	899	8	8	5,77	897	-	-	-
256	800	-	-	-	691	-	-	-	706	-	-	-
405	1077	-	-	-	867	-	-	-	953	-	-	-
430	912	-	-	-	653	-	-	-	858	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131

Sedimentos D, E e F incubados com iodeto-131

**MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DA FLORESTA)**

SEDIMENTO G					SEDIMENTO H				SEDIMENTO I			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	967	1	20012	11,36	967	1	18467	9,57	967	1	7912	5,84
0,25	937	2	4350	9,77	961	2	1317	10,82	953	2	959	8,55
2	913	3	2470	8,84	917	3	977	7,79	916	3	582	8,98
8	588	4	491	8,55	694	4	382	7,40	688	4	317	7,76
14	416	5	393	10,43	604	5	178	2,79	602	5	174	6,12
45	160	6	299	7,66	289	6	129	9,03	233	6	162	5,66
88	75	7	219	8,87	202	7	83	8,35	151	7	124	5,60
112	43	8	130	8,92	98	8	67	5,96	64	8	108	5,43
141	28	9	103	-	58	-	-	-	53	-	-	-

SEDIMENTO J					SEDIMENTO K				SEDIMENTO L			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	1096	1	23449	7,35	1096	1	18611	4,15	1096	1	15613	5,97
0,25	1103	2	3011	8,15	1111	2	328	4,03	1108	2	710	15,60
2	1049	3	1305	8,04	999	3	244	3,68	1049	3	353	11,68
8	681	4	173	6,95	684	4	253	3,35	815	4	164	8,28
14	527	5	168	8,75	503	5	326	5,05	639	5	172	9,94
45	291	6	149	9,29	271	6	329	5,48	267	6	100	8,09
88	153	7	112	10,98	-	7	332	5,17	172	7	61	9,41
112	71	8	84	5,52	-	8	273	4,28	90	8	45	10,20
141	59	-	-	-	-	9	311	2,88	68	-	-	-

Sedimentos G, H e I incubados com iodato-131

Sedimentos J, K e L incubados com iodeto-131

**MÊS DE OUTUBRO DE 2003 - ZINCO-65 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS DO CANAL X SEDIMENTOS DA FLORESTA)**

SEDIMENTO P					SEDIMENTO Q				SEDIMENTO R				SEDIMENTO S			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	247	1	5799	-	247	1	5761	-	247	1	5430	-	247	1	5829	-
0,25	166	2	1677	-	221	2	2129	-	210	2	241	-	187	2	1956	-
2	149	3	66	-	191	3	261	-	190	3	5	-	171	3	1476	-
6	62	4	0	-	61	4	0	-	125	4	2	-	93	4	116	-
12	98	5	0	-	56	5	0	-	72	5	0	-	52	5	2	-
18	84	6	0	-	41	6	0	-	54	6	0	-	33	6	0	-
24	82	7	0	-	28	7	0	-	45	7	0	-	22	7	0	-
30	60	8	0	-	20	8	0	-	38	8	0	-	20	8	0	-
(troca)	-	9	0	-	-	9	0	-	-	9	0	-	-	9	0	-
30	91	10	0	-	37	-	-	-	64	10	0	-	46	10	0	-
54	4	-	-	-	7	-	-	-	5	-	-	-	5	-	-	-
98	5	-	-	-	13	-	-	-	4	-	-	-	3	-	-	-

SEDIMENTO T					SEDIMENTO U				SEDIMENTO V				SEDIMENTO X			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	247	1	4754	-	247	1	2964	-	247	1	5774	-	247	1	4282	-
0,25	227	2	1934	-	229	2	1159	-	224	2	179	-	220	2	2033	-
2	205	3	1129	-	214	3	1089	-	205	3	1	-	190	3	1663	-
6	120	4	901	-	144	4	516	-	181	4	0	-	85	4	753	-
12	64	5	603	-	101	5	413	-	123	5	9	-	38	5	433	-
18	41	6	628	-	75	6	375	-	99	6	0	-	78	6	246	-
24	28	7	326	-	60	7	1033	-	82	7	0	-	10	7	1323	-
30	18	8	140	-	43	-	-	-	69	-	-	-	7	-	-	-
(troca)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	29	-	-	-	63	-	-	-	98	-	-	-	22	-	-	-
54	5	-	-	-	3	-	-	-	9	-	-	-	2	-	-	-
98	3	-	-	-	2	-	-	-	8	-	-	-	2	-	-	-

