

Ao Professor  
Otto Alcides Ohlweiler,  
pelo seu exemplo de  
dedicação à Química  
e ao trabalho científico.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1986 e dezembro de 1988. no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. EUCLYDES FRANCISCO DA ROCHA FRAGA, e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela Banca Examinadora composta pelos professores

Dr Dimitrios Samios

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr Lavinel Ionescu

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr Adalberto Vazques

Instituto de Física

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE BETA TOTAL  
NA "PESCADA" DAS VIZINHANÇAS DO PORTO DE RIO GRANDE,  
RIO GRANDE DO SUL

FOR

NÁDYA PESCE DA SILVEIRA  
QUÍMICA INDUSTRIAL

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química  
da Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
para a obtenção do título de  
Mestre em Química

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1986 e dezembro de 1988, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Euclides Francisco da Rocha Fraga, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Nádyá Pesce da Silveira



## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. EUCLYDES DA ROCHA FRAGA pela amizade, dedicação e orientação.
- À Prof<sup>a</sup>. TÂNIA M. SALGADO, pela amizade e valiosa colaboração.
- Ao Biólogo CARLOS PORTO DA SILVA, pelo grande auxílio e interesse demonstrado.
- À MARIA TEREZA CAMPEZATTO, pela grande ajuda.
- À PESCAL S.A., pelo fornecimento das amostras.
- À ICOTRON S.A., pelo fornecimento de lâminas de alumínio.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida.
- Aos Professores HELION F. DA TRINDADE, LEDA JARDIM, E DIONE A. PINTAÚDE, pelo auxílio prestado.
- Aos colegas GLAUBER J.B. SOARES e CARMEM KLOSTER CUNHA, pela colaboração gratuita e desinteressada.

# ÍNDICE GERAL

	pag.
ÍNDICE DAS FIGURAS.....	XII
ÍNDICE DAS TABELAS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO I	
A RADIOATIVIDADE NO MEIO AMBIENTE MARINHO.....	7
1.1. INTRODUÇÃO.....	7
1.2. AS PRINCIPAIS FONTES DE RADIAÇÃO NO MEIO AMBIENTE MARINHO..	11
1.2.1. Radioatividade Natural.....	11
1.2.2. Radiação Cósmica.....	12
1.2.3. Radioatividade Artificial.....	13
1.3. DISTRIBUIÇÃO E MOVIMENTO DE RADIONUCLÍDEOS NO MAR.....	19
1.4. ASSIMILAÇÃO E ACUMULAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS PELOS ORGANISMOS MARINHOS.....	21
1.4.1. Aspectos Gerais.....	21
1.4.2. Acumulação de Radionuclídeos.....	23

1.4.2.1. Acumulação dos Produtos de Fissão.....	25
1.4.2.2. Acumulação de Outros Radionuclídeos.....	34
1.5. EFEITOS DA POLUIÇÃO RADIOATIVA NO MEIO AMBIENTE MARINHO....	37
1.5.1. Efeitos nos Peixes.....	37
1.5.2. A Cadeia Alimentar.....	38
1.5.2.1. Fitoplâncton e algas.....	40
1.5.2.2. Zooplâncton.....	41
1.5.2.3. Animais Bentônicos.....	41
1.5.2.4. Peixes de Superfície.....	42
1.5.2.5. Peixes de Profundidade.....	43
1.5.3. O Problema do Lixo Atômico no Meio Ambiente Marinho.....	44
1.5.4. A Situação de Emergência.....	48

## CAPÍTULO II

A COMPOSIÇÃO MINERAL DOS TECIDOS DE PEIXES.....	50
2.1. COMPOSIÇÃO DO RESÍDUO MINERAL.....	51
2.1.1. Fatores que Afetam a Composição dos Tecidos dos Peixes.....	51
2.1.1.1. Estação do Ano e Hábitos Alimentares.....	52
2.1.1.2. Localização Geográfica.....	52
2.1.1.3. Heterogeneidade dos Tecidos.....	52
2.1.1.4. Idade.....	54
2.1.2. Composição Mineral.....	54

2.2. CONCLUSÕES.....	61
<b>CAPITULO III</b>	
<b>A MINERALIZAÇÃO DE TECIDOS ORGÂNICOS.....</b>	<b>63</b>
3.1. INTRODUÇÃO.....	64
3.2. MÉTODOS DE OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	64
3.2.1. Mineralização a Seco.....	64
3.2.2. Mineralização a Seco em Oxigênio Ativado.....	68
3.2.3. Mineralização por Via Úmida.....	69
3.2.3.1. Oxidação por Ácidos Nítrico e Sulfúrico, com ou sem auxílio de Ácido Perclórico ou Peróxido de Hidrogênio.....	70
3.2.3.2. Oxidação por Ácidos Nítrico e Perclórico...	71
3.2.3.3. Oxidação por Ácido Nítrico e Nitrato de Amônio.....	72
3.2.3.4. Oxidação por Peróxido de Hidrogênio na presença de Ferro como catalisador.....	72
3.2.3.5. Oxidação por Peróxido de Hidrogênio a 50%..	73
3.2.4. Método de Mineralização Adotado.....	73
3.2.4.1. Introdução.....	73
3.2.4.2. Estudos sobre Métodos de Mineralização.....	74
3.2.4.3. Método Adotado.....	78
3.2.4.3.1. Considerações Gerais.....	78
3.2.4.3.2. Princípio.....	78

3.2.4.3.3. Decomposição e Mineralização.....	81
3.2.4.3.4. Modificações Propostas.....	82
3.2.4.3.4.1. Degradação Parcial Prévia da Amostra.....	82
3.2.4.3.4.2. Controle da Formação de Espuma.....	83
3.2.4.3.5. Vantagens do Método.....	84
3.2.4.3.6. Desvantagens do Método.....	85

## CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DA ESPÉCIE ANALISADA E SUA ÁREA DE OCORRÊNCIA.....	87
4.1. TOPOGRAFIA.....	87
4.2. HIDROGRAFIA.....	87
4.3. OCORRÊNCIA.....	88
4.4. CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS DA ESPÉCIE.....	90
4.4.1. Classificação.....	90
4.4.2. Tamanho.....	90
4.4.3. Habitat.....	91
4.5. UTILIZAÇÃO PELO HOMEM.....	91
4.5.1. Pesca.....	91
4.5.2. Consumo.....	91

## CAPÍTULO V

A TÉCNICA EXPERIMENTAL EMPREGADA.....	92
5.1. AMOSTRAGEM.....	93
5.1.1. Introdução.....	93
5.1.2. Coleta.....	93
5.1.3. Estocagem.....	94
5.1.4. Limpeza.....	95
5.1.5. Dissecação.....	95
5.1.5.1. Medição.....	96
5.1.5.2. Separação das Partes a Analisar.....	96
5.1.6. Preparação das Amostras para Mineralização.....	96
5.1.6.1. Pesagem.....	97
5.2. MINERALIZAÇÃO.....	98
5.2.1. Reagentes.....	98
5.2.1.1. Tripsina.....	98
5.2.1.2. Tri(hidroximetil)amino metano.....	98
5.2.1.3. Sulfato Ferroso.....	99
5.2.1.4. Água Oxigenada a 30%.....	99
5.2.1.5. Éter Etílico.....	99
5.2.2. Marcha da Reação.....	100
5.2.3. Condições de Reação.....	101
5.2.3.1. Temperatura.....	101
5.2.3.2. Tempo de Reação.....	101
5.2.3.3. Gasto de Reagente.....	103
5.2.3.4. Determinação do Ponto Final.....	104
5.2.3.4.1. Secagem do Resíduo.....	105

5.2.3.4.2. Pesagem do Resíduo.....	105
5.3. CONTAGEM DA ATIVIDADE BETA.....	106
5.3.1. Preparação da Amostra.....	106
5.3.1.1. Introdução.....	106
5.3.1.2. Preparação das Plaquetas para Contagem.....	107
5.3.1.2.1. Plaquetas de Alumínio.....	107
5.3.1.2.2. Película Protetora.....	108
5.3.2. Unidades Empregadas.....	108
5.3.3. Equipamento Detector de Radiação Beta.....	108
5.3.3.1. Introdução.....	108
5.3.3.2. Detectores de Radiação Beta Testados.....	109
5.3.3.2.1. Tubo Geiger-Müller.....	109
5.3.3.2.2. Cintilador Beta.....	110
5.3.3.3. Conclusões.....	111
5.3.3.4. Conjunto de Contagem Empregado.....	111
5.3.3.4.1. Castelo de Chumbo.....	111
5.3.3.4.2. Equipamento Eletrônico.....	111
5.3.3.4.3. Eficiência do Sistema de Contagem.....	112
5.3.4. Determinação do "Fundo".....	113
5.3.4.1. Sistema Utilizado.....	113
5.4. DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO.....	114
5.4.1. Introdução.....	114
5.4.2. Método Adotado.....	114
5.4.2.1. Considerações Preliminares.....	114

5.4.2.2. Equipamento Empregado.....	115
5.4.2.3. Limitações do Método.....	115
5.4.3. Interferentes.....	117
5.4.3.1. Interferência Espectral.....	117
5.4.3.2. Influência de Diversos Elementos.....	117
5.4.3.3. Interferência de Substâncias Inorgânicas presentes na Amostra.....	118
5.4.3.4. Ânions.....	118
5.4.3.4.1. Interferência do Ânion Fosfato na Determinação de Potássio em Tecido Ósseo.....	119
5.4.3.5. Influência de Propriedades Físico- Químicas da Solução.....	122
5.4.4. Preparação das Amostras para a Determinação de Potássio.....	123
5.4.5. Preparação dos Padrões de Potássio.....	123

## CAPÍTULO VI

RESULTADOS.....	125
6.1. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	125
6.2. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	126
6.3. RESULTADOS ENCONTRADOS.....	129



**CAPÍTULO VII**

<b>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....</b>	<b>139</b>
7.1. DISCUSSÃO.....	139
7.2. CONCLUSÕES.....	145
7.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	146

**CAPÍTULO VIII**

<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>147</b>
--------------------------	------------

## ÍNDICE DAS FIGURAS

FIGURA	I - Acumulação de céσιο nos músculos de um "killifish".....	31
FIGURA	II - Cadeia alimentar no ecossistema marinho.....	39
FIGURA	III - Dose de radiação para órgãos críticos de pessoas consumindo 1 Kg de carne de peixe capturado a 1 Km do ponto de despejo de 20% de combustível nuclear, vários tempos após o despejo.....	45
FIGURA	IV - Concentração de gordura em diferentes partes de filé de arenque.....	53
FIGURA	V - Mapa da região onde foram obtidas as amostras de pescada.....	89
FIGURA	VI - Peixe marinho <i>Cynoscion striatus</i> ("pescada").....	90
FIGURA	VII - Efeitos de ionização e auto-absorção em uma curva de intensidade/concentração para o potássio.....	116
FIGURA	VIII - Curva de calibração para determinação de potássio nos ossos.....	120
FIGURA	IX - Curva de calibração feita a partir dos padrões de potássio, para determinação de K nos ossos.....	121

## ÍNDICE DAS TABELAS

TABELA	I - Radioatividade natural no mar.....	12
TABELA	II - Intensidades relativas da radiação cósmica no meio ambiente em que vivemos.....	13
TABELA	III - Porcentagem da radioatividade total conferida por certos produtos de fissão de interesse biológico, a diferentes tempos após a fissão.....	15
TABELA	IV - Dados experimentais do estado físico-químico dos produtos de fissão na água do mar.....	16
TABELA	V - Pesos relativos para problemas de contaminação marinha <sup>12</sup> .....	18
TABELA	VI - Estado provável de produtos de fissão na água do mar.....	26
TABELA	VII - Distribuição da radioatividade no corpo da enxova, 4 horas após dose oral.....	28
TABELA	VIII - Fatores de concentração para Windscale entre 1965-1966.....	44
TABELA	IX - Teores de cloro, sódio e potássio na carne de peixes da água doce e salgada.....	55
TABELA	X - Valores para fósforo, cálcio e magnésio na carne de peixe da água doce e salgada.....	57
TABELA	XI - Teor em iodo para peixes de mar.....	58
TABELA	XII - Teor em manganês no fígado de algumas espécies de peixe marinho.....	59
TABELA	XIII - Teor de alguns elementos em músculo de peixes	

		marinhos da América do Sul.....	60
TABELA	XIV	- Teor em cinzas para peixes de água doce e salgada.....	62
TABELA	XV	- Recuperação (%) de radionuclídeos na cinza, após adição ao peixe cru e mineralização a seco.	66
TABELA	XVI	- Perda de material inorgânico por mineralização a seco.....	77
TABELA	XVII	- Perdas com mineralização por via úmida.....	77
TABELA	XVIII	- Aplicação da mineralização por via úmida com $H_2O_2/Fe^{2+}$ .....	79
TABELA	XIX	- Tempo necessário para que alguns materiais biológicos sejam mineralizados até cinza branca.....	82
TABELA	XX	- Dados relativos à mineralização de 9 amostras de músculo de "pescada".....	126
TABELA	XXI	- Mês e ano de ocorrência, tamanho e idade dos espécimens amostrados.....	130
TABELA	XXII	- Dados experimentais das 96 amostras de "pescada" analisadas.....	131
TABELA	XXIII	- Resultados experimentais para as 96 amostras de "pescada" analisadas.....	133
TABELA	XXIV	- Resultados experimentais não rejeitados para as amostras de "pescada" analisadas.....	135

## RESUMO

O presente trabalho determina o teor da atividade beta total, estranha ao  $^{40}\text{K}$ , na pele, músculo, fígado e ossos da "pescada" (*Cynoscion striatus*) do litoral do Rio Grande do Sul, porto de Rio Grande.

As amostras foram tomadas mensalmente, por um período de doze meses, de novembro de 1987 a outubro de 1988.

Para mineralização das amostras, fez-se o ataque úmido, com peróxido de hidrogênio a 30%, na presença de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) como catalisador.

Para a contagem da atividade beta das amostras, utilizou-se um contador Geiger-Müller de janela delgada.

Os resultados obtidos indicam a ausência de contaminação radioativa na espécie considerada, e fornecem valores compatíveis com números citados na literatura, para outras espécies de peixes.

## ABSTRACT

The present paper determines the contents of the total beta activity in the skin, muscle, bone and liver of the "pescada" fish (*Cynoscion striatus*) found on the coast of the State of Rio Grande do Sul, more precisely near the Port of Rio Grande.

The samples were collected monthly for a period of twelve months, from November 1987 to October 1988.

The mineralization was done by wet ashing the samples with hydrogen peroxide at 30%, in the presence of iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) as catalyst.

To count the beta activity of the samples, a thin window Geiger-Müller counter was used.

The results obtained indicate the absence of radioactive contamination in the considered species, and the values found are compatible with the literature, for other species of fish.

## INTRODUÇÃO

## INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos Raios X e da radioatividade natural, tornou-se patente que o meio ambiente está constantemente submetido a radiações ionizantes. Entretanto, somente após a Segunda Guerra Mundial e, mais recentemente, em consequência da utilização em larga escala de fontes de radiação na medicina, na indústria e na geração de energia, o assunto passou a merecer atenção especial<sup>1</sup>. Nas duas últimas décadas, com a grande expansão da utilização da energia atômica na geração de eletricidade e do emprego de elementos radioativos na indústria, a introdução de resíduos radioativos artificiais no meio ambiente tornou-se mais um aspecto do problema geral da poluição ambiental.

A introdução destes elementos no meio ambiente, dá-se principalmente de duas maneiras: a) através do "fallout", oriundo dos testes atômicos, e b) de "despejos radioativos", oriundos de reatores nucleares e demais dejetos liberados por outras atividades que utilizam este tipo de material.

Os problemas decorrentes da poluição com elementos radioativos, são diferentes daqueles introduzidos por outros tipos de poluentes. Os poluentes "convencionais" podem ser, até certo ponto, neutralizados por processos químicos e biológicos, sendo que muitas vezes os seus efeitos podem ser revertidos, bastando cessar a fonte de contaminação. Com os poluentes radioativos, no entanto, pode-se até reduzir a sua concentração no meio, através de dispersão ou diluição, mas é impossível destruir a radiação que emitem.



As características dos efeitos destes resíduos sobre o meio natural são pouco conhecidas e é muito difícil prever com segurança a evolução das interações entre os resíduos radioativos e a biosfera<sup>2</sup>. Basta verificar que foram necessárias cerca de quatro décadas para que o estudo dos efeitos biológicos das radiações ganhasse a importância necessária<sup>1</sup>.

Na grande maioria dos casos, os processos químicos e biológicos que ocorrem nos vegetais, utilizam os elementos químicos na formação de compostos, sem discriminação de sua composição isotópica, já que o efeito isotópico é desprezável, fazendo com que um radioisótopo possa ser incorporado nos organismos, desde que esteja presente no meio ambiente<sup>3</sup>.

Nos organismos complexos expostos à radiação ocorrem consequências biológicas graves, como os efeitos somáticos, que são restritos ao corpo exposto, e os efeitos genéticos, os quais são transmissíveis às gerações subsequentes<sup>1</sup>.

Como os oceanos cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e recebem o escoamento de águas continentais, tornam-se o principal reservatório de radionuclídeos<sup>4</sup>. O pequeno conhecimento dos processos radiobiológicos que têm lugar no meio ambiente marinho tornam altamente oportuno o crescimento do conhecimento sobre a acumulação de material radioativo neste meio e sua assimilação pelos organismos vivos do mesmo.

Os peixes são parte importante deste contexto e, estudando a problemática da contaminação radioativa, neste caso, contribui-se para evitar a destruição dos recursos marinhos por esta via, e uma possível contaminação do homem ao utilizar o peixe como

radionuclídeos, devido ao exposto, vem sendo mais estudada nos peixes do que em qualquer outro organismo aquático<sup>6</sup>. O presente trabalho propõe-se a verificar os níveis de "contaminação radioativa" na espécie de peixe marinho *Cynoscion Striatus* da região considerada,\* determinando a atividade beta total nos ossos, pele, fígado e músculo, em exemplares amostrados num período de 12 meses.

O estudo feito, enriqueceu-se com a aplicação de um método de oxidação da matéria orgânica, que poderá ser utilizado em situações de monitoramento.

\* Plataforma Continental do Atlântico Sul Ocidental

## OBJETIVOS

1) Escolher e desenvolver um processo de mineralização de tecidos de peixes, capaz de emprego rotineiro.

2) Testar a viabilidade prática de detectar-se baixas atividades sem o emprego de equipamento específico (anti-coincidência), compensando o emprego deste, com uma grande massa de resultados experimentais.

3) Chegar a valores de contaminação radioativa na espécie considerada, válidos para a época e o local.

**CAPÍTULO I**

**A RADIOATIVIDADE NO MEIO AMBIENTE MARINHO**

## CAPÍTULO I

### A RADIOATIVIDADE NO MEIO AMBIENTE MARINHO

#### 1.1 INTRODUÇÃO

Até o início do século XX, a radiação ionizante a que estava exposta a humanidade, constituía-se exclusivamente na radiação natural do ambiente, tendo como origem a radiação cósmica e os elementos radioativos naturais, existentes na biosfera.

A partir da descoberta dos raios X por Roentgen e da radioatividade por Becquerel, pequeníssimas frações da população passaram a receber maiores quantidades daquelas radiações.

Pode-se dizer que até 1945, apenas os raios X, o rádio usado em medicina, e a pequena quantidade de elementos radioativos empregados em pesquisa (estes dois últimos em função da necessidade do aumento de sua concentração para possibilitar seu emprego) constituíam-se nas únicas causas, capazes de aumentar a quantidade de radiação ionizante, recebida por frações da população.

De outra parte, o risco de "contaminação" por material radioativo, ou seja: a incorporação de elementos radioativos aos organismos vivos, além daquela que ocorre naturalmente, estava restrita, até aquela época, aos médicos e pacientes que empregavam rádio e, principalmente ao pequeno grupo de cientistas que estudavam a radioatividade. Evidentemente a incorporação de material radioativo a um organismo vivo, significa uma absorção bem maior de radiação pelo organismo, do que aquela oriunda da mesma quantidade de material ativo, quando localizada externamente.

Entretanto, a partir do final da Segunda Guerra Mundial, iniciando-se com as primeiras explosões nucleares, seguindo-se a elas o grande número de testes de armas atômicas e, posteriormente com o emprego em larga escala de reatores nucleares para a geração de energia e com o uso de radioisótopos na medicina e na indústria, cresceu a possibilidade de contaminação radioativa das populações.

As explosões nucleares ocorridas na superfície do solo ou acima desta, injetaram grande quantidade de material radioativo na atmosfera, material este que dispersou-se em toda a atmosfera e depois depositou-se na superfície terrestre ("fallout")<sup>1,7</sup>.

Vive-se hoje, um período em que embora sejam raras as explosões nucleares na superfície, ocorre ainda uma grande expansão na utilização da energia nuclear e de fontes radioativas para os mais variados fins, aumentando a possibilidade de contaminação. Há por isso um grande interesse em avaliar os possíveis riscos que isto possa trazer ao meio e ao homem.

Seja o material radioativo depositado na atmosfera, solo ou águas naturais, ele certamente irá afetar em maior ou menor medida as diversas formas de vida, das mais simples às mais complexas<sup>3</sup>.

Como os oceanos cobrem largas porções da Terra e, em última análise, recebem os escoamentos dos continentes, eles são os maiores receptáculos dos radionuclídeos introduzidos pelo homem na biosfera. Logo, o crescente conhecimento sobre a radioatividade nos oceanos é essencial no sentido de evitar ou

minimizar a destruição das riquezas marinhas, sendo apropriado examinar em que medida os materiais radioativos vão incorporar-se nos organismos marinhos e de que forma afetam a produtividade dos oceanos,<sup>3,4,7</sup> pois os contaminantes radioativos podem acumular-se em alimentos oriundos do mar e afetar a sua utilização como tal. Muitas espécies presentes no ambiente marinho agem como "concentradores" de certos radioelementos. Em trabalho de B.Patel et al.,<sup>8</sup> várias espécies de plâncton mostraram bioacumulação específica de  $^{137}\text{Cs}$ . Em função deste comportamento, um grande número de experimentos tem sido feitos com diferentes espécies de organismos marinhos, inclusive e principalmente com peixes.<sup>3,6,9,10,11,12,13,14,15,16,17</sup>

Não há dúvida de que o restrito conhecimento do efeito da radioatividade neste meio ambiente, proporciona grande oportunidade de estender-se o conhecimento nesta área. Como o consumo dos recursos marinhos pelo homem é grande, e como o mar tem sido objeto de crescentes estudos na área da poluição ambiental, vários setores da sociedade voltam sua atenção para o problema. A Agência Internacional de Energia Atômica (I.A.E.A.) sugere que um programa visando a prevenção e detecção de contaminação radioativa significativa para o homem, deve conter dentre outros itens, uma determinação da radioatividade em alguns componentes do meio ambiente marinho,<sup>5</sup> pois a proteção da saúde humana está relacionada a uma proteção adequada de outros sistemas biológicos no meio ambiente aquático.<sup>7</sup>

O estudo dos aspectos da vida marinha que estão relacionados direta ou indiretamente com o "fallout" e operações de

despejo de rejeitos ou dejetos radioativos, fornecem dados que podem ser utilizados para generalizações a respeito do comportamento dos radionuclídeos artificiais naquele ambiente, e seus efeitos na saúde pública e ainda permitem maior conhecimento para o caso de situações de contaminação aguda ou de situações de emergência.<sup>12</sup>



## 1.2 AS PRINCIPAIS FONTES DE RADIAÇÃO NO MEIO AMBIENTE

### MARINHO

#### 1.2.1 Radioatividade Natural

Na composição da crosta terrestre participam diversos elementos radioativos, como o  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  e os elementos pertencentes às famílias radioativas do urânio, tório e actínio.

Embora na composição das águas oceânicas participem vários elementos radioativos naturais, o nível de radiação natural nos oceanos é cerca de um décimo do que ocorre na superfície dos continentes. Isto se deve não só a que o teor de radioelementos naturais em algumas rochas é bem mais elevado do que na água dos oceanos (o  $^{40}\text{K}$ , elemento radioativo natural, está presente na maioria das rochas ígneas em quantidades 100 vezes maior do que no mar; o urânio e o tório, por sua vez, encontram-se de 3000 a 1 000 000 de vezes mais concentrados em rochas do que no mar)<sup>4</sup> mas também à intensidade da radiação cósmica, bem maior na superfície do que a alguns metros de profundidade na água.

Os elementos radioativos que ocorrem naturalmente no meio ambiente marinho são o potássio, o rubídio, o rádio, o urânio e o tório, dentre outros. O mais importante é o  $^{40}\text{K}$ , que está presente na água, no sedimento e na biota. O  $^{226}\text{Ra}$  é o principal nuclídeo de meia-vida relativamente curta presente.<sup>12,18</sup> A tabela I fornece uma relação de radioelementos presentes no mar e sua atividade total nos oceanos.

TABELA I - Radioatividade natural no mar.<sup>19</sup>

NUCLÍDEO	CONCENT. (g/ml)	ATIV. ESP. (Bq/ml)	QUANT. TOTAL NOS OCEANOS (Mt)	ATIV. TOTAL NOS OCEA- NOS (Bq)
Potássio-40	$4,5 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-2}$	63000	$1,7 \times 10^{22}$
Rubídio-87	$8,4 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-4}$	118000	$3,1 \times 10^{20}$
Urânio-238	$2,0 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-4*}$	2800	$1,4 \times 10^{20}$
Urânio-235	$1,5 \times 10^{-11}$	$3,0 \times 10^{-6*}$	21	$4,07 \times 10^{18}$
Tório-232	$1,0 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-7*}$	14	$2,96 \times 10^{17}$
Rádio-226	$3,0 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-5*}$	$4,2 \times 10^{-2}$	$4,07 \times 10^{19}$
Carbono-14	$4,0 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$9,99 \times 10^{18}$
Trítio**	$8 \times 10^{-20}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-9}$	$4,44 \times 10^{17}$

\*Atividade do nuclídeo e produtos de decaimento.

\*\* Somente de 50 a 100 m de profundidade no oceano.

### 1.2.2. Radiação Cósmica

A radiação cósmica deve-se ao bombardeio do globo terrestre por partículas e fótons de origem externa ao planeta. Ela é usualmente classificada como:

- a) Primária, composta de prótons, partículas e núcleos de números de carga entre 3 e 26, e fótons;
- b) Secundária, resultado da interação da radiação primária com átomos da atmosfera.

As contribuições dos raios cósmicos para a radiação ambiente variam com a latitude e a altitude.

A tabela II fornece alguns dados sobre a radiação cósmica no ambiente em que vivemos.

Como já foi mencionado, a intensidade da radiação cósmica decresce marcadamente da superfície para o interior do ambiente marinho.

Tabela II - Intensidades relativas da radiação cósmica no meio ambiente em que vivemos<sup>66,67</sup>

		LATITUDE			
		0°	30°	60°	90°
NÍVEL DO MAR		1	1,05	1,16	1,16
PROFUN- DIDADE	5 m	0,61	0,64	0,70	0,70
	10 m	0,41	0,43	0,48	0,48
	20 m	0,23	0,24	0,27	0,27
	50 m	0,08	0,08	0,09	0,09

A tabela foi construída a partir de dados colhidos nas referências 66 e 67.

### 1.2.3. Radioatividade Artificial

A partir da Segunda Guerra Mundial, os ensaios com bombas de fissão e fusão liberaram na atmosfera grande quantidade de elementos radioativos.

De outra parte, os reatores nucleares constituem também, outra causa de disseminação de elementos radioativos artificiais no meio ambiente, quer pelo combustível exaurido, quer pelos radionuclídeos produzidos por reações com nêutrons.

Baseado no exposto acima, pode-se agrupar os radioisótopos artificiais existentes na biosfera em duas categorias, de acordo com a sua origem: a) os produtos resultantes da fissão do  $^{235}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$  e b) os radionuclídeos produzidos pelas reações nucleares induzidas, geralmente por bombardeamento com nêutrons resultantes do processo de fissão.<sup>3</sup>

Dentre os radionuclídeos produzidos pela fissão do urânio e plutônio, deve-se considerar, quer pela sua meia vida

relativamente longa, quer pela abundância com que são produzidos, o  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ .

Dos produtos de fissão que podem penetrar no ecossistema marinho, o  $^{137}\text{Cs}$  é um dos mais importantes, e possuindo uma meia-vida de mais de 30 anos torna-se também o contaminante mais persistente.<sup>20</sup>

A tabela III fornece a porcentagem da radioatividade total conferida por certos produtos de fissão de interesse biológico, a diferentes tempos após a fissão.

Incidentalmente, após o acidente nuclear de Chernobyl, em 1986, na União Soviética, foram identificados no ar 16 diferentes nuclídeos:  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{133}\text{I}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{131}\text{Te}$ ,  $^{132}\text{I}$  e  $^{136}\text{Cs}$ , os quais, através do "fallout" se depositaram nas superfícies dos continentes e do mar, atingidas pela nuvem de contaminação, contribuindo desta forma para a poluição radioativa.<sup>21</sup>

Além do "fallout", os contaminantes radioativos são também introduzidos no meio ambiente marinho através da água usada no resfriamento de reatores nucleares, água esta que em um último estágio é conduzida para o mar.

Tabela III - Porcentagem da radioatividade total conferida por certos produtos de fissão de interesse biológico, a diferentes tempos após a fissão.<sup>3</sup>

	20 DIAS	90 DIAS	1 ANO	3 ANOS	10 ANOS	20 ANOS
<sup>89</sup> Sr	5.0	10.5	2.7	-	-	-
<sup>90</sup> Sr- <sup>90</sup> Y	-	-	3.7	17.4	44.0	48.0
<sup>91</sup> Y	5.6	12.5	3.8	-	-	-
<sup>95</sup> Zr	5.9	14.7	7.2	-	-	-
<sup>95</sup> Nb	2.3	18.0	14.7	-	-	-
<sup>99</sup> Mo	1.3	-	-	-	-	-
<sup>103m</sup> Ru	4.4	7.2	0.8	-	-	-
<sup>103</sup> Rh	4.2	7.0	0.8	-	-	-
<sup>106</sup> Rh- <sup>106</sup> Ru	-	-	4.9	6.0	-	-
<sup>131</sup> I	5.6	-	-	-	-	-
<sup>132</sup> I	1.1	-	-	-	-	-
<sup>137</sup> Cs- <sup>137m</sup> Ba	-	-	2.9	13.6	36.0	45.0
<sup>140</sup> La	13.9	1.8	-	-	-	-
<sup>140</sup> Ba	12.0	1.6	-	-	-	-
<sup>141</sup> Ce	9.7	8.5	-	-	-	-
<sup>143</sup> Pr	12.0	11.2	2.6	-	-	-
<sup>144</sup> Ce- <sup>144</sup> Pr	2.6	12.0	52.8	42.0	-	-
<sup>147</sup> Nd	5.0	-	-	-	-	-
<sup>147</sup> Pm	-	-	5.7	19.0	16.0	3.4
<sup>151</sup> Sm	-	-	-	1.1	2.5	2.6

Os principais contaminantes da água de resfriamento despejada pelos reatores nucleares são: <sup>24</sup>Na, <sup>32</sup>P, <sup>51</sup>Cr, <sup>64</sup>Cu, <sup>65</sup>Zn, <sup>76</sup>As, <sup>239</sup>Np, <sup>124</sup>Sb, e ainda <sup>55</sup>Fe, <sup>60</sup>Co e <sup>110m</sup>Ag em menor quantidade. Podem ocorrer ainda <sup>106</sup>Ru, <sup>90</sup>Sr, <sup>144</sup>Ce e <sup>137</sup>Cs, dependendo do tipo de

reator em operação.<sup>12</sup>

De outra parte, verificou-se que embarcações movidas a energia nuclear podem também liberar contaminantes como o  $^{54}\text{Mn}$  e o  $^{55}\text{Fe}$ .<sup>12</sup>

Finalmente, um acidente com bombas nucleares pode injetar rapidamente  $^{239}\text{Pu}$  ou  $^{235}\text{U}$  no meio ambiente aquático.<sup>12</sup>

O efeito dos radioelementos na biota marinha é dependente em parte da sua natureza química e em parte do estado físico, quando presentes na água do mar.<sup>3</sup> A tabela IV mostra alguns dados experimentais do estado físico-químico dos produtos de fissão na água do mar.

Tabela IV - Dados experimentais do estado físico-químico dos produtos de fissão na água do mar.<sup>19</sup>

ELEMENTO	IÔNICO (%)	COLOIDAL (%)	PARTICULADO (%)
Cs	70	7	23
I	90	8	2
Sr	87	3	10
Sb	73	15	12
Te	45	43	12
Mo	30	10	60
Ru	0	5	95
Ce	2	4	94
Zr	1	3	96
Y	0	4	96
Nb	0	0	100

Os radioisótopos  $^{90}\text{Sr}$  e  $^{137}\text{Cs}$  estão provavelmente no estado iônico na água do mar, enquanto o  $^{106}\text{Ru}$ , bem como o  $^{95}\text{Nb}$  e  $^{144}\text{Ce}$  formam complexos.<sup>9</sup>

Considerando a forma física em que os radioelementos

encontram-se no mar pode-se fazer as seguintes distinções entre os radionuclídeos que contaminam o meio ambiente marinho:<sup>12</sup>

a) radionuclídeos rapidamente adsorvidos na matéria particulada ou já particulados no momento da descarga e que portanto, levam a problemas de exposição à radiação externa como o  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{60}\text{Co}$  e  $^{65}\text{Zn}$ . Estes nuclídeos, bem como o  $^{55}\text{Fe}$ , podem também levar à contaminação de materiais com grandes razões superfície/volume ou de animais, que através de seus filtros alimentadores, processam grandes quantidades de partículas finas a procura de alimento;

b) radionuclídeos que mostram pouco envolvimento com matéria em suspensão, como  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{32}\text{P}$  e na água do mar, o  $^{137}\text{Cs}$ ;

c) radionuclídeos que não têm sido encontrado associados com material biológico ou sedimento, como  $^{51}\text{Cr}$  e  $^{124}\text{Sb}$ , que mesmo despejados em grandes quantidades não causam problemas sérios.

A tabela V traz valores do peso relativo para exposição, de alguns radionuclídeos para espécies marinhas.

Tabela V - Pesos relativos para problemas de contaminação marinha.12

RADIONUCLÍ- DEO	PESO RELATIVO				
	Exposição interna				Exposição externa
	Algas comestív.	Crustáceos	Moluscos	Peixes	Radiação gama do Sedimento
GRUPO I					
$^{134}\text{Cs}$	100	1000	1000	600	30
$^{137}\text{Cs}$	50	500	500	200	10
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	3000	20000	300000	3000	50
GRUPO II					
$^{90}\text{Sr}$	200	2000	2000	200	-
$^{140}\text{Ba}$	50	50	50	50	80
$^{65}\text{Zn}$	1000	5000	100000	5000	200
GRUPO III					
$^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$	10000	10000	10000	100	60
$^{140}\text{La}$	5000	5000	5000	50	800
GRUPO IV					
$^{95}\text{Zr}$	800	2000	2000	2	300
GRUPO V					
$^{95}\text{Nb}$	500	1000	1000	1	300
$^{32}\text{P}$	50000	50000	50000	50000	-
GRUPO VI					
$^{51}\text{Cr}$	50	50	50	5	1
GRUPO VII					
$^{54}\text{Mn}$	10000	10000	10000	1000	300
$^{131}\text{I}$	50000	5000	5000	500	1
GRUPO VIII					
$^{55}\text{Fe}$	1000	100	100	60	-
$^{60}\text{Co}$	3000	3000	3000	300	1000
$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$	20000	20000	20000	10	100

\* Os valores da exposição à radiação interna e externa não são comparáveis.



### 1.3. DISTRIBUIÇÃO E MOVIMENTO DE RADIONUCLÍDEOS NO MAR

Muitos experimentos feitos no passado, relacionados à concentração de radionuclídeos no meio ambiente marinho, admitiam que a concentração destes apresentava um nível constante neste meio. Entretanto sabe-se hoje, que em virtude da existência de correntes marinhas, interferindo fortemente nos fenômenos de diluição e difusão, bem como da assimilação e desassimilação daqueles radionuclídeos pelos organismos marinhos, tais concentrações estão longe de serem constantes.<sup>22</sup>

Embora repousando em poucos dados experimentais, existem muitas teorias relativas ao movimento das águas oceânicas, pretendendo fornecer a idade, divisão e velocidade das mesmas. Algumas destas teorias propõem que as trocas, a grandes profundidades, são tão lentas que as águas lá podem permanecer estagnadas por muitas centenas de anos.<sup>18</sup>

Segundo alguns autores, existem locais onde um contaminante poderia permanecer isolado por longos períodos, como no caso do Mar Negro, do qual estima-se que para as maiores profundidades o tempo de permanência seja cerca de 2500 anos. Alguns oceanógrafos acreditam, com base em algumas observações, que os radionuclídeos depositados nas profundezas dos oceanos permaneceriam lá concentrados por centenas de anos e seriam conseqüentemente diluídos por enormes volumes de água antes de passarem a profundidades menores.<sup>4</sup>

Por outro lado, os radionuclídeos injetados no mar próximo a costa, são diluídos e transportados para além do ponto de descarga, por mistura e dispersão.

De acordo com a origem, os radionuclídeos podem:  
a) permanecer em solução b) ser adsorvidos pela superfície externa de organismos vivos ou matéria inorgânica, ou c) ser absorvidos nos organismos vivos.<sup>7</sup>

O papel dos peixes e outros organismos móveis, capazes de acumular radionuclídeos, na distribuição e movimento destes no mar, ainda é pouco conhecido. Deve-se considerar que os contaminantes radioativos não são uniformemente distribuídos e podem concentrar-se em determinadas áreas, bem como em organismos marinhos. Em um estudo feito sobre a distribuição de radioisótopos entre organismos marinhos no Pacífico Central foi verificado que isótopos específicos estão associados com determinados organismos e tecidos. Assim sendo, acredita-se que os peixes migratórios podem acumular radioatividade em uma determinada área e transportá-la para outra, desempenhando portanto um papel importante na acumulação e transporte de elementos radioativos no meio ambiente marinho.<sup>7</sup>

## 1.4. ASSIMILAÇÃO E ACUMULAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS PELOS ORGANISMOS MARINHOS

### 1.4.1. Aspectos Gerais

Como os isótopos dos elementos químicos são similares em comportamento químico, é assumido que os organismos, quando da assimilação de um elemento, não distinguem entre as formas radioativa e inativa, e a trajetória do isótopo radioativo através dos sistemas biológicos é a mesma do isótopo inativo.<sup>9</sup> Então para a maioria dos organismos, os processos químicos e fisiológicos do corpo fazem uso dos elementos sem discriminação da sua composição isotópica. O isótopo radioativo pode então ser incorporado pelos tecidos dos vegetais e animais, bastando estar presente no meio ambiente.<sup>3</sup>

A acumulação dos elementos pelos organismos marinhos depende de alguns fatores: a) concentração do elemento na água; b) concentração de outros elementos pelos quais a assimilação é influenciada; c) poder de concentração do organismo; d) velocidade de excreção do elemento; e) velocidade de decaimento do isótopo radioativo.<sup>9</sup>

Como consequência, alguns materiais radioativos permanecem no organismo por períodos relativamente longos e podem acumular-se a um grau considerável, enquanto outros podem ser perdidos rapidamente e sofrer pequena acumulação.<sup>4</sup> Os isótopos radioativos mais importantes, do ponto de vista da acumulação em organismos, são aqueles que concentrados em alto

grau, são retidos por longos períodos de tempo e têm baixa velocidade de decaimento.<sup>4</sup>

A maioria dos peixes bem como outras espécies biológicas presentes no mar, têm enorme capacidade de enriquecimento de seus tecidos por certos elementos,<sup>13</sup> sendo que muitos podem concentrar alguns elementos, como o  $^{137}\text{Cs}$ , a níveis mais elevados do que aqueles encontrados na sua presa. No estudo das cadeias alimentares, um fator importante é o "coeficiente alimentar", que é a fração de alimento consumido, retida na forma de tecido. Para os peixes, a quantidade média de alimento convertido em tecido, situa-se em torno de 10%, sendo então seu coeficiente alimentar da ordem de 0,1.<sup>19</sup>

Nos peixes, certos elementos podem ser assimilados por absorção e adsorção através da pele e guelras, bem como através do trato digestivo.<sup>19</sup> Diferentes tecidos acumulam os elementos químicos a diferentes graus e a sua concentração difere de um órgão para outro.

É sabido que certos elementos, como o cálcio e o estrôncio, são concentrados nas estruturas do esqueleto como nos ossos e conchas. Outros elementos, como o cézio, estão presentes em maior quantidade em tecidos moles e órgãos.<sup>3</sup>

É o nosso propósito neste capítulo, discutir a acumulação de radioatividade pelos peixes marinhos, quando estão presentes na água do mar, radionuclídeos produzidos por fissão nuclear e outros radioisótopos.

#### 1.4.2. Acumulação de Radionuclídeos

O principal enfoque nos trabalhos publicados sobre contaminação radioativa, é o relacionado com os efeitos da mesma no homem. Considerando o problema do perigo dos resíduos radioativos para a saúde humana, são abordadas duas linhas:

a) o risco direto para o homem, da contaminação radioativa do meio ambiente;

b) o risco indireto, que origina-se na acumulação de isótopos radioativos pelos organismos usados pelo homem na alimentação.

Dos dois, o risco indireto é o mais crítico por vários motivos:

a) o dano causado pela radiação de uma dada quantidade de um isótopo ingerido através da alimentação é muito maior do que o dano causado pela mesma quantidade fora do corpo, porque há uma concentração dos elementos em determinados órgãos e portanto há um contato direto com os tecidos;

b) os organismos acumulam certos elementos a ponto de sua concentração tornar-se centenas de vezes maior do que a do meio;

c) a acumulação de radioelementos por organismos do meio ambiente pode resultar em níveis perigosos de contaminação, nos organismos usados como alimento pelo homem, devido aos efeitos de concentração que podem ocorrer através das cadeias alimentares.<sup>9</sup>

Embora as considerações teóricas sejam escassas, um bom número de experimentos tem sido feito para tentar obter informações sobre assimilação, acumulação e perda de material radioativo por organismos aquáticos. Os parâmetros que permitem

medir estes fenômenos são o "fator de concentração", a "meia-vida biológica" e a "atividade específica" dos elementos radioativos.<sup>22</sup>

#### Fator de Concentração

É a razão entre a atividade do elemento por unidade de peso na amostra e a atividade do elemento por unidade de volume na água do mar.<sup>20</sup> Com ele pode-se medir a capacidade de concentração de vários radionuclídeos para diferentes organismos.

#### Meia-Vida Biológica

É o tempo necessário para que uma quantidade de um determinado radionuclídeo em um organismo ou tecido seja reduzida à metade. A meia-vida biológica do elemento no organismo é influenciada por fatores metabólicos e do meio ambiente e pode fornecer conhecimentos sobre o fluxo natural entre o organismo e seu meio ambiente.<sup>23</sup>

#### Atividade Específica

É a razão da quantidade de um radionuclídeo para a quantidade de nuclídeos do mesmo elemento. Usualmente é expressa como Bq/g do elemento (atividade específica do elemento). Outras definições incluem Bq por unidade de massa de material total (atividade específica de massa) ou Bq por unidade de massa de composto (atividade específica do composto).

Tem sido colocado, e já é admitido,<sup>22</sup> que o

problema da absorção de radionuclídeos por organismos aquáticos não é mais do que um problema de transferência e troca de material em um sistema envolvendo vida. Y.Hiyama e M.Shimizu<sup>22</sup> deduziram teoricamente uma expressão considerada apropriada para interpretar a assimilação e a perda de radionuclídeos por organismos aquáticos, na forma da taxa de variação da atividade no organismo com o decorrer do tempo:

$$\frac{dQ_t}{dt} = u S_t - Q_t$$

onde  $Q_t$  é a atividade no organismo, ao tempo  $t$  (Bq/g)

$u$  é a velocidade constante de absorção de um radionuclídeo

$S_t$  é a atividade do meio

$\frac{dQ_t}{dt}$  é a velocidade cte. de excreção da atividade acumulada

A equação dada pode assumir várias formas, dependendo de ser  $S_t$  constante ou função do tempo.

#### 1.4.2.1. Acumulação dos Produtos de Fissão

Usando modelos e dados sobre a distribuição e concentração de radioelementos nos tecidos dos organismos marinhos, tem sido possível fazer uma razoável estimativa da dose de radiação recebida pelos mesmos. Dentro das limitações dos dados, os resultados mostram que, em um contexto global, o "fallout" tem grande importância como fonte de exposição dos organismos aquáticos aos radionuclídeos artificiais, com uma contribuição

da mesma ordem do "fundo" natural.<sup>17</sup>

A velocidade de absorção e eliminação de radionuclídeos pelos peixes marinhos depende de fatores como temperatura, salinidade, atividade específica e comportamento físico-químico do elemento no meio ambiente marinho.<sup>8</sup>

Quando produtos de fissão de um ano são adicionados à água do mar, a maior parte da atividade estará presente na forma de partículas. A tabela VI dá o estado provável de certos produtos de fissão quando presentes na água do mar.

Tabela VI - Estado provável de produtos de fissão na água do mar.<sup>3</sup>

PARTICULADO	SOLUÇÃO
$^{91}\text{Y}$	$^{89}\text{Sr}$
$^{95}\text{Zr}$	$^{90}\text{Sr}$
$^{95}\text{Nb}$	$^{103}\text{Ru}^*$
$^{143}\text{Pr}$	$^{106}\text{Ru}^*$
$^{144}\text{Cr}$	$^{137}\text{Cs}$
$^{147}\text{Pm}$	

\*questionável

Os peixes marinhos absorvem apenas pequenas quantidades da maioria dos radionuclídeos resultantes da fissão através do trato digestivo. Como a maior parte da radioatividade de uma mistura de cerca de um ano de idade é de radionuclídeos de terras raras e outros pouco absorvidos através da parede do intestino, muito pouco da radioatividade acumulada pelo peixe é devida a estes



radionuclídeos.<sup>3</sup>

Os seguintes radioisótopos têm sido encontrados em peixes contaminados por radioatividade introduzida no meio ambiente por explosões nucleares:  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{Cd}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  e  $^{65}\text{Zn}$ . Em estudos feitos nos locais dos testes nucleares nos atóis de "Bikini" e "Eniwetok" foi verificado que entre os peixes herbívoros, omnívoros e carnívoros, os primeiros apresentaram a maior concentração de radioatividade, enquanto os últimos apresentaram a menor concentração.<sup>6</sup>

Embora as quantidades de material radioativo incorporadas pelos peixes sejam muito pequenas, alguns radionuclídeos são assimilados rapidamente, e estes são então concentrados nos tecidos. A tabela VII mostra a distribuição da radioatividade de uma mistura de produtos de fissão, na enxova, quatro horas após a administração de radionuclídeos.<sup>3</sup> Evidentemente, diferentes tipos de peixe podem acumular elementos radioativos com concentração variável, em diferentes tipos de tecido.

Em geral, fígado, rim, bexiga, coração, ossos e músculos dos peixes podem apresentar contaminação radioativa.

Tabela VII-Distribuição da radioatividade no corpo da enxova 4 horas após dose oral

PARTE OU ÓRGÃO	ATIVIDADE BETA TOTAL - PORCEN TAGEM DO PEIXE	dps/g
- Corpo menos trato digestivo e órgãos internos	96,4	331
. músculo		41
. ossos		463
. integumento		539
- Fígado	2,0	858
- Órgãos internos diferentes do trato digestivo e fígado	1,6	438

dps - desintegração por segundo

Os principais contaminantes resultantes da fissão nuclear, nos peixes, são dados a seguir:

#### Estrôncio - 90

A presença do estrôncio nos animais marinhos, está diretamente relacionada com a presença do cálcio e ocorre em maiores concentrações nos materiais calcáreos.<sup>5</sup> Em estudo feito por Walter A. Chipman<sup>3</sup>, repetidas doses de misturas de produtos de fissão fornecidas a peixes, resultaram em altas concentrações de  $^{90}\text{Sr}$  em ossos e escamas. Não houve concentração de radioisótopos de estrôncio nos músculos dos peixes marinhos.

Quanto maior a concentração de estrôncio na água, maior a absorção pelo peixe, em contraste com o cálcio, que

não é absorvido proporcionalmente à sua concentração no meio. Isto significa que o cálcio não pode impedir o livre fluxo de qualquer quantidade de  $^{90}\text{Sr}$  no peixe e nos tecidos ósseos. Foram detectadas algumas diferenças na assimilação de estrôncio pelos peixes de água doce e pelos peixes marinhos. De um modo geral, o fator de enriquecimento do estrôncio para peixes marinhos é muito pequeno.<sup>7</sup>

O problema da acumulação de  $^{90}\text{Sr}$  é bastante crítico, uma vez que o mesmo decai por emissão  $\beta$  (emissor  $\beta$  puro) para o  $^{90}\text{Y}$ , que com uma meia vida muito curta (64 horas) decai para um isótopo estável, com emissão de partículas  $\beta$  extremamente energéticas.

#### Césio - 137

Dentre os produtos de fissão que podem penetrar no ecossistema marinho, o  $^{137}\text{Cs}$  é um dos mais importantes. Sendo um emissor  $\beta$ ,  $\gamma$ , com uma meia-vida de aproximadamente 30 anos, pode tornar-se um contaminante persistente.

O  $^{137}\text{Cs}$  é acumulado nas partes comestíveis dos peixes, onde podem resultar concentrações muito altas do isótopo. A velocidade de acumulação em órgãos internos é mais rápida do que para os músculos.<sup>3</sup>

Experimentos feitos com uma espécie de atum<sup>9</sup> (*Enthymus allitteratus*) mostraram que o fígado, o coração, o baço e o rim absorvem e perdem o isótopo radioativo rapidamente, enquanto o músculo, as gônadas, o cérebro e a pele continuam a acumular o césio com mais rapidez do que o eliminam.

Tem sido colocada a possibilidade do metabolismo do  $^{137}\text{Cs}$  estar relacionado com o metabolismo do potássio, nos organismos vivos, devido à sua similaridade química.<sup>11</sup> Alguns autores, considerando a similaridade bioquímica entre os dois elementos, utilizaram o comportamento do potássio no meio ambiente aquático para prever a contaminação pelo céσιο. Isto apenas poderia ser válido se a relação K/Cs permanecesse constante para várias matrizes do ecossistema aquático.<sup>8</sup> Alguns dados sugerem que os sistemas biológicos não discriminam os dois elementos de uma maneira constante e predizível. Em condições laboratoriais, contudo, a absorção do céσιο está relacionada com a concentração do potássio, sendo que os tecidos com alto teor de potássio acumulam uma grande quantidade de céσιο.<sup>8</sup> No entanto, estudos feitos no atol de "Rongelap"<sup>7</sup> não evidenciaram qualquer relação entre os dois elementos.

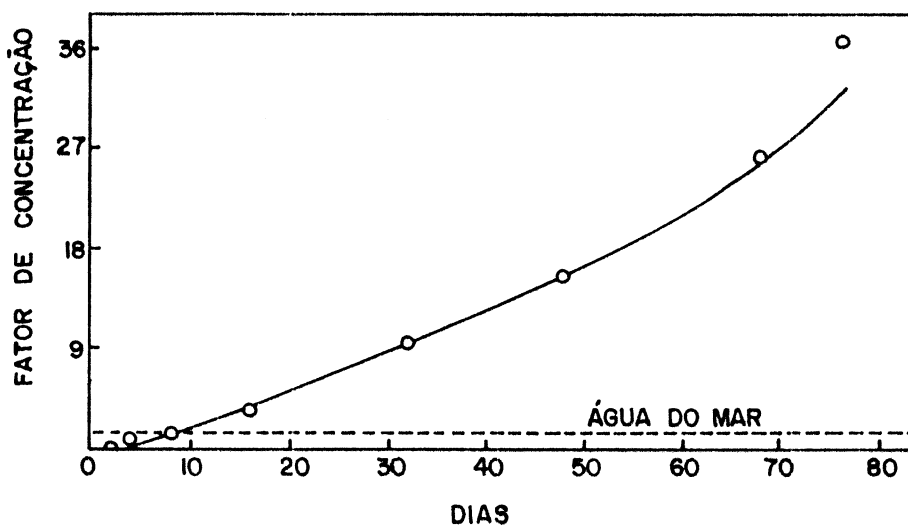
B. Patel et al<sup>8</sup> mencionaram uma diferença nos fatores de concentração do  $^{137}\text{Cs}$  para duas espécies de peixes, o que sugere uma especificidade para cada espécie. Isto poderia estar relacionado com a composição dos tecidos do corpo dos peixes e também com seu modo de vida e hábitos alimentares. Os fatores de concentração para o  $^{137}\text{Cs}$  observados para peixes, nestes estudos, foram maiores do que os observados para várias outras espécies marinhas.

Ichikava (1961) estabeleceu que o fator de concentração para o  $^{137}\text{Cs}$  é cerca de 10 para os peixes marinhos, enquanto Pendleton e Hanson (1958) registraram que a carpa pode concentrar  $^{137}\text{Cs}$  por um fator não menor do que 3000.<sup>7</sup>

Pode-se concluir que peixes que vivem em águas contendo  $^{137}\text{Cs}$  e que consomem alimentos contaminados acumulam gradualmente altas concentrações de  $^{137}\text{Cs}$  nas partes comestíveis.

A acumulação do  $^{137}\text{Cs}$  nos músculos de um "killifish" (*Fundulus heteroclitus*) é mostrada na figura I.

Figura I - Acumulação de  $^{137}\text{Cs}$  nos músculos de um "killifish"<sup>7</sup>



#### Cério - 144

É um produto de fissão importante, que contribui para a radioatividade total dos produtos de fissão no "fallout" até 3 anos após a fissão.<sup>7</sup> Devido a isto e ao fato de ser abundante no "fallout" espera-se que haja contaminação por este radionuclídeo, que é um emissor  $\beta, \gamma$ , na biota marinha. Já foi constatado<sup>7</sup> que em alguns sedimentos marinhos, a concentração de  $^{144}\text{Ce}$  era cerca de 100 vezes maior do que a do

$^{90}\text{Sr}$ . Dados sobre o fator de acumulação do  $^{144}\text{Ce}$  numa espécie de linguado-americano, mostram um valor bem próximo ao do  $^{137}\text{Cs}$  para o peixe inteiro.

O  $^{144}\text{Ce}$  tem sido encontrado em maior quantidade nos músculos e vísceras dos peixes.<sup>7</sup>

#### Rutênio - 106

Assim como o  $^{144}\text{Ce}$ , o  $^{106}\text{Ru}$ , que é um emissor beta puro, é um constituinte importante dos produtos de fissão nuclear. Na água do mar o  $^{106}\text{Ru}$  forma colóides e é adsorvido sobre as partículas em suspensão. Acredita-se que nas algas marinhas a acumulação de rutênio ocorra devido a um processo de adsorção e não um processo metabólico.<sup>9</sup>

O  $^{106}\text{Ru}$  foi encontrado nos ossos, escamas, músculos e vísceras de peixes.<sup>17</sup>

O linguado-americano, colocado na água do mar contaminada com  $^{106}\text{Ru}$  mostrou uma acumulação rápida nas guelras e intestinos e pouca acumulação no músculo. Com o tempo, contudo, verificou-se acumulação no baço, fígado e rim.<sup>9</sup>

#### Iodo - 131

O  $^{131}\text{I}$ , que é um emissor  $\beta, \gamma$ , é absorvido pelos peixes, bem como outros radionuclídeos produzidos na fissão nuclear. Há trabalhos que indicam que os isótopos do iodo são mais assimilados na água do mar do que em água doce. Em estudo feito com  $^{131}\text{I}$  em peixes de água salgada, verificou-se que o nível de radioatividade no peixe era pequeno quando comparado com o

teor de radioatividade na água, ocorrendo então um fator de concentração menor que a unidade.<sup>10</sup>

#### Ferro - 55

Os isótopos do ferro,  $^{55}\text{Fe}$  e  $^{59}\text{Fe}$  foram encontrados em músculos, vísceras, sangue e fígado de peixes.<sup>7,12</sup>

A carne de salmão do Alasca apresentou uma concentração em  $^{55}\text{Fe}$  de 1,3 a 3,4 Bq/g enquanto os fígados de 2 salmões apresentaram 60 e 69 Bq/g, com teor de ferro estável de 175 e 205 mg/Kg respectivamente.<sup>12</sup>

A alta atividade específica de  $^{55}\text{Fe}$  na biota marinha é parcialmente explicada pela baixa concentração em ferro estável nos oceanos<sup>12</sup> e aparentemente grande disponibilidade do  $^{55}\text{Fe}$  oriundo do "fallout".

Assim como o  $^{144}\text{Ce}$  e o  $^{106}\text{Ru}$ , o  $^{55}\text{Fe}$  não é um contaminante significativo para o peixe marinho, mas pode chegar até ele através do consumo de organismos menores pois verificou-se grande acumulação de  $^{55}\text{Fe}$  em materiais com uma relação superfície/volume elevada.<sup>12</sup>

O  $^{55}\text{Fe}$  decai por captura eletrônica e então emite apenas Raios X do Mn.

#### 1.4.2.2. Acumulação de Outros Radionuclídeos

Ao lado da acumulação dos radionuclídeos provenientes da fissão nuclear, precisa-se considerar a acumulação de certos elementos traços da água do mar. Incluem-se aqui isótopos do ferro, manganês, cobre, cobalto, zinco, cálcio, carbono.

##### Zinco - 65

O zinco acumula-se em grandes quantidades no fitoplâncton marinho, podendo, através da cadeia alimentar, acumular-se direta ou indiretamente em certos peixes.

Em amostragens realizadas no Oceano Pacífico, o  $^{65}\text{Zn}$  foi identificado no músculo do atum.

Um experimento laboratorial com a carpa, mostrou uma deposição de  $^{65}\text{Zn}$  nas brânquias e nos rins. Quando injetado, o  $^{65}\text{Zn}$  acumulou-se no rim, seguido pelo pâncreas, coração, intestinos, brânquias, barbatana caudal, vesícula biliar, bexiga, pele, vértebras e músculo, na ordem mencionada.

Experimentos têm demonstrado que o  $^{65}\text{Zn}$  é absorvido rapidamente pelos peixes através do trato digestivo, espalhando-se pelo corpo do animal através de um processo metabólico. Peixes tratados com alimentos contendo  $^{65}\text{Zn}$ , mostraram altas concentrações do nuclídeo no sangue, seguindo-se o rim, fígado e outros órgãos internos. No sangue e nestes órgãos, há uma concentração máxima, após a qual há um declínio do teor de  $^{65}\text{Zn}$ . O fígado apresenta a maior acumulação deste nuclídeo. Ocorre também uma acumulação lenta



e contínua do  $^{65}\text{Zn}$  pelos ossos, integumento e tecidos musculares.

Quando um peixe marinho com um determinado teor de  $^{65}\text{Zn}$  é colocado em meio não contaminado ocorre uma acentuada perda inicial do  $^{65}\text{Zn}$  acumulado, permanecendo no peixe uma pequena fração da quantidade original de  $^{65}\text{Zn}$ , que passa então a decrescer lentamente.

Em estudos de campo e laboratoriais foi determinado que, de uma forma geral, os peixes marinhos absorvem  $^{65}\text{Zn}$  muito rapidamente.<sup>7</sup>

O  $^{65}\text{Zn}$  é um emissor  $\beta, \gamma$  e também decai por captura eletrônica.

#### Cobalto - 57

Quando o cobalto é adicionado à água do mar na qual estão suspensas células do fitoplâncton, há uma rápida acumulação do nuclídeo. Então, embora o  $^{57}\text{Co}$  esteja presente em baixas concentrações na água do mar, é altamente acumulado pelos animais marinhos na cadeia alimentar. O  $^{57}\text{Co}$  passa através do trato digestivo dos peixes, acumulando-se nos tecidos.<sup>3</sup>

Tem sido dado como elevado o teor de cobalto ( $^{57}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$  e  $^{60}\text{Co}$ ) no músculo de peixes que vivem em áreas afetadas por explosões nucleares. Em situações normais encontrou-se apenas baixas concentrações de cobalto.<sup>5</sup>

O  $^{57}\text{Co}$  decai por captura eletrônica e emite radiação  $\gamma$ .

### Cálcio - 45

O  $^{45}\text{Ca}$  é um emissor  $\beta,\gamma$  insolúvel, que concentra-se nas vísceras e em menor grau nas escamas, barbatanas e guelras. Se o peixe é transferido para meio não contaminado, o radioisótopo se mantém nas vísceras por mais de 15 dias, desaparecendo rapidamente do restante do corpo do peixe. Quando se utiliza o  $^{45}\text{Ca}$  solúvel, este concentra-se no músculo a partir do 4 ao 8 dia de exposição. Transferindo-se o peixe para água não contaminada, permanece no mesmo uma concentração significativa do isótopo durante alguns dias<sup>7</sup>

### Carbono - 14

Como resultado da produção contínua de  $^{14}\text{C}$ , que é um emissor  $\beta$  puro, a sua concentração, relativa ao carbono estável tem aumentado e este nuclídeo está presente inclusive na água do mar, e seu teor deve variar de acordo com a profundidade do oceano.

Em experiências laboratoriais, colocaram-se peixes em meio radioativo ( $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ ) durante 24, 48 e 72 horas. Foram encontradas grandes quantidades de  $^{14}\text{C}$  no sangue, fígado, ossos, intestino, cérebro, escamas, olhos e rins, e uma quantidade menor nos músculos e vesícula biliar.<sup>7</sup>

## 1.5. EFEITOS DA POLUIÇÃO RADIOATIVA NO MEIO AMBIENTE MARINHO

### 1.5.1. Efeitos nos Peixes

A propensão dos peixes, bem como de outros organismos do meio ambiente marinho, de concentrar elementos radioativos, é um dos grandes perigos relacionados à deposição de lixo radioativo no mar.

Os peixes podem ser afetados pela radioatividade em seu meio ambiente, através de:

- a) exposição à radiação proveniente de outros animais contaminados;
- b) assimilação de radioisótopos dissolvidos ou em suspensão na água do mar;
- c) ingestão de organismos contendo radioisótopos;
- d) exposição à radiação proveniente da água contendo íons e partículas radioativas.

São poucos os estudos relacionados com os efeitos provocados nos peixes pela radioatividade. Sabe-se que baixos níveis de contaminação radioativa não exercem efeito direto, enquanto que altos níveis podem ser letais.

Os baixos níveis de contaminação, os quais não produzem efeitos mensuráveis nos organismos, podem produzir efeitos genéticos que manifestar-se-ão nas gerações posteriores.

Por outro lado, se a radioatividade do meio for muito elevada, numa área restrita, poderá resultar em morte dos peixes ou, no mínimo será suficiente para causar uma concentração perigosa de radioelementos nestes organismos.

A idéia geralmente aceita, é de que os organismos aquáticos dificilmente receberão doses externas de radiação, capazes de afetá-los significativamente. Entretanto, devido à bioacumulação dos radionuclídeos pelos organismos, estes podem ser afetados em várias medidas pela radiação oriunda de radioisótopos acumulados internamente. Considera-se inclusive, que ao contrário do que ocorre em outros ambientes, a maior parcela de radiação absorvida pelos organismos marinhos deve-se exatamente a este tipo de radiação.<sup>10</sup>

#### 1.5.2. A Cadeia Alimentar

Através do consumo dos peixes, bem como de outros organismos marinhos, os radionuclídeos introduzidos nas águas podem ser incorporados pelo homem. Esta ingestão constitui um importante modo de exposição quando se quer determinar o grau de exposição à radiação, de uma determinada população. Portanto, um programa que vise a prevenção ou detecção de contaminação radioativa significativa do homem pelo meio ambiente marinho deverá incluir uma determinação da atividade relativa de vários nuclídeos nos membros da cadeia alimentar.

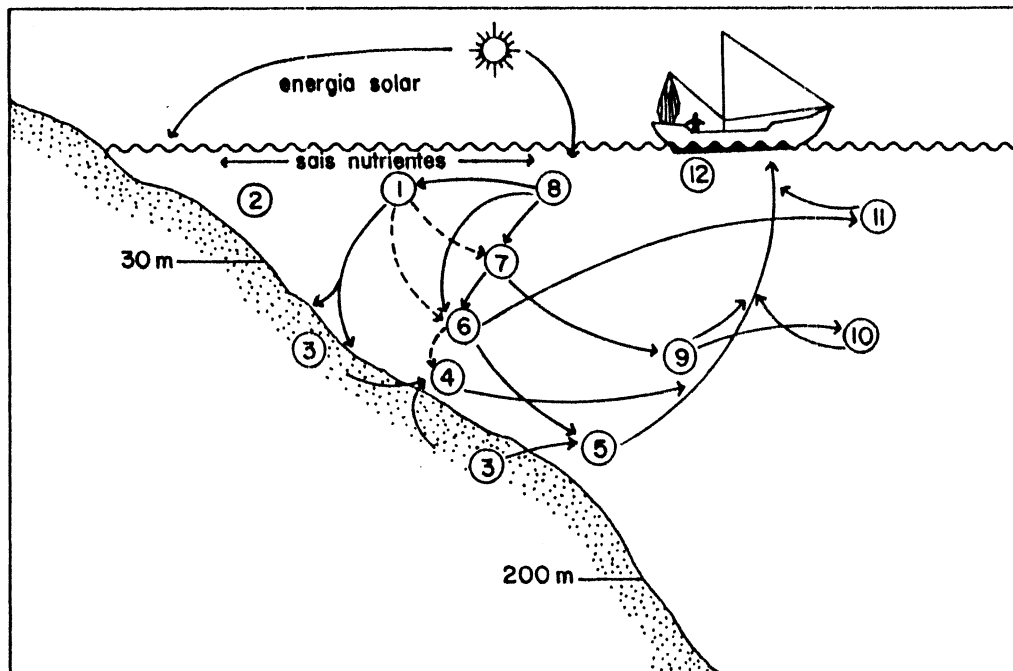
Neste sentido, as espécies comestíveis são de especial interesse, por inserirem-se, no seu elo final, na cadeia alimentar do homem.

Infelizmente o nosso conhecimento do metabolismo dos radionuclídeos nos organismos marinhos e da sua influência nas cadeias alimentares é muito pequeno.

A cadeia alimentar no ecossistema marinho pode ser

exemplificada com a figura II.

Figura II - Cadeia alimentar no ecossistema marinho<sup>19</sup>



1. detritos orgânicos
2. algas
3. animais bentônicos
4. linguado
5. bacalhau
6. megaloplâncton
7. zooplâncton
8. fitoplâncton
9. peixe pequeno de superfície
10. peixe grande de superfície
11. baleia
12. homem

### 1.5.2.1. Fitoplâncton e Algas

No mar, os concentradores primários são os vegetais fotossintetizadores, que absorvem os elementos químicos diretamente da água. Na sua maior parte, estes vegetais constituem o fitoplâncton, o qual pode concentrar elementos radioativos em alto grau, pois devido ao seu reduzido tamanho, oferecem grande superfície específica, favorecendo a adsorção. A posterior assimilação destes elementos varia com o período de crescimento daqueles seres, sendo máxima durante o período de crescimento intensivo.

Em testes realizados no fitoplâncton com produtos de fissão, encontrou-se grande acumulação de alguns radionuclídeos, tais como o  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  e  $^{91}\text{Y}$ .<sup>3</sup>

Devido à sua alta capacidade de concentração de elementos traços, o fitoplâncton pode servir como um indicador dos níveis de radioatividade introduzidos no mar.

O fitoplâncton não é normalmente consumido pelo homem como alimento, contudo, é consumido pelo zooplâncton, por alguns peixes e por animais que posteriormente podem fazer parte da cadeia alimentar do homem.

Por sua vez, os radioisótopos concentrados pelas algas, podem ser assimilados pelo homem, através de três processos:

- a) algumas (poucas) algas são consumidas diretamente como alimento;
- b) algas são empregadas como fertilizantes, entrando indiretamente na cadeia alimentar do homem, quando este consome vegetais;
- c) algas assimiladas pelos vegetais na fertilização, podem ser consumidas por animais que fazem parte da cadeia alimentar do

#### 1.5.2.2. Zooplâncton

O zooplâncton pode absorver elementos radioativos diretamente da água do mar ou através da alimentação pois utiliza primariamente o fitoplâncton como alimento.

Os hábitos alimentares do zooplâncton variam consideravelmente e os processos digestivos e metabólicos são seletivos com relação à absorção de muitos elementos.<sup>19</sup> A acumulação de radioatividade pelo zooplâncton dá-se principalmente no trato digestivo.

De uma forma geral, o zooplâncton acumula quantidades significativas dos radionuclídeos de fissão mas também elimina a radioatividade acumulada rapidamente, bastando não estar em ambiente contaminado.

Considera-se que o zooplâncton acumula em maior grau o  $^{90}\text{Sr}$  e o  $^{137}\text{Cs}$ , que são facilmente absorvidos da água.

O zooplâncton é consumido por pequenos organismos, os quais alimentam peixes maiores que por sua vez servem de alimento ao homem.

#### 1.5.2.3. Animais Bentônicos

Estes animais (ostras, moluscos e camarões) constituem parte importante da pesca. O sistema de alimentação dos mesmos consiste em filtrar grandes volumes de água e alimentar-se do material filtrado; logo, concentram intensamente os constituintes de partículas insolúveis, e entre estas, estão as partículas que

contém radioisótopos.

Nestes animais, a assimilação dos isótopos radioativos pode ocorrer através de: a) alimentação; b) absorção direta a partir da água do mar; e c) contato com o leito do oceano.

Na grande maioria das medidas efetuadas com estes organismos foi constatado que a radioatividade determinada estava relacionada com a adsorção de partículas nas superfícies do corpo e com sua presença em órgãos e estruturas conectadas com o trato digestivo.

Verificou-se que a maior parte dos radionuclídeos não é realmente absorvida pelo trato digestivo e também não é acumulada nos tecidos e estruturas destes organismos; contudo, mesmo a adsorção de partículas radioativas pode ser importante no que diz respeito à participação destes animais na cadeia alimentar do homem.

Nos estudos efetuados, constatou-se que ostras e moluscos acumulam estrôncio nas estruturas ósseas não consumidas pelo homem. Neles não há acumulação de estrôncio nos tecidos moles.

O céσιο é acumulado em níveis relativamente altos pelos tecidos moles dos mariscos e ao cabo de certo tempo, as maiores concentrações são alcançadas no músculo.

#### 1.5.2.4. Peixes de Superfície

Alguns pequenos peixes alimentam-se do plâncton enquanto que grandes peixes geralmente alimentam-se dos pequenos peixes. A acumulação de radioisótopos depende dos hábitos alimentares mas geralmente decresce com os sucessivos estágios da



cadeia alimentar. Mesmo assim, alguns predadores podem concentrar radioelementos, como o  $^{137}\text{Cs}$ , a níveis mais elevados do que os encontrados nas suas presas. Certos elementos podem ser assimilados por absorção e adsorção através da pele e das guelras bem como através do trato digestivo.

#### 1.5.2.5. Peixes de Profundidade

Estes peixes, como o linguado e o bacalhau, passam parte de sua vida em águas profundas e alimentam-se parcialmente de animais bentônicos. A assimilação de radionuclídeos por estes peixes depende grandemente dos seus hábitos alimentares e de seu "modus vivendi".

A. Preston e D.F. Jefferies elaboraram uma tabela (ver tabela VIII) considerando os dados dos despejos de Windscale, na Inglaterra, que evidencia a distribuição da concentração de alguns radionuclídeos entre vários organismos marinhos.<sup>12</sup>

A possível contaminação do homem através do consumo de alimentos contaminados e de que forma ocorre, é uma área de estudo pouco explorada. As informações disponíveis hoje, estão mais relacionadas com o problema da contaminação radioativa de uma forma geral.

Tabela VIII-Fatores de concentração para Windscale entre 1965-  
1966.12

	$^{106}\text{Ru}$	$^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$
<b>Algas</b>				
<u>Fucus vesiculosus</u>	330	1700	100	6
<u>Porphyra</u>	1800	420		1
<b>Moluscos</b>				
Mexilhão	2000	950	15	8
	2000	1000	100	17
	1200	750	70	15
<b>Crustáceos</b>				
Lagosta	25	10	25	
Camarão inteiro	600	200	100	
<b>Linguado</b>	10		45	0,3
<b>Arraia</b>	1		25	0,3

A.Preston e D.F.Jefferies<sup>12</sup>, em seu estudo das situações agudas de contaminação, mostram um gráfico que pretende dar uma idéia da problemática que envolve a questão da contaminação do homem via cadeia alimentar, para o caso muito especial de pessoas consumindo, em uma mesma refeição, 1 Kg de carne de peixe pescado a 1 Km do ponto de descarga de 20% do combustível de um reator nuclear, usado como fonte de energia de um barco movido a energia nuclear, em função do tempo. Ver a figura III.

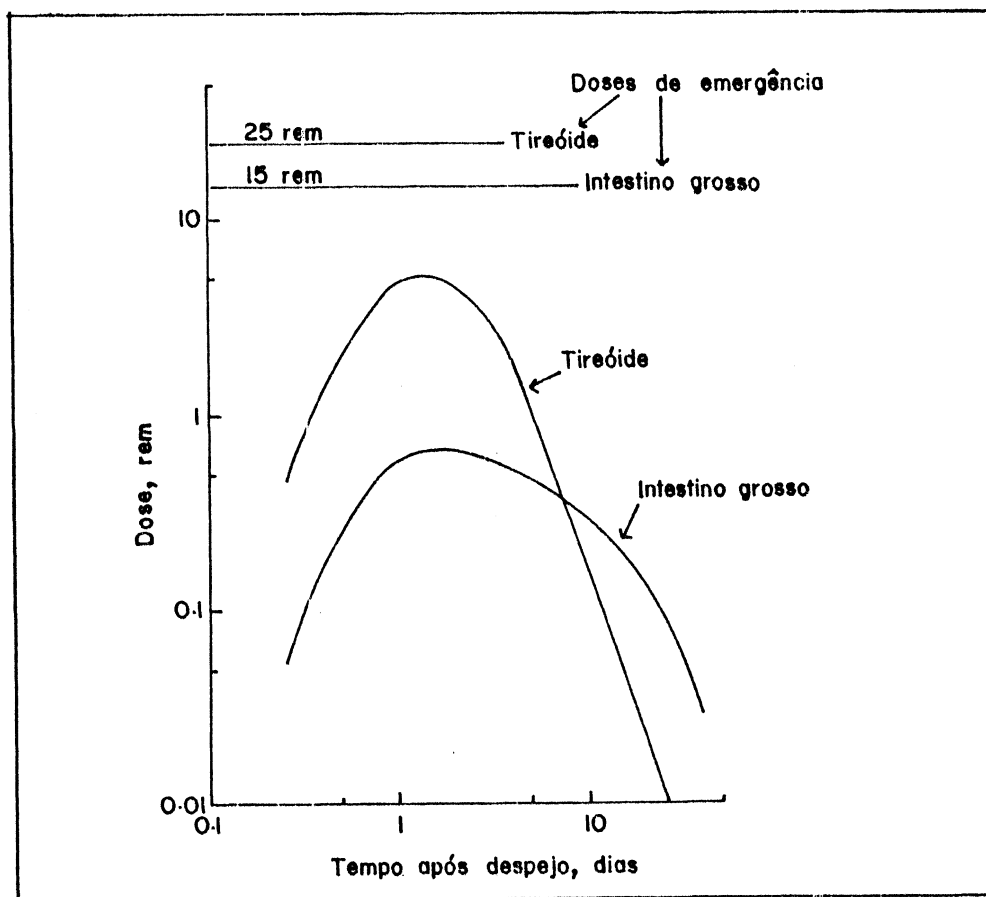
### 1.5.3. O problema do Lixo Atômico no Meio Ambiente Marinho

A deposição de resíduos radioativos no mar vem sendo feita por um período de 40 anos e vários estudos têm sido feitos no sentido de avallar as possibilidades deste procedimento de

maneira a não afetar a vida nos oceanos. Embora muitos modelos tenham sido desenvolvidos para casos específicos, o grau de conhecimento a respeito dos processos de movimento das águas nos oceanos, bem como a química e a biologia de largas áreas, não permite a construção de modelos mais gerais.

A acumulação de material radioativo nos oceanos, ano após ano, poderá resultar em uma radioatividade específica constante onde a taxa de decaimento radioativo será equilibrada com a introdução dos produtos de fissão, estabelecendo-se então um regime estacionário.

Figura III - Dose de radiação para órgãos críticos de pessoas consumindo 1 Kg de carne de peixe capturado a 1 Km do ponto de despejo de 20% de combustível nuclear, vários tempos após o despejo.<sup>12</sup>



O denominado lixo atômico, proveniente das usinas nucleares constitui-se de uma mistura de composição química extremamente complexa, contendo os produtos de fissão, os quais são responsáveis pelos altos níveis de atividade daqueles resíduos, e os actínídeos que, embora possuam bem menor atividade específica, são altamente tóxicos e sua atividade perdura por centenas de milhares de anos.<sup>2</sup> Hoje é muito difícil prever com segurança a evolução das interações entre os resíduos radioativos e a biosfera pois as características das reações desses resíduos com o meio natural são muito pouco conhecidas.

Sabe-se de antemão que não há segurança, no que diz respeito ao meio ambiente, na introdução de grandes quantidades de despejos radioativos indiscriminadamente no mar, principalmente nas águas costeiras e em locais de pesca. Além do mais, as águas estão em contínuo movimento e uma quantidade de elementos radioativos adicionada em uma região, ao cabo de algumas décadas atingirá outras regiões oceânicas. Não há local no mar onde uma grande quantidade de material radioativo possa ser introduzida nas águas superficiais sem a possibilidade de seu eventual aparecimento em outra região onde as atividades humanas se desenvolvam.

Deve-se considerar, na avaliação dos efeitos do lixo radioativo no mar, que todas as plantas e animais marinhos, da menor bactéria à baleia, desempenham um importante papel na concentração, transporte e dispersão da radioatividade. O fitoplâncton não tem mobilidade por si só mas é carregado no mar pelas correntes marinhas. Muitos organismos do zooplâncton têm migrações diurnas do fundo para a superfície, bem como para a

desova, ocasião em que migram até 200 m para as águas superficiais. Da mesma forma, os animais bentônicos fazem muitos movimentos migratórios.

No caso dos peixes, deve-se considerar que o papel dos peixes migratórios capazes de acumular radionuclídeos é ainda obscuro. De uma maneira geral, os peixes têm migrações diurnas e migrações sazonais específicas.<sup>19</sup>

Peixes migratórios como o salmão e o atum, podem acumular radioelementos em uma área e transportá-los para outra.<sup>7</sup>

Em estudo feito em peixes do rio Colúmbia, receptor dos despejos de Hanford, USA<sup>12</sup>, encontrou-se  $^{65}\text{Zn}$  e  $^{32}\text{P}$  em carne de peixe até a distância de 92 Km do reator.

Nos últimos anos tem sido dada grande atenção aos possíveis danos causados aos peixes, seus ovos e larvas, com a adição de baixos níveis de radioatividade na água. Como resultado da irradiação, os peixes podem sofrer efeitos manifestados por modificações biológicas, tais como menor período de vida, menor velocidade de crescimento e possibilidade de decréscimo na fertilidade. Sabe-se que em geral, as formas mais primitivas e menores são mais resistentes às radiações ionizantes do que as espécies mais evoluídas.

Há muitas interrogações em torno do problema da adição de materiais radioativos no mar mas sabe-se que, devido à complexidade deste meio ambiente, a vida animal desempenha um papel importante no transporte de material radioativo e na sua transmissão ao homem.

#### 1.5.4. A Situação de Emergência

Há uma literatura relativamente extensa sobre a avaliação de acidentes nucleares e sua magnitude em termos de despejo de materiais radioativos. A maioria dos estudos tem sido feita por ocasião de acidentes em reatores nucleares e está relacionada aos gases despreendidos na atmosfera, sendo que comparativamente pouca atenção tem sido dada para outros tipos de contaminação. É evidente que a contaminação das águas pelo "fallout" não resulta em uma situação de grande significação radiológica, comparada com um despejo de material radioativo localizado.<sup>17</sup>

Pequenas áreas com elevada contaminação radioativa podem ser criadas pelo despejo accidental de grandes quantidades de radionuclídeos. Acidentes com bombas nucleares podem injetar rapidamente  $^{239}\text{Pu}$  ou  $^{235}\text{U}$  no meio ambiente aquático. Submarinos nucleares acidentados podem despejar megacuries de radioatividade.

O tipo de acidente mais sério que poderia ocorrer no meio ambiente marinho é provavelmente o que envolva um reator marinho de propulsão. Os estudos mostram que sob as condições postuladas, os maiores riscos neste tipo de acidente poderiam originar-se do consumo de carne de peixe.<sup>17</sup>

O monitoramento do meio ambiente, após situação emergencial de contaminação radioativa, necessita de um rápido controle da radioatividade na água e organismos vivos. Os peixes são parte do controle obrigatório em toda situação deste tipo envolvendo grande área de contaminação.<sup>1,5,19</sup>

Neste contexto, são de extrema importância os

valores de referência para espécies que vivem nos locais do acidente. Com base nestes dados será eventualmente possível saber com segurança o grau de contaminação em uma situação de emergência.

**CAPÍTULO II**

**A COMPOSIÇÃO MINERAL DOS TECIDOS DE PEIXES**



## CAPÍTULO II

### A COMPOSIÇÃO MINERAL DOS TECIDOS DE PEIXES

#### 2.1. COMPOSIÇÃO DO RESÍDUO MINERAL

Os constituintes minerais dos peixes são muito menos estudados do que os compostos nitrogenados, lipídeos e vitaminas.<sup>24</sup> Poucos elementos têm sido determinados, tais como fósforo, cálcio, ferro e iodo. Mesmo para estes casos, os fatores que governam sua grande variabilidade não são suficientemente conhecidos.

As análises químicas limitam-se a poucas espécies de peixes, principalmente aquelas utilizadas como alimento pelo homem. Além do mais, as diferentes partes do peixe não têm recebido igual atenção e a maioria dos artigos que tratam do assunto apresentam resultados relacionados apenas ao tecido muscular dos peixes.

A maioria das análises, por outro lado, são feitas após o armazenamento dos espécimens em gelo, por vários dias, sendo que sob estas condições, a composição química pode alterar-se consideravelmente, principalmente por perda de constituintes durante o descongelamento.

##### 2.1.1. Fatores que afetam a composição dos tecidos dos peixes

A seguir, são efetuadas algumas considerações sobre os diversos fatores que afetam a composição dos tecidos.

#### 2.1.1.1. Estação do ano e hábitos alimentares

As variações que ocorrem na alimentação dos peixes, a diferentes épocas do ano e os deslocamentos na época da desova, têm um efeito considerável nos componentes dos tecidos, particularmente no teor de gordura. Como os peixes armazenam gordura para épocas de escassez de alimentos e reprodução, as maiores concentrações em gordura ocorrem no fim do verão e as menores, no fim do inverno. Obviamente as variações são maiores ou menores, dependendo das particularidades inerentes a cada espécie.<sup>25</sup>

O teor de gordura varia também de acordo com o tipo de tecido, numa mesma espécie.

Em experimentos feitos com peixes observou-se que há uma variação sazonal também no resíduo inorgânico de tecidos biológicos dos peixes.<sup>25</sup>

#### 2.1.1.2. Localização Geográfica

Alguns componentes variam de acordo com a localização da região da pesca.

Quando a região é rica em alimentos, os peixes podem apresentar maior teor em gordura, dentro de uma mesma espécie. As diferenças também podem ser acentuadas pelo ciclo da desova, pois peixes de uma mesma espécie possuem as vezes, diferentes tempos de desova, de acordo com sua localização.<sup>25</sup>

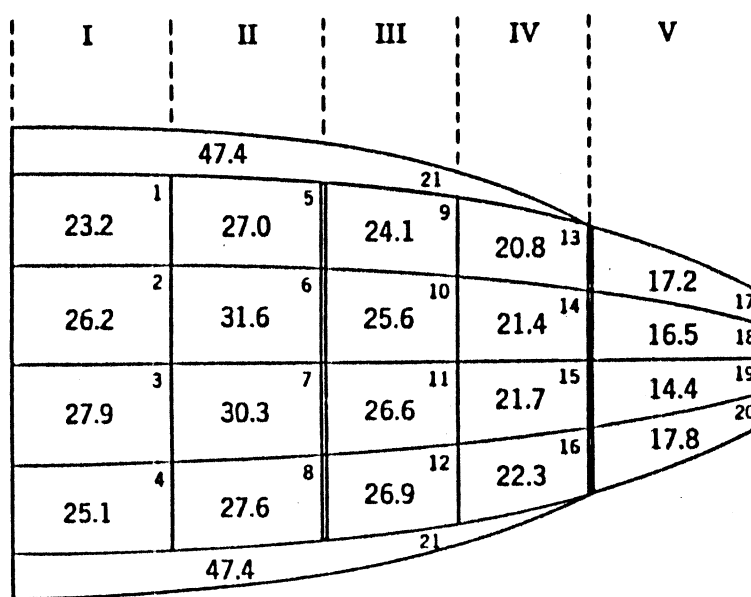
#### 2.1.1.3. Heterogeneidade dos tecidos

Já é bem conhecido que os constituintes são distribuídos diferentemente nos diferentes órgãos. Ocorre ainda,

que em um mesmo tecido, como o dos músculos, a composição varia segundo a localização do tecido.

A figura IV mostra que no filé de arenque, nas extremidades do ventre (parte 21), concentra-se a maior quantidade de gordura, seguida pela parte anterior da nadadeira dorsal (partes 6 e 7). A concentração diminui na cauda, sendo também menor na parte próxima à cabeça.

Figura IV - Concentração de gordura em diferentes partes de um filé de arenque. Os números no lado direito, em cima, são as diferentes partes analisadas; no centro estão as porcentagens em gordura. As áreas 21 são as nadadeiras dorsais. As seções I e V são, respectivamente, a cabeça e a cauda.<sup>25</sup>



Segundo a literatura,<sup>25</sup> pode-se admitir que a utilização do filé de peixe para análise química pode trazer resultados inconsistentes, como consequência de variações decorrentes da porção do filé examinado, sua estocagem e preparação da amostra.

#### 2.1.1.4. Idade

De um modo geral, a idade dos peixes está relacionada às suas dimensões. Tem-se verificado que a composição dos tecidos destes animais, varia bastante com a idade.<sup>25</sup> A literatura menciona que, generalizadamente, com o envelhecimento ocorre um aumento no teor de óxido trimetilamina, matéria mineral, gordura e vitamina A.

Maiores informações sobre a relação tamanho/idade na "pescada", são encontradas na seção 4.2.2.

#### 2.1.2. Composição mineral

Existem poucos dados a respeito da concentração em sais, nos tecidos de uma mesma espécie. Espera-se, no entanto, uma estreita relação entre a composição mineral do peixe e a do meio ambiente que o circunda, embora tenha-se mais dados para o cálcio do que para qualquer outro elemento.

Em geral pode-se dizer que a carne do peixe parece-se à carne de mamíferos e aves no que se refere a seu conteúdo em minerais úteis.<sup>26</sup>

Normalmente o termo "mineral" se refere a certos elementos ou compostos contendo elementos tais como potássio,

sódio, cálcio, magnésio, ferro, cobre, manganês, zinco, cobalto, fósforo, enxofre, cloro, iodo, boro, fluor, lítio e estrôncio. É provável que entrem na composição mineral dos peixes, outros elementos, em quantidades diminutas.<sup>25,26</sup>

Apresentam-se a seguir alguns dados a respeito dos principais elementos que constituem o resíduo mineral de peixes "in natura".

#### Enxofre

A carne de peixe contém de 100 a 300 mg de enxofre por 100 g de carne de peixe, sendo que a maior parte deste elemento encontra-se na forma de aminoácidos sulfurosos.<sup>24</sup>

#### Cloro, sódio e potássio

Como estes elementos estão estreitamente relacionados com a fisiologia, eles têm sido objeto de numerosas análises em carne de peixe. A tabela IX mostra valores para cloro, sódio e potássio na carne de peixe "in natura", de água doce e salgada.

Tabela IX - Teores de cloro, sódio e potássio na carne de peixes de água doce e salgada.<sup>24</sup>

miligramas por 100g		
elemento	valores extremos	m é d i a
cloro	60 - 250	100
sódio	30 - 150	60
potássio	250 - 500	400

O teor de sódio e potássio é maior para os peixes de mar e a razão sódio/potássio é muito similar para os peixes de mar e água doce, sendo 0,213 para os primeiros e 0,199 para os segundos.<sup>24</sup>

Existem grandes diferenças nos teores de sódio para espécies similares de várias áreas geográficas. Diversas condições ecológicas podem explicar em parte estas variações.<sup>24</sup>

Para a "pescada" crua, a literatura<sup>27</sup> indica uma quantidade de sódio de aproximadamente 180 mg/100g de carne e para o potássio, aproximadamente 154 mg/100g de carne.

#### Fósforo, cálcio e magnésio

A tabela X mostra a alta variação destes elementos na carne de peixe de mar e de água doce, "in natura".

A variação do teor destes elementos deve ser levada em consideração para cada espécie em particular e estão relacionadas a numerosos fatores, especialmente ao conteúdo de cálcio na água, à idade, ao sexo e à maturidade sexual do animal.<sup>24</sup>

O peixe como um todo, tem muito mais fósforo e cálcio do que a sua carne. A riqueza de cálcio é devida ao esqueleto e às escamas, as quais contêm fosfato tri-cálcico e carbonato de cálcio. A pele e as escamas contêm uma grande parte do cálcio e mais da metade do fósforo do peixe.

Tabela X - Valores para fósforo, cálcio e magnésio na carne de peixe de água doce e salgada.<sup>24</sup>

miligramas por 100 g de carne		
elemento	valores extremos	média
fósforo	100 - 400	220
cálcio	5 - 200	30
magnésio	10 - 60	30

#### Ferro e cobre

A carne de peixe contém de 0,4 a 5 mg de ferro por 100 g.<sup>24</sup>

Em geral os peixes de água salgada contém mais ferro do que os peixes de água doce.

O conteúdo em cobre da carne de peixe é de 0,04 a 0,6 mg por 100 g.<sup>24</sup> Neste caso, não há diferença entre peixes marinhos ou de água doce.

#### Iodo

De todos os constituintes minerais do peixe, o iodo mostra a maior variação, oscilando de 0,01 a 0,2 mg por 100 g de carne. Em alguns casos pode alcançar até 0,5 mg por 100 g.<sup>24</sup>

A tabela XI mostra alguns valores do teor de iodo para peixes de mar.

De acordo com a literatura<sup>24</sup> a localização do peixe tem influência sobre o seu conteúdo em iodo. Por sua parte, o teor de iodo em determinado órgão do peixe, varia de espécie

para espécie.

Tabela XI - Teor de iodo para peixes de mar.<sup>24</sup>

peixe	conteúdo em iodo ( $\mu$ g por 100 g)
solha	16,3
sardinha	28,4
cavala	37,1
arenque	52,0
bacalhau	146,3
haddock	318,0

#### Fluor

A carne dos peixes marinhos contém de 0,5 a 1 mg de fluor por 100 g.<sup>24</sup>

O esqueleto contém mais fluor do que o restante do corpo.

As espécies marinhas geralmente têm um maior conteúdo em fluor do que os peixes de água doce.

#### Manganês

O teor em manganês presente nos peixes é muito variável. Provavelmente o plâncton utilizado como alimento tem uma decisiva influência neste caso, o que ocorre também para o iodo.<sup>24</sup>

O manganês é acumulado principalmente no fígado, como mostra a tabela XII.

As espécies marinhas contém menos manganês do que



as espécies de água doce.

Tabela XII - Teor em manganês no fígado de algumas espécies de peixe marinho.<sup>24</sup>

peixe	mg de Mn/100 g de fígado
bacalhau	0,080
haddock	0,148
merlúcio	0,196

#### Zinco

De acordo com a literatura,<sup>24</sup> os peixes contêm de 0,7 a 3 mg de zinco por 100 g, sendo que os peixes jovens têm maior conteúdo de zinco do que os adultos.

A maior quantidade de zinco encontra-se nas guelras e a seguir no fígado.

#### Chumbo

Este metal está presente nos peixes, considerando-se todo o corpo, em quantidades que variam de 0,005 a 0,020 mg por 100 g.<sup>24</sup>

#### Arsênio

A quantidade deste elemento nos peixes marinhos é muito variável e pode, de acordo com o caso, atingir valores elevados. Encontrou-se uma variação de 0.03 a 0.473 mg por 100 g de carne.<sup>24</sup> A quantidade de arsênio nos peixes, parece estar relacionada com o meio ambiente circundante.

Em média, os peixes contém 1 a 5 vezes mais arsênio do que os vegetais.

#### Outros Microelementos

Dentre os elementos traços já encontrados em peixes estão o lítio, níquel (0,7-2,9  $\mu\text{g}/200$  g de carne), cobalto (1/10 a concentração do níquel), boro, bromo e estrôncio.

O boro, bromo, lítio e estrôncio são mais concentrados nos peixes marinhos do que nos peixes de água doce.<sup>24</sup>

Presume-se que o níquel seja essencial para os organismos marinhos, inclusive para os peixes.

A tabela XIII fornece dados sobre vários elementos encontrados na carne de peixes da América do Sul.

Tabela XIII - Teor de alguns elementos em músculo de peixes marinhos da América do Sul.<sup>24</sup>

Peixe	Ca	P	Na	K	I	Fe	Cu	Cl
Cherlo	131	114	--	--	--	0,6	0,4	160
Machete	186	103	--	--	--	3,0	tr	58
Colo	109	209	--	--	12	1,2	tr	85
White pomfret	48	102	--	--	--	3,9	--	--
Cojinova								
Hard roe	--	1200	265	--	--	4,9	0,06	415
Soft roe	--	880	62	--	--	1,0	0,05	98

tr - traços

.os valores são dados em mg por 100 g de músculo

## 2.2. Conclusões

A quantidade de matéria mineral encontrada no peixe, vai depender grandemente do tipo de tecido com o qual se trabalha.

O tecido mais importante é a carne, que é constituída predominantemente por pequenas células. As fibras principais são as fibras musculares que se associam através do tecido conectivo e estão rodeadas pelo líquido extracelular. A carne contém ainda vasos sanguíneos e fibras nervosas e, em relação ao peso, estas estruturas não são importantes.

O fígado parece-se com a carne em seus componentes principais mas apresenta alto teor em gordura (50 a 75% em bacalhau e tubarão).

A pele, por sua vez, constitui-se principalmente de água (em torno de 80%) e aproximadamente 16% de proteína.

Os ossos contém uma grande quantidade de matéria mineral, principalmente fosfato de cálcio, que constitui em torno de 14% do material ósseo.<sup>26</sup>

De uma forma geral, pode-se dizer que, como reflexo da composição dos tecidos, o resíduo inorgânico também sofre variações sazonais.<sup>25</sup>

A grande maioria dos dados existentes na literatura refere-se a material orgânico na carne do peixe.

A tabela XIV mostra que a variação do teor de cinzas não difere grandemente do peixe marinho para o peixe de água doce.

Tabela XIV - Teor em cinzas (%) para peixes de água doce e salgada.<sup>25</sup>

cinza	peixe de água doce	peixe marinho
máximo	1,48	1,53
mínimo	0,41	0,96
média	1,08	1,16

**CAPÍTULO III**

**A MINERALIZAÇÃO DE TECIDOS ORGÂNICOS**

## CAPÍTULO III

### A MINERALIZAÇÃO DE TECIDOS ORGÂNICOS

#### 3.1. INTRODUÇÃO

Quando a matéria orgânica precisa ser destruída para determinação de material inorgânico ou traços de elementos em uma determinada amostra, a escolha do método de oxidação da matéria orgânica (ou mineralização) dependerá a) da natureza do material orgânico e seus constituintes inorgânicos e b) da natureza do constituinte a determinar e c) do método a ser utilizado para a sua determinação.

A crescente importância da determinação de elementos traços em materiais orgânicos tem levado à publicação de muitos métodos de ataque da matéria orgânica. A partir do século XIX, quando se começou a publicar métodos para a destruição de tecido animal, muitos procedimentos têm sido descritos com este propósito.

A maioria dos métodos estudados envolve a destruição da matéria orgânica por oxidação a seco ou por via úmida.

No presente caso, há a necessidade da mineralização da amostra com a finalidade de concentrar-se os elementos traços nas cinzas, expondo-se, desta forma, uma quantidade relativamente grande de amostra ao detector de partículas beta.

#### 3.2. Métodos de oxidação da matéria orgânica

##### 3.2.1. Mineralização a seco

Este tipo de ataque à matéria orgânica é o mais

usado porque é o mais simples, e tem sido visto como a forma mais fácil de preparar amostras para análise espectrográfica. Infelizmente este procedimento é afetado por muitos problemas de perdas de constituintes voláteis e fixos e de contaminação laboratorial. Mesmo em textos que tratam do problema com um maior número de informações, pouca ou inadequada atenção tem sido dada à questão da perda de constituintes específicos da amostra e sua relação com a temperatura de ignição, a velocidade da elevação da temperatura durante a ignição e sobreaquecimento local produzido em pontos incandescentes.

O controle da temperatura de calcinação é muito importante pois há variação no comportamento dos elementos de acordo com a variação da temperatura. Como a volatilidade depende do estado de oxidação do elemento e da composição do substrato, não se pode prever com precisão quais os elementos que serão perdidos em uma amostra específica.

Acredita-se que a perda de cloretos alcalinos não seja significativa até 550°C, por outro lado, metais como ferro ou níquel podem ser perdidos como complexos orgânicos voláteis antes que a temperatura suficiente para decompor os complexos seja alcançada. Para elementos muito voláteis de interesse radioquímico, tais como o rutênio, o antimônio, o iodo e o tálio, bem como outros de grande toxicidade como o mercúrio, a perda é muito grande com este tipo de mineralização, sendo necessário o uso de reagentes capazes de aumentar a sua retenção no meio reacional, caso queira-se fazer digestão a seco.

A perda de sódio ou potássio durante a digestão de

tecido animal a seco foi mencionada por Grove et al. (1961),<sup>28</sup> que mostraram a temperatura máxima na qual o tecido animal pode ser calcinado por uma período de 24 horas sem perda destes nuclídeos. Ver a tabela XV.

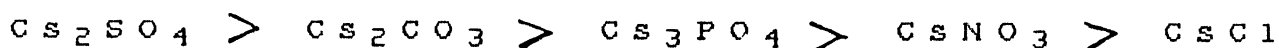
Tabela XV - Recuperação (%) de radionuclídeos na cinza, após adição ao peixe cru e mineralização a seco.<sup>28</sup>

Radionuclídeos	Período (h)	Temperatura		
		450°C	550°C	800°C
<sup>85</sup> Sr (SrCl <sub>2</sub> )	12	99.6 ± 4.4	99.6 ± 2.7	100.0 ± 3.0
	24	100.6 ± 1.4	98.2 ± 3.6	89.1 ± 3.3
	48	89.3 ± 0.5	100.9 ± 2.4	91.5 ± 4.1
<sup>59</sup> Fe (FeCl <sub>3</sub> )	12	104.5 ± 1.7	96.9 ± 4.2	96.5 ± 3.1
	24	101.1 ± 3.0	96.8 ± 4.1	88.4 ± 3.0
	48	96.2 ± 2.0	101.2 ± 3.5	87.3 ± 2.4
<sup>54</sup> Mn (MnCl <sub>2</sub> )	12	96.8 ± 1.8	96.7 ± 2.0	95.7 ± 1.3
	24	93.6 ± 1.9	97.6 ± 1.4	97.6 ± 3.6
	48	96.0 ± 0.5	100.0 ± 2.2	94.7 ± 2.1
<sup>137</sup> Cs (CsCl)	12	86.0 ± 4.0	50.6 ± 3.9	4.1 ± 1.6
	24	72.0 ± 3.5	34.4 ± 2.2	3.4 ± 2.2
	48	69.5 ± 1.1	15.7 ± 1.7	1.2 ± 0.9
<sup>106</sup> Ru (HCl sol.)	12	94.3 ± 1.8	84.7 ± 4.1	20.8 ± 1.4
	24	85.6 ± 1.9	44.9 ± 0.9	4.3 ± 0.3
	48	69.6 ± 0.7	23.8 ± 1.4	2.4 ± 0.9
<sup>51</sup> Cr (Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	12	105.3 ± 1.5	97.7 ± 5.3	80.5 ± 3.6
	24	99.6 ± 3.9	101.0 ± 4.6	82.7 ± 4.1
	48	104.0 ± 2.1	95.8 ± 6.6	94.0 ± 4.0
<sup>32</sup> P (PO <sub>4</sub> , HCl sol.)	12	88.0 ± 1.1		
	24	99.3 ± 1.7		
<sup>137</sup> Cs (CsCl+Ca(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	12	94.5 ± 2.5	97.3 ± 3.0	
	24	88.6 ± 2.3	90.0 ± 1.9	
	48		102.8 ± 3.6	



Tem sido enfatizado que na análise radioquímica de substâncias do meio ambiente, muita atenção deve ser dada à temperatura de mineralização das amostras a serem analisadas para césio e rutênio. Temperaturas de 450 a 550°C são consideradas como limite máximo para estes nuclídeos.

A estabilidade dos sais de césio no que diz respeito à temperatura de mineralização em alimentos, após 48 horas de aquecimento de 400 a 700°C é a seguinte:



A determinação da perda de césio a várias temperaturas demonstrou que a 720°C houve uma perda de 10% do  $^{137}\text{Cs}$  da amostra. Na mineralização de algas observou-se que havia pouca perda de rutênio quando a temperatura não excedia a 500°C, mas um pré-tratamento com  $\text{HNO}_3$  poderia ocasionar uma perda maior.<sup>28</sup>

Trabalhos posteriores revelaram que a situação das perdas de elementos traços neste tipo de ataque da matéria orgânica é muito complexa.<sup>28</sup>

Em 1960, o "British Analytical Methods Committee" resumiu um número considerável de procedimentos específicos de ignição a seco; em geral as recomendações foram de que a temperatura não deveria ultrapassar os 420°C. Posteriormente chamou-se a atenção para os problemas relacionados com estes métodos, porque as perdas ou ganhos tinham sido determinados com base num balanço material que tinha apresentado valores mais ou menos compensados e minimizados por efeitos opostos que ocorriam simultaneamente. Foi demonstrado teoricamente também, que a prática de adicionar um elemento traço

às amostras, numa forma química conhecida, diferente daquela na qual o elemento ocorre no tecido sob estudo é inadmissível. Com estes estudos concluiu-se que cada amostra biológica deve ser tratada individualmente considerando-se este tipo de reação.<sup>28</sup>

A taxa da elevação da temperatura é outro problema que deve ser cuidadosamente controlado. Estudos mais antigos sugeriram que a amostra fosse carbonizada preliminarmente com o emprego de chama, mas esta operação mesmo quando levada a efeito com muito cuidado, oferece grande risco de perda e contaminação da amostra. É preferível introduzir-se a amostra bem seca na mufla e programá-la de forma a que a temperatura aumente cerca de 30 a 35°C por hora, o que minimizaria a perda de muitos elementos. Se houver um aumento muito rápido de temperatura, a combustão pode ocorrer muito rapidamente, causando sobreaquecimento localizado, aumentando então o risco de perdas mecânicas e de volatilização, devido às altas temperaturas locais alcançadas.

### 3.2.2. Mineralização a seco em oxigênio ativado

Um fluxo de oxigênio excitado por uma descarga de rádiofrequência pode ser usado para decompor substâncias orgânicas tais como tecidos biológicos.

Os aparatos utilizados são similares àqueles para mineralização a altas temperaturas. Emprega-se um sistema fechado para minimizar a introdução de impurezas atmosféricas e permitir a recuperação de elementos voláteis.

A reação do gás introduzido no meio reacional é seletiva, minimizando o aquecimento. Como a temperatura de reação

é baixa, as perdas por volatilização e difusão são substancialmente menores do que as observadas no caso de mineralização a seco a temperaturas muito elevadas.

As temperaturas mantidas no meio reacional são menores do que 100°C.

A mineralização a seco, em ambiente gasoso, é uma reação macroscopicamente heterogênea, e como tal sua velocidade é uma função da superfície exposta e decresce marcadamente se a superfície é coberta por resíduo mineral. Tal como seria previsível, a velocidade da reação é independente da velocidade do fluxo de oxigênio.<sup>29</sup>

Não foi observada variação na velocidade de oxidação com diferentes tipos de matéria orgânica, indicando que as espécies metaestáveis de oxigênio, formadas pela descarga de rádiofrequência, têm energia suficiente para romper todas as ligações C-C e C-H.

Geralmente três horas são suficientes para mineralizar 1 grama de tecido.

A aplicação desta técnica é restrita devido ao equipamento necessário.

### 3.2.3. Mineralização por via úmida

Quando se quer determinar o número de componentes inorgânicos em uma amostra, a análise da cinza preparada por mineralização a seco não é aconselhável, principalmente se a amostra contém sódio e potássio, pois muitos dos seus compostos são relativamente voláteis.<sup>30</sup>

A decomposição de matéria orgânica em meio úmido, e principalmente na presença de ácidos ou misturas de ácidos tem sido a forma mais utilizada para a mineralização de tecidos orgânicos.<sup>31</sup>

As vantagens da utilização deste método são as baixas temperaturas envolvidas, a manutenção de meio líquido, a simplicidade do equipamento utilizado e a relativamente elevada velocidade de oxidação. Em adição a isto pode-se colocar que a decomposição de moléculas complexas, com dissociação dos complexos organometálicos, ocorre em temperaturas inferiores a 100°C e sob condições fortemente ácidas. Por outro lado, as reações são levadas a efeito em frascos (Erlenmeyer ou Kjeldahl), cuja forma favorece o refluxo, mantendo os materiais voláteis no resíduo.

Comparada à mineralização a seco, a digestão úmida mostra-se superior em termos de perdas de elementos traços pela amostra.<sup>28</sup>

Pode-se classificar os métodos para destruição da matéria orgânica em meio úmido, como a seguir:<sup>28,30,32,33,34</sup>

3.2.3.1. Oxidação por ácidos nítrico e sulfúrico, com ou sem auxílio de ácido perclórico ou peróxido de hidrogênio.

Estes agentes são aplicáveis à destruição da maioria dos materiais orgânicos. Os processos, são na sua maioria, rápidos e as temperaturas atingidas não são suficientemente

altas para causar perdas por formação de silicatos.

Este tipo de procedimento apresenta os perigos normais a que se está submetido, quando se trabalha com ácidos oxidantes concentrados a quente, e existe a possibilidade de ocorrerem reações vigorosas.

O método que envolve a mistura dos ácidos é o mais perigoso por apresentar a reação mais vigorosa, requerendo por isso, cuidados especiais quando da sua execução.

Os estudos feitos com a utilização do peróxido de hidrogênio a 50%, em combinação com ácido sulfúrico, revelam, através de métodos de adição de elementos traços ao meio reacional, poucas perdas de amostra. Outro aspecto que favorece o uso dos peróxidos é a sua relativamente alta pureza analítica, sendo possível uma oxidação rápida e suave de uma grande variedade de materiais. Por outro lado, a utilização de peróxidos apresenta o inconveniente da redução da concentração do reagente, durante a estocagem, possibilitando perdas de amostra por diluição excessiva.

#### 3.2.3.2. Oxidação por ácidos nítrico e perclórico

A grande vantagem deste método é a não utilização do ácido sulfúrico, cuja presença na mistura proporciona temperaturas relativamente altas, agravando o perigo da utilização do ácido perclórico. O método é rápido e facilmente controlável. A temperatura de trabalho é menor do que para outros métodos de combustão úmida e as perdas por volatilização são consideradas pequenas.

Como as condições de reação são menos severas do

que para outros procedimentos, resulta que parte do material orgânico, especialmente aquela contendo nitrogênio heterocíclico, não é destruída. Além disso, existem os perigos inerentes à utilização de ácidos concentrados a quente e a desvantagem de se trabalhar com reações muito vigorosas.

#### 3.2.3.3. Oxidação por ácido nítrico e nitrato de amônio

Neste caso a oxidação é rápida e pode-se eliminar os excessos de oxidantes por volatilização. No entanto, se o aquecimento não é efetuado com grande cuidado, poderá haver projeção do resíduo.

#### 3.2.3.4. Oxidação por peróxido de hidrogênio na presença de ferro como catalisador.<sup>32,33,34</sup>

O método está baseado no grande poder de oxidação dos radicais .OH sob condições brandas de reação, em solução aquosa.

O procedimento mostrou-se eficiente para oxidação de materiais orgânicos como carne bovina, peixe, farinha, leite em pó e açúcares, dentre outros.

Tem a vantagem de poder-se trabalhar com grandes quantidades de amostra e com temperaturas inferiores a 110°C.

### 3.2.3.5. Oxidação por peróxido de hidrogênio a 50%<sup>35</sup>

Com o peróxido de hidrogênio a esta concentração, obtém-se uma oxidação rápida e branda.

Este método é utilizado principalmente para a decomposição de alguns plásticos sintéticos resistentes à oxidação.

Normalmente utiliza-se pequenas quantidades de ácido sulfúrico na presença de peróxido de hidrogênio.

O método apresenta as desvantagens inerentes ao peróxido de hidrogênio altamente concentrado, como perigo de manuseio e facilidade de decomposição.

### 3.2.4. Método de mineralização adotado

#### 3.2.4.1. Introdução

A mineralização do material orgânico, é a parte mais difícil e a menos estudada da preparação da amostra para determinação de radioatividade.

Nesta etapa, podem-se originar erros, os quais poderão afetar a ordem de grandeza dos resultados.

Os métodos de mineralização que vêm sendo empregados até agora, por outro lado, são frequentemente a etapa mais lenta da análise.

Em situações de contaminação ambiental e mesmo no trabalho rotineiro de laboratório, necessita-se de resultados que

sejam seguros e de procedimentos analíticos rápidos, os quais, além de fornecerem dados mais rapidamente, possibilitem economia em custos e mão de obra.

É importante então, um método que alie um menor tempo de reação com a possibilidade de tratar amostras maiores de uma forma mais simples.

Até duas décadas atrás, predominava a clássica redução a cinzas por via seca, que utilizava temperaturas variando de 400 a 800 °C, ao lado da mineralização por via úmida com ácidos inorgânicos fortemente oxidantes.

Como a mineralização a seco, a baixas temperaturas leva na maioria das vezes mais de 24 horas e, elevando-se a temperatura os radionuclídeos podem se volatilizar, optou-se pela mineralização por via úmida.

#### 3.2.4.2. Estudos sobre métodos de mineralização

Para escolha do método a adotar no presente trabalho, foram feitos os seguintes testes:

I - ataque da amostra com  $H_2O_2$  30% /  $Fe^{2+}$

II - ataque da amostra com  $HNO_3$  /  $H_2O_2$

III - ataque da amostra com  $HNO_3$  /  $H_2O_2$  /  $Fe^{2+}$

IV - ataque da amostra com  $H_2O_2$  30% /  $Fe^{2+}$  na presença de ultrassom. O equipamento utilizado foi o modelo T14, série O2, da Thornton Inpec Eletrônica S.A., operando a uma frequência de 40 KHZ.



Após análise dos resultados, chegou-se às seguintes conclusões:

a) com o método I, o tempo de reação foi menor do que com os métodos II e III;

b) com o método I, as perdas foram menores do que com os métodos III e IV:

c) no caso do emprego de ultrassom, após duas horas e meia de irradiação, a amostra não mostrou modificação visível.

Ao final dos estudos e observações, optou-se pela utilização do método I, levando-se em consideração, principalmente os seguintes fatores:

a) o método tem sido utilizado com mais frequência, sendo o que apresenta estudos mais detalhados;

b) o tempo de reação é relativamente curto;

c) praticamente não se introduz contaminantes no meio reacional;

d) trabalha-se com temperaturas inferiores a 110°C;

e) as perdas de material são menores.

As tabelas XVI e XVII ilustram a questão colocada acima, mostrando resultados de estudos feitos para mineralização a seco ou por via úmida, revelando as possíveis perdas de material inorgânico, de acordo com o método adotado.<sup>36</sup> Os dados foram computados após correção para diluição e decaimento das espécies radioativas.

Tabela XVI - Perda de material inorgânico por mineralização a seco<sup>36</sup> (porcentagem recuperada)

Elemento	Quantidade Adicionada	400°C 24 h	500°C 12h	700°C h	900°C 3 h
110 <sub>Ag</sub>	50	65(4)	67(4)	45(4)	21(4)
76 <sub>As</sub>	110	23(3)	0(5)	0(4)	0(4)
198 <sub>Au</sub>	58	19(4)	0-5(5)	0(5)	0(4)
60 <sub>Co</sub>	185	98(6)	75(5)	67(6)	70(6)
51 <sub>Cr</sub>	140	100(3)	99(3)	85(3)	56(3)
64 <sub>Cu</sub>	140	100(5)	98(4)	87(4)	58(5)
59 <sub>Fe</sub>	230	86(4)	82(4)	52(5)	27(3)
203 <sub>Hg</sub>	40	1.0(5)	0(4)	0(4)	0(4)
56 <sub>Mn</sub>	310	99(4)	96(4)	85(4)	80(4)
99 <sub>Mo</sub>	66	100(4)	97(3)	85(3)	83(3)
210 <sub>Pb</sub>	280	103(3)	69(2)	32(3)	13(3)
122 <sub>Sb</sub>	55	67(3)	82(3)	35(3)	9(3)
48 <sub>Sb</sub>	160	101(5)	99(5)	70(5)	60(5)
65 <sub>Zn</sub>	170	100(4)	98(6)	69(6)	30(6)

Número de experimentos dados entre parênteses

Tabela XVII - Perdas com mineralização por via úmida.<sup>36</sup>  
(porcentagem recuperada)

ELEMENTO	QUANTIDADE ADICIONADA (γg)	MATERIAL VEGETAL (% recuperada)	TECIDO ANIMAL (% recuperada)
110 <sub>Ag</sub>	50	100 (5)	100 (6)
76 <sub>As</sub>	110	95 (6)	92 (5)
198 <sub>Au</sub>	58	77 (6)	65 (4)
60 <sub>Co</sub>	185	100 (6)	95 (6)
51 <sub>Cr</sub>	140	101 (5)	100 (3)
64 <sub>Cu</sub>	140	102 (5)	102 (5)
59 <sub>Fe</sub>	230	95 (6)	85 (6)
203 <sub>Hg</sub>	40	45 (4)	30 (6)
56 <sub>Mn</sub>	310	96 (4)	99 (5)
99 <sub>Mo</sub>	66	101 (5)	101 (5)
210 <sub>Pb</sub>	280	101 (4)	101 (4)
122 <sub>Sb</sub>	55	94 (5)	94 (5)
48 <sub>Y</sub>	160	100 (5)	100 (5)
65 <sub>Zn</sub>	170	99 (5)	102 (6)

### 3.2.4.3. Método adotado

#### 3.2.4.3.1. Considerações gerais

A mistura de  $H_2O_2$  com  $Fe^{2+}$  para oxidação foi mencionada pela primeira vez por Fenton<sup>37</sup> na oxidação do ácido tartárico. Esta mistura oxidante é conhecida pelos químicos como reagente de Fenton.

Na presença deste reagente, as moléculas orgânicas são oxidadas até produtos degradados, tais como  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ , etc., ocorrendo a reação através de um mecanismo de radicais livres, em solução aquosa e a baixas temperaturas.

Comparado com outros métodos de mineralização por via úmida, este método é bem aceito mesmo para amostras grandes sob as mesmas condições brandas de reação, por exemplo a temperaturas abaixo de  $110^\circ C$ .

A tabela XVIII mostra como o método é utilizado para mineralização de materiais orgânicos como carne bovina, peixe, farinha, leite em pó, açúcares, etc., não sendo aplicável para gorduras, óleos ou plásticos.

#### 3.2.4.3.2. Princípio

O método é baseado no alto poder de oxidação dos radicais  $\cdot OH$ . Estes radicais são produzidos a partir do peróxido de hidrogênio, na presença de quantidades catalíticas de íon  $Fe^{2+}$  (em concentração aproximadamente  $0,001M$ ) segundo a reação:<sup>32</sup>



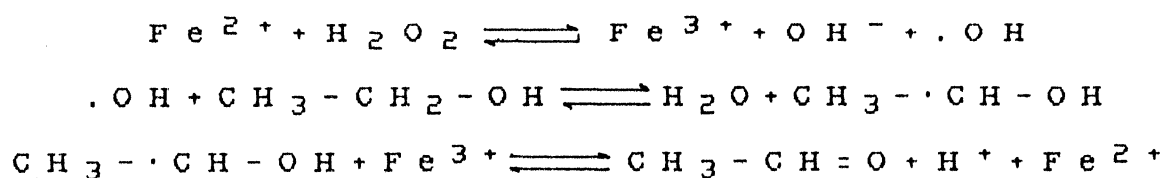
O melhor fornecedor de radicais  $\cdot\text{OH}$  é o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ele forma, na presença de catalisador adequado, radicais livres  $\cdot\text{OH}$ , mesmo a temperatura ambiente. Os catalisadores para a sua produção são, principalmente o  $\text{Fe}^{2+}$  e as enzimas catalase e peroxidase. Além disso íons de metais pesados, tais como o  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ , formam radicais  $\cdot\text{OH}_2^{32}$

Tabela XVIII - Aplicação da mineralização por via úmida com  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ . 33

Substância	Amostra (g)	$\text{H}_2\text{O}_2$ 30% (ml)	Tempo de Ataque (h)	Resíduo (g)
Carne bovina	100	400	5	1,4
Peixe (cavala)	303	500	8	10,0
Leite em pó	50	500	4	3,8
Cacau	50	200	5	6,0
Açúcar	500	2700	20	0,9
Batatas	2000	3400	28	46,0
Celulose	45	1200	16	4,7
EDTA	25	250	6	0,05-0,1

O radical  $\cdot\text{OH}$  é a espécie química mais poderosamente oxidante conhecida, reagindo rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos e também com muitos íons inorgânicos.<sup>38,39</sup>

O produto de reação do  $\cdot\text{OH}$  e uma molécula orgânica é também um radical livre, o qual pode combinar-se rapidamente com outra molécula ou com oxigênio, produzindo outros radicais ou moléculas. Estas reações podem dar-se via mecanismo em cadeia ou não. A reação em cadeia é exemplificada a seguir:<sup>32</sup>



Através deste mecanismo oxidam-se álcoois primários e secundários, aldeídos e éteres. A oxidação de compostos aromáticos ocorre por outro mecanismo, não em cadeia.

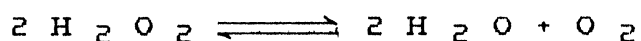
Em soluções  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  não encontrou-se sinal de radicais livres  $\cdot\text{OH}$ . Pensa-se que a espécie está presente no meio reacional como uma ligação complexa do radical  $\cdot\text{OH}$  ao íon metálico, de estrutura ainda desconhecida.

Já nas soluções  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ce}^{4+}$ , pode-se detectar, através de EPR, a espécie  $\cdot\text{OH}_2$ .<sup>32</sup>

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode exercer seu poder oxidante não só através dos radicais  $\cdot\text{OH}$ , mas também por outros mecanismos de reação, em solução ácida e básica.<sup>32</sup>

Alguns dos problemas enfrentados na utilização do  $H_2O_2$  estão relacionados com sua reatividade e a de seus radicais. Em solução de  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , os radicais formados têm vida muito curta, havendo perda de radicais  $.OH$ .<sup>32</sup>

Em solução aquosa, o  $H_2O_2$  pode decompor-se autocataliticamente:



Os íons  $Fe^{2+}$ , por sua vez, são rapidamente oxidáveis por oxigênio dissolvido em soluções com pH maior de 6,5 - 7,0.<sup>37</sup>

#### 3.2.4.3.3. Decomposição e mineralização

O forte poder oxidante dos radicais  $.OH$  permite a decomposição e a completa mineralização da matéria orgânica de diversos materiais biológicos.

Mesmo em processos biológicos naturais pode-se observar o poder destruidor dos radicais  $.OH$ . Reações promovidas fotoquimicamente ao nível celular, dão origem ao ânion  $O_2^-$ , o qual em água, é parcialmente transformado em seu ácido conjugado,  $HOO.$  originando  $H_2O_2$  pela reação:



a qual ocorre rapidamente. O  $H_2O_2$ , por sua vez, na presença de traços de metais, dá origem ao radical  $.OH$ , como já foi

demonstrado anteriormente. Este processo causa imensos danos às estruturas biológicas a nível celular.<sup>39</sup>

A tabela XIX indica o tempo necessário para que determinados tipos de materiais biológicos sejam mineralizados até cinza branca, em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20-30% em pH 2 (HNO<sub>3</sub>).

Tabela XIX - Tempo necessário para que alguns materiais biológicos sejam mineralizados até cinza branca.<sup>34</sup>

AMOSTRA (g)	TEMPO DE REAÇÃO (h)
carne de veado (100)	2
carne de veado (1000)	15
peixe (cavala) (300)	8
leite em pó seco (25)	4
caçau (50)	5
açúcar (500)	20
castanha do Pará (120)	6
batata (2000)	28
celulose (300)	10

#### 3.2.4.3.4. Modificações propostas

##### 3.2.4.3.4.1. Degradação parcial prévia da amostra

Utilizou-se para tal fim, no músculo, pele e fígado, a Tripsina, uma enzima que vem sendo usada para acelerar a degradação de tecidos biológicos. (ver 5.2.1.1)

Colocou-se a amostra devidamente pesada em contato com a Tripsina, na proporção de 10 mg de enzima para cada grama de amostra.



Deixou-se em repouso por uma hora, a temperatura ambiente, para que ocorresse o ataque, após o que iniciou-se a reação com  $H_2O_2$ .

Nos ossos utilizou-se o tri(hidroximetil)amino metano ( $C_4H_{11}NO_3$ ), o qual tem a capacidade de degradar o tecido ósseo.(ver 5.2.1.2)

Os ossos foram primeiramente congelados com nitrogênio líquido, triturados e então misturados com o tri(hidroximetil)amino metano na proporção de 10 mg para 1 g de amostra de osso. Deixou-se em repouso à temperatura ambiente, por aproximadamente uma hora, após a qual iniciou-se a oxidação com  $H_2O_2$ .

#### 3.2.4.3.4.2. Controle da formação de espuma

Um dos maiores problemas encontrados na digestão de matrizes biológicas é a grande quantidade de espuma formada no início do aquecimento, exigindo muitos cuidados do analista para evitar perda de amostra.

Têm sido recomendados alguns métodos para minimizar este problema, tal como adição de parafina ao meio reacional, e aquecimento lento. Laboratórios que operam em trabalhos de rotina com grandes quantidades de amostras, fazem um ataque prévio, deixando a amostra em repouso, em contato com os reagentes e catalisador, antes de iniciar o aquecimento.<sup>40</sup>

No caso do método utilizando  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , o processo de aquecimento gradativo não foi suficiente para evitar grande abundância de espuma. Optou-se por fazer um ataque prévio,

deixando a amostra em contato com o  $H_2O_2$ , por pelo menos uma noite, antes de iniciar o aquecimento.

Observou-se que quanto maior o tempo de contato do agente oxidante com a matéria orgânica, antes de iniciada a reação, menor era a formação de espuma.

#### 3.2.4.3.5. Vantagens do método

a) pode-se operar em sistema aberto, como no caso do presente trabalho, ou em sistema fechado, desde que se disponha do equipamento automático necessário;

b) pode-se tratar grandes quantidades de amostra (até a ordem de quilogramas);

c) a rotina de trabalho é simples;

d) caso seja necessário, pode-se usar meio neutro;

e) trabalha-se a temperaturas inferiores a  $110^{\circ}C$ ;

f) praticamente não há introdução de contaminantes devido à alta pureza do  $H_2O_2$  30% comercial;

g) há uma menor perda de radionuclídeos ou elementos traços por volatilização do que em outros métodos;

h) há pouca perda de cinzas;

i) a reação decorre num tempo menor do que nos outros métodos por via úmida e mesmo à seco;

j) elimina-se os inconvenientes do trabalho com ácidos fortemente oxidantes e os riscos daí decorrentes, principalmente o de explosões.

#### 3.2.1.3.6. Desvantagens do método

- a) a mineralização das gorduras é incompleta;
- b) há a adição de íons ferro;
- c) ocorre formação de espuma durante a primeira meia hora de reação;
- d) é bastante difícil a detecção do ponto final da mineralização.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DA ESPÉCIE ANALISADA  
E SUA ÁREA DE OCORRÊNCIA

CAPÍTULO IV  
CARACTERIZAÇÃO DA ESPÉCIE ANALISADA  
E SUA ÁREA DE OCORRÊNCIA

4.1. TOPOGRAFIA

A plataforma do Rio Grande do Sul é plana com a profundidade aumentando gradualmente até os 200 m, quando alcança a região do talude, que se situa a uma distância média de 150 Km da costa.

O fundo é constituído de areia e uma mistura de areia e lama.<sup>44</sup>

4.2. HIDROGRAFIA

A área estudada situa-se na região subtropical, e do ponto de vista hidrológico, é uma área de transição com consideráveis variações sazonais.

As características hidrográficas da região dependem primariamente do deslocamento estacional de duas massas de água que tangenciam a Plataforma Continental: a corrente das Malvinas, de direção sul-norte, transporta águas subantárticas frias e menos salinas, de temperatura variando entre 4 e 15°C e salinidade entre 33,70 e 34,15 mg/l, e a corrente do Brasil, de direção norte-sul, de águas tropicais quentes e mais salinas, com temperaturas acima

de 18°C e salinidade superior a 36 mg/l.

Além das duas correntes mencionadas acima, as águas sofrem influência das águas doces do Rio da Prata.<sup>44</sup>

#### 4.3. OCORRÊNCIA

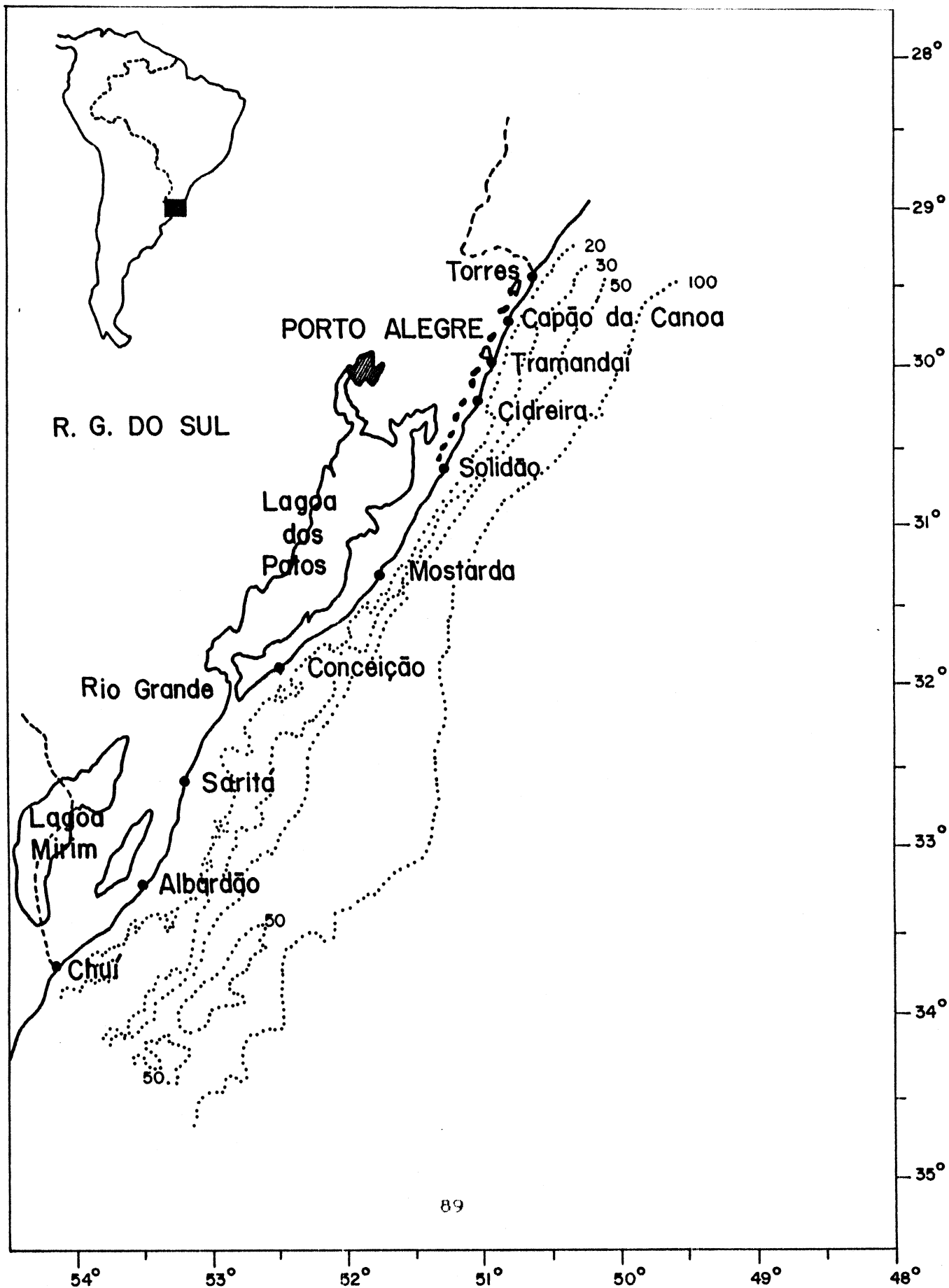
A espécie analisada ocorre entre as latitudes 23°S - 40° S (de Cabo Frio à Baía Blanca), até a profundidade de 100 metros.

Os espécimens foram capturados na plataforma continental do Rio Grande do Sul, pela frota de barcos que utilizam redes de arrasto, atuando na profundidade de 20 a 50 metros, entre os faróis de Chuí e Conceição.<sup>44</sup>

Nos meses de verão e outono, esta espécie é capturada principalmente ao sul de Sarita, entre 20 e 40 metros de profundidade. No inverno, as boas capturas dão-se aproximadamente até os 60 metros, entre Chuí e Rio Grande. Na primavera, os melhores rendimentos ocorrem ao sul da Barra de Rio Grande, a profundidades de 20 a 60 metros.<sup>45</sup>

A figura V mostra o mapa da região de amostragem, no litoral do Rio Grande do Sul.

Figura V - Mapa da região onde foram obtidas as amostras de "pescada" 45



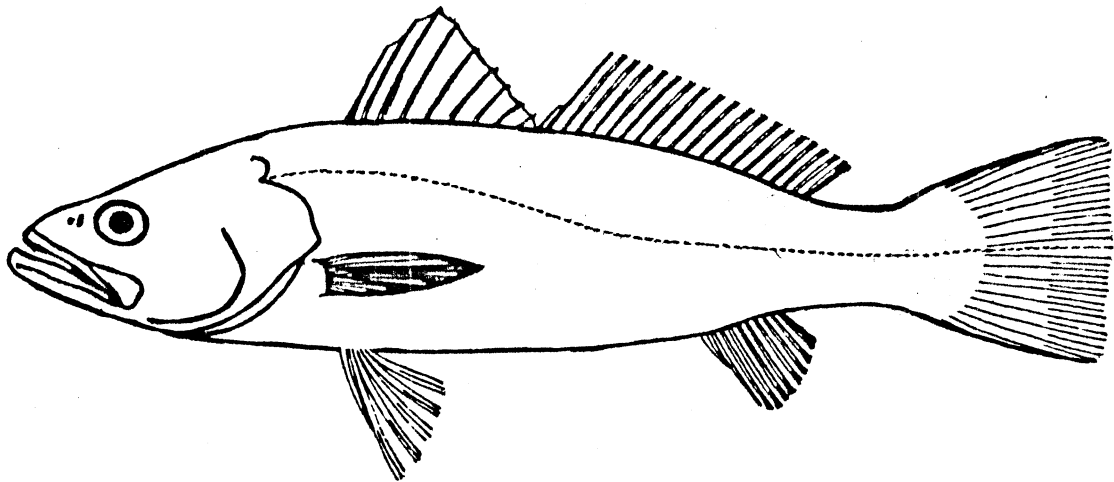
#### 4.4. CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS DA ESPÉCIE

##### 4.4.1. Classificação

O peixe em estudo classifica-se como *Cynoscion striatus* (Cuvier, 1829) e pertence à família Scianidae.(fig. VI)

Possui como nomes vulgares, na região considerada, maria-mole, pescada-olhuda e pescada.<sup>46</sup>

Figura VI - Peixe marinho *Cynoscion striatus* ("pescada").<sup>47</sup>



##### 4.4.2. Tamanho

São considerados peixes de porte médio, sendo que os maiores exemplares alcançam um pouco mais de 50 cm (56 cm).<sup>46</sup>

A relação tamanho-idade, foi determinada por P. C. Vieira,<sup>48</sup> e os comprimentos médios, em cm, para as idades de 1 a 15 anos foram: 11,5; 18,2; 23,9; 28,4; 32,0; 34,7; 36,9; 38,9; 41,2; 42,5; 43,2; 44,2; 44,7; 46,5 e 49,5 cm. Os comprimentos médios retrocalculados por idades não apresentaram diferenças significativas entre os sexos.



#### 4.4.3. Habitat

A espécie é demersal (vive próximo ao fundo), e é mais comumente encontrada em fundos de areia e lama, em profundidades que variam entre 10 e 200 metros.

Na fase adulta, esta espécie é essencialmente carnívora, alimentando-se de peixes, crustáceos, moluscos, poliquetas e ofiuróides.

A desova possivelmente ocorra no verão, em locais de baixa profundidade e ao sul da ocorrência.

#### 4.5. UTILIZAÇÃO PELO HOMEM

##### 4.5.1. Pesca

Esta espécie é de grande importância na pesca em sua zona de ocorrência, fazendo parte da captura da frota de arrasto do Brasil, Uruguai e Argentina.

##### 4.5.2. Consumo

A captura é destinada à venda sob a forma de filés ou postas congeladas, e nos últimos 5 anos, tem variado de 5 a 9 mil toneladas/ano.

**CAPÍTULO V**

**A TÉCNICA EXPERIMENTAL EMPREGADA**

## CAPÍTULO V

### A TÉCNICA EXPERIMENTAL EMPREGADA

#### 5.1. AMOSTRAGEM

##### 5.1.1. Introdução

Na prática, qualquer programa de amostragem deve resultar da análise dos investigadores, acerca dos processos aos quais o objeto de estudo está relacionado. No caso dos peixes marinhos, o programa de amostragem deve levar em consideração os processos que ocorrem no mar, envolvendo a espécie que é objeto de estudo.

Neste trabalho, fez-se coletas mensais dos peixes a serem analisados, selecionando-se dois espécimens para serem examinados, dando-se preferência aos de maior tamanho, pois os mais velhos são os que mais tempo permaneceram no meio ambiente aquático.

Optou-se por determinar a radioatividade em quatro tipos de tecido: na pele, por ser uma via de contaminação importante, principalmente em se tratando de peixes; no músculo, parte do corpo do peixe mais utilizada pelo homem na sua alimentação; no fígado, por ser um "órgão crítico" com respeito à contaminação radioativa e nos ossos, por concentrar radioelementos não detectáveis em outras partes dos peixes.

##### 5.1.2. Coleta

Os métodos para coleta de peixes são variados e dependem dos hábitos da espécie. Deve ser levada em consideração

a possibilidade de migração da espécie.

Os peixes de áreas com alto teor de radioatividade devem ser coletados com equipamento especial, enquanto os peixes encontrados em locais não contaminados pela radioatividade ou distantes dos locais de contaminação, podem ser coletados por barcos comerciais.

No presente caso, os peixes foram coletados pelos barcos pesqueiros da PESCAL S.A., na região compreendida entre os faróis de Conceição e Chuí, a uma profundidade de 20 a 50 metros.(Fig. V)

A coleta foi feita com redes de arrasto.

Considerando-se as características da espécie a analisar (não migra, ocorre durante todo o ano no local da amostragem), optou-se por fazer coletas mensais, durante um período de 12 meses, de novembro de 1987 a outubro de 1988.

### 5.1.3. Estocagem

Estocagens de pouco tempo podem ser feitas em refrigeração convencional (2 a 4°C), enquanto estocagens de longo tempo exigem temperaturas mais baixas (-15 a -20°C).

Deve-se levar em consideração que, no caso das amostras, uma variedade de processos irreversíveis pode ocorrer, tais como desnaturação das proteínas ou redistribuição de elementos devido à ruptura das paredes das células. Alguns destes efeitos podem ser evitados ou reduzidos, submetendo-se a amostra a baixíssimas temperaturas no início do congelamento, podendo-se depois, elevar um pouco a temperatura, desde que a amostra mantenha-se congelada.

No presente caso, após a coleta, os peixes foram congelados em refrigerador industrial, nos depósitos da empresa pesqueira. Após transferência para o laboratório, foram estocados (1 a 3 semanas), a temperaturas entre 2 e 4°C.

É necessário aqui mencionar, que a coleta e estocagem das amostras, situou-se, no presente trabalho, completamente fora do controle do pesquisador. Tentativas efetuadas junto a órgãos da Universidade, no sentido de efetuar-se esta coleta por intermédio de organismos próprios da entidade, resultaram apenas em atraso considerável, sem resultados práticos.

Assim sendo, as amostras examinadas devem ser consideradas como amostras do material que chega à indústria pesqueira, submetidos a tratamento não homogêneo por parte dos barcos de pesca.

#### 5.1.4. Limpeza

Após o descongelamento das amostras procedeu-se a limpeza externa dos espécimens, visando:

- a) eliminação de eventual sujidade aderida;
- b) eliminação das escamas.

Posteriormente os peixes foram lavados com água destilada, seguindo-se a isto a identificação da espécie.

#### 5.1.5. Dissecção

Considerando a hipótese, já levantada anteriormente de que há uma acumulação seletiva de radionuclídeos em

determinados órgãos do peixe, fez-se a dissecação para separar as partes a analisar.

Separou-se pele, músculo, fígado e ossos da espécie a ser analisada.

#### 5.1.5.1. Medição

Mediu-se o peixe em todo o seu comprimento.

Para maiores informações a cerca da relação tamanho-idade, ver a seção 4.4.2.

#### 5.1.5.2. Separação das partes a analisar

a) a pele foi retirada de um lado do peixe, correspondente ao tamanho do tronco.

b) retirou-se o músculo correspondente a um lado do tronco. A peça assim obtida foi reduzida a pequenos fragmentos que foram posteriormente misturados, visando uma maior uniformidade da amostra.

c) tendo-se aberto o peixe em todo o seu comprimento, pelo ventre, foi retirado o fígado por inteiro.

d) a amostra dos ossos foi obtida tendo-se retirado a coluna vertebral do peixe, em tamanho correspondente à extensão do tronco.

#### 5.1.6. Preparação das amostras para mineralização

a) pesou-se toda a pele retirada do peixe, adicionou-se 10 mg de tripsina (ver 5.2.1.1) por grama de amostra e deixou-se em repouso por aproximadamente uma hora, a temperatura ambiente.

b) após a mistura dos pedaços de músculo, pesou-se uma quantidade correspondente a aproximadamente 10 g, colocou-se em contato com a tripsina numa razão de 10 mg para 1 g de amostra e deixou-se repousar por 1 hora, à temperatura ambiente.

c) pesou-se todo o fígado, colocando-se em contato com a tripsina na proporção de 10 mg por g de amostra, por aproximadamente 1 hora, à temperatura ambiente.

d) os ossos foram limpos manualmente. Retirou-se o material orgânico retido ao osso, lavou-se com água destilada, congelou-se com nitrogênio líquido e triturou-se por esmagamento. Pesou-se aproximadamente 3 g e colocou-se em contato com tri(hidroximetil)amino metano (ver 5.2.1.2), na proporção de 10 mg para 1 g de amostra, por aproximadamente 1 hora, à temperatura ambiente.

#### 5.1.6.1. Pesagem

Todas as pesagens foram efetuadas em uma balança analítica Sartorius-Werke AG, capaz de uma precisão de  $1 \times 10^{-5}$ g.

## 5.2. MINERALIZAÇÃO

### 5.2.1. Reagentes

#### 5.2.1.1. Tripsina

A tripsina é uma enzima proteolítica produzida pelo pâncreas. Este tipo de enzima é capaz de degradar proteínas e seus produtos de degradação, como polipeptídeos, peptídeos e outras substâncias, por hidrólise das ligações  $-CO-NH-$ , sem atacar as unidades terminais das cadeias de carbono. Os produtos de degradação são proteoses solúveis. A sua atividade é variável com o pH e com a temperatura do meio.<sup>49,50</sup>

A tripsina tem sido recomendada na medicina, para o uso em terapia de deficiência pancreática e, externamente, para digerir tecidos necrosados em lesões cutâneas. É muito utilizada na degradação de cacau.<sup>49,50</sup>

Neste caso, foi utilizada para acelerar a degradação da matéria orgânica nos tecidos moles do peixe, anteriormente ao ataque do oxidante.

A tripsina empregada foi a da DIFCO LABORATORIES.

#### 5.2.1.2. Tri(hidroximetil)amino metano

(ou 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol)<sup>49</sup>

Este composto é uma amina usada como solvente em tintas.<sup>51</sup>

Neste caso, é utilizado para acelerar a degradação dos tecidos ósseos, antes de iniciada a reação de degradação propriamente dita.



#### 5.2.1.3. Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

Como catalisador da reação em que se produzem os radicais  $\cdot\text{OH}$ , foi empregado o íon  $\text{Fe}^{2+}$ . Como fonte destes íons, utilizou-se uma solução 0,002N de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Face à grande facilidade com que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  oxidam-se a  $\text{Fe}^{3+}$ , cuidados especiais foram tomados para que a solução se mantivesse estável por períodos razoáveis de tempo. Assim sendo, dissolveu-se 0,0278 g de sulfato ferroso hidratado e levou-se a 100 ml com água bidestilada isenta de  $\text{CO}_2$ . Passou-se pela solução, uma corrente de  $\text{N}_2$  gasoso, para diminuir a quantidade do oxigênio dissolvido (os íons  $\text{Fe}^{2+}$  aquosos são facilmente oxidados por oxigênio dissolvido em soluções com pH acima de 6-7 e, em meio ácido, na presença de íons fosfato).<sup>37</sup>

O reagente foi previamente recristalizado em meio redutor.

#### 5.2.1.4. Água oxigenada a 30%

Foi utilizada a água oxigenada a 30% p.a., das seguintes marcas: Merck, Regen, Quimex e Grupo Química.

Não foi possível empregar-se reagente de uma única procedência.

#### 5.2.1.5. Éter etílico

Para a separação da gordura das amostras, foi utilizado o éter etílico p.a. da Merck.

### 5.2.2. Marcha da reação

O material a ser decomposto foi picado ou triturado (conforme o tipo de tecido) e a seguir foi degradado com Tripsina ou Tri(hidroximetil)amino metano, conforme o tecido.

Após uma hora de degradação do tecido, adicionou-se água oxigenada a 30% (em torno de 30 ml) e deixou-se em repouso por, no mínimo, 12 horas. Neste período observou-se que ocorreu grande desagregação e degradação dos tecidos biológicos.

Dando prosseguimento ao processo de mineralização, adicionou-se o sulfato ferroso (0,2 ml por amostra) e levou-se as amostras ao banho-maria, iniciando-se com aquecimento lento e seguindo-se com aumento gradativo da temperatura, até ebulição da água do banho, mantendo-se então aquela temperatura. A reação propriamente dita, inicia-se entre 90 e 95 °C com vigoroso borbulhamento e espumação. Esta etapa dura cerca de uma hora, após a qual o meio reacional torna-se uma suspensão viscosa.

Durante este período procedeu-se a agitação manual dos frascos, permitindo um controle maior sobre a espuma formada (evitando-se perdas) e adicionou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pequenas quantidades (5 ml aproximadamente) sempre que o volume da solução diminuía consideravelmente (para cerca de 2 ml). Estes procedimentos aceleram a marcha da reação, tendo em vista que a velocidade de oxidação da matéria orgânica é uma função da superfície exposta e decresce marcadamente quando a matéria orgânica cobre-se com resíduo mineral, no decorrer da reação.<sup>29</sup>

Após aproximadamente 2 horas de reação, conseguiu-se identificar os tecidos gordurosos não atacáveis pelos radicais

.OH .Procedeu-se então à extração da gordura.<sup>58</sup> Isto foi feito, adicionando-se 10 a 20 ml de éter etílico ao resíduo em suspensão no Erlenmeyer, agitando-se e transferindo quantitativamente para um funil de decantação. Após um certo tempo (o suficiente para que ocorresse a separação nítida entre as fases aquosa e etérea), retirou-se a porção aquosa inferior para uma cápsula de porcelana e o restante do conteúdo do funil foi desprezado, admitindo-se que inexistiam elementos radioativos na porção gordurosa da amostra, de acordo com ensaios feitos com este tipo de peixe e com dados da literatura.<sup>52</sup>

Seguiu-se tratando o conteúdo da cápsula, sob aquecimento constante em banho-maria, com pequenas quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As cápsulas foram devidamente protegidas com vidros de relógio de evaporação rápida. Procedeu-se assim até que, levando-se o resíduo à secura, obteve-se uma cinza branca, a qual persistia como tal, por mais de 10 minutos, sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.2.3. Condições de reação

#### 5.2.3.1. Temperatura

A temperatura no meio reacional manteve-se em torno de 90°C.

#### 5.2.3.2. Tempo de reação

Contrariamente ao mencionado na literatura<sup>34</sup>, necessitou-se de 30 a 40 horas para degradar totalmente a matéria orgânica.

O tempo de reação variou com o tipo de tecido.

Nos ossos, o ataque foi mais rápido, pois nestes tecidos encontra-se uma pequena porção de matéria orgânica. O tempo de mineralização diferiu um pouco do dos outros tecidos e pensa-se que não foi consideravelmente menor devido ao problema da área exposta ao ataque, pois a trituração do tecido, mesmo tendo sido feita com congelamento prévio dos ossos com nitrogênio líquido, não foi eficiente ao ponto de permitir uma área de exposição ideal.

Para o fígado, as primeiras horas de reação reduziram consideravelmente o teor de matéria orgânica. Mesmo a frio, ao adicionar-se a água oxigenada, observou-se o início da reação por vigoroso espumamento. Isto deve-se principalmente ao fato do fígado conter naturalmente íons metálicos, principalmente o ferro, os quais atuam como catalisadores da reação. Com o fígado, conseguiu-se obter uma solução quase límpida, com a gordura facilmente identificada, nas primeiras duas horas de reação.

O prolongamento do tempo de reação deveu-se ao problema da identificação do ponto final, que foi mascarado pela presença dos íons  $Fe^{3+}$ , os quais conferem uma coloração amarelada às cinzas.

Na pele, por sua vez, as primeiras horas de reação foram as mais difíceis, devido à composição e estrutura do tecido. Gastou-se um tempo maior para obter uma solução quase límpida e para o surgimento dos primeiros glóbulos de gordura, do que para os outros tecidos.

O músculo foi mais facilmente atacado inicialmente do

que a pele, pois foi relativamente fácil triturar e homogeneizar a amostra, o que aumentou a área de exposição antes de iniciar-se o ataque.

Observou-se também que, de acordo com o mês da amostragem, o teor de gordura e possivelmente a composição química dos tecidos variou, implicando em diferenças notáveis no tempo necessário para a obtenção das cinzas.

De outra parte, a literatura<sup>25,26</sup> menciona que diferentes espécies possuem diferente composição de tecidos, o que justifica as diferenças de tempo de mineralização para os tecidos da "pescada" e para outras espécies mencionadas na literatura.

Pode-se concluir então, que o tempo de ataque está diretamente relacionado com o tipo de tecido, a espécie de peixe e sua época de pesca.

#### 5.2.3.3. Gasto de reagente

O gasto em água oxigenada ficou, em média, entre 100 e 150 ml por amostra.

A quantidade de água oxigenada necessária para mineralizar completamente a amostra, variou de acordo com os seguintes fatores:

- a) mês da amostragem (época do ano);
- b) tempo que a amostra permaneceu em contato com o reagente, antes de iniciado o aquecimento;
- c) tipo de tecido;
- d) diferenças na preparação da amostra (divisão grosseira, não homogeneização).

Outros fatores, dependentes de cuidados do analista, podem afetar o gasto de reagente, tais como:

a) degradação do catalisador (oxidação do ferro em solução);

b) má conservação da água oxigenada, ocasionando perda de oxigênio e reduzindo a sua concentração.

#### 5.2.3.4. Determinação do ponto final

A identificação do ponto final da mineralização por via úmida, é um dos maiores problemas enfrentados neste tipo de reação.

Normalmente, a amostra que originalmente continha matéria orgânica, está totalmente mineralizada, quando restam somente cinzas brancas persistentes por alguns minutos, mantendo-se as condições normais da reação (sem adição de água oxigenada).<sup>51</sup>

O resíduo pode apresentar-se levemente corado, devido principalmente à presença de ferro