Sedimentos P, Q, R e S da floresta incubados com zinco-65 (com troca de coluna d`água)

Sedimentos T, U, V e X Do canal de maré incubados com zinco-65 (com troca de coluna d`água)

MÊS DE NOVEMBRO DE 2003 – IODO-131 COM FLUXO DE AR APÓS TROCA (SEDIMENTOS DO CANAL)

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B				SEDIMENTO C				SEDIMENTO D			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	437	1	1361	0,91	437	1	2982	1,49	437	1	1962	3,11	437	1	2616	1,94
0,25	430	2	282	2,76	425	2	991	1,11	451	2	172	2,41	445	2	1104	2,22
32	266	3	246	2,95	73	3	826	2,08	230	3	140	3,91	110	3	766	1,53
109	176	4	178	1,56	18	4	752	2,37	110	4	92	4,18	96	4	290	1,83
157	144	5	124	1,70	15	5	522	2,61	74	5	76	4,03	51	5	87	2,15
213	113	6	121	-	9	6	258	2,87	53	6	77	4,29	32	6	44	2,32
254	101	7	134	3,57	10	7	83	2,72	46	7	38	-	22	7	40	3,70
(troca)	-	8	66	5,30	-	8	9	2,43	-	8	32	-	-	8	22	3,39
254	3	9	72	7,72	3	9	11	2,55	4	-	-	-	4	-	-	-
273	20	-	-	-	6	-	-	-	11	-	-	-	9	-	-	-
320	25	-	-	-	4	-	-	-	17	-	-	-	13	-	-	-
356	18	-	-	-	5	-	-	-	11	-	-	-	9	-	-	-
413	17	-	-	-	4	-	-	-	10	-	-	-	8	-	-	-
454	16	-	-	-	3	-	-	-	10	-	-	-	8	-	-	-
503	11	-	-	-	3	-	-	-	8	-	-	-	6	-	-	-
581	7	-	-	-	2	-	-	-	4	-	-	-	4	-	-	-

Sedimentos A, B, C e D incubados com iodato-131 (com troca de coluna d`água)

**MÊS DE NOVEMBRO DE 2003 – IODO-131 SEM FLUXO DE AR APÓS TROCA
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO E					SEDIMENTO F				SEDIMENTO G				SEDIMENTO H			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	437	1	1339	1,96	437	1	1380	1,86	437	1	1720	0,99	437	1	830	1,32
0,25	435	2	521	2,32	429	2	274	1,28	415	2	526	1,03	386	2	206	1,68
32	154	3	371	1,73	282	3	260	1,60	180	3	359	1,00	301	3	207	2,72
109	40	4	308	2,64	122	4	254	1,75	69	4	193	1,34	153	4	206	2,84
157	20	5	306	-	88	5	232	-	43	5	168	1,59	46	5	185	5,72
213	15	6	288	2,78	68	6	212	3,23	39	6	144	3,01	97	6	111	8,00
254	12	7	135	3,34	52	7	107	4,39	34	7	72	2,75	51	7	82	4,22
(troca)	-	8	138	3,12	-	-	-	-	-	8	69	2,84	-	-	-	-
254	5	-	-	-	4	-	-	-	4	9	57	3,22	3	-	-	-
273	3	-	-	-	3	-	-	-	5	-	-	-	4	-	-	-
320	7	-	-	-	13	-	-	-	10	-	-	-	9	-	-	-
356	15	-	-	-	19	-	-	-	12	-	-	-	12	-	-	-
413	35	-	-	-	35	-	-	-	37	-	-	-	35	-	-	-
454	42	-	-	-	41	-	-	-	42	-	-	-	38	-	-	-
503	41	-	-	-	40	-	-	-	37	-	-	-	36	-	-	-
581	28	-	-	-	28	-	-	-	20	-	-	-	23	-	-	-

Sedimentos E, F, G e H incubados com iodato-131 (com troca de coluna d'água)

**MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE N₂
(SEDIMENTOS DO CANAL)**

SEDIMENTO D					SEDIMENTO E			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	287	1	5886	2,16	284	1	11593	2,70
0,25	257	2	2406	2,65	265	2	2011	3,23
24	177	3	3118	1,45	160	3	1403	3,19
70	149	4	1908	1,04	114	4	1653	2,50
121	114	5	1705	1,66	85	5	1660	2,64
161	92	6	1253	1,79	73	6	1729	2,37
216	68	7	1323	3,15	72	7	1059	2,76
-	-	8	1122	3,19	-	8	844	2,98

Sedimentos D e E incubados com iodeto-131

**MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR
(SEDIMENTOS EMPACOTADOS)**

SEDIMENTO P					SEDIMENTO Q			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	203	1	4763	0,83	203	1	5363	0,76
0,25	190	2	472	0,82	196	2	1665	0,79
24	184	3	187	0,83	166	3	586	0,79
70	171	4	168	0,80	132	4	257	0,81
238	89	5	152	0,81	47	5	192	0,70
276	72	6	129	0,82	36	6	160	0,77
392	48	-	-	-	20	7	152	0,8

SEDIMENTO R					SEDIMENTOS			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	203	1	4644	0,47	203	1	4519	0,64
0,25	189	2	1432	0,50	191	2	1103	0,59
24	173	3	1196	0,59	160	3	744	0,61
70	165	4	281	0,41	159	4	412	0,61
238	102	5	195	0,46	91	5	335	0,67
276	89	6	177	0,52	78	6	275	0,58
392	56	-	-	-	57	7	234	0,50

SEDIMENTO U					SEDIMENTO X			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	203	1	7851	3,12	203	1	8453	2,87
0,25	202	2	270	3,64	197	2	164	3,54
24	110	3	285	4,23	122	3	123	3,62
70	141	4	202	3,66	158	4	110	4,01
238	37	5	245	2,98	46	5	126	5,93
276	32	6	238	5,11	24	6	106	4,15
392	20	7	224	2,74	23	7	86	3,77
-	-	8	144	4,90	-	8	78	-

Sedimentos P e Q, calcinados e incubados com iodato-131

Sedimentos R e T tratados com NaOH 1M e incubados com iodato-131

Sedimentos U e X sem tratamento e incubados com iodato-131

MÊS DE DEZEMBRO DE 2003 - IODO-131 COM FLUXO DE AR ANTES DA PERCOLAÇÃO

SEDIMENTO A					SEDIMENTO B				SEDIMENTO C			
Tempo (h)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)	Ativ. (Bq/mL)	Prof. (cm)	Ativ. (Bq)	M. org. (%)
0	264	1	9217	2,09	247	1	4146	7,40	236	1	8650	2,93
0,25	252	2	1510	1,86	238	2	1052	2,09	232	2	1956	2,17
24	146	3	524	2,23	183	3	440	4,15	91	3	1175	2,04
70	56	4	136	3,44	142	4	150	2,49	35	4	526	3,52
121	37	5	112	2,71	108	5	80	3,26	20	5	117	3,26
161	32	6	80	3,04	88	6	67	4,33	15	6	126	2,49
216	28	7	52	2,63	79	7	67	3,63	10	7	181	3,77
-	-	8	50	3,92	-	8	145	4,07	-	-	-	-

Sedimentos A, B e C incubados com iodato-131

Tabela com alguns erros associados às medidas radiométricas neste trabalho

Atividade (Bq/mL)	Erro (%)
3567	0,94
1760	1,14
1056	1,5
791	1,79
445	2,24
295	2,72
174	3,49
41	7,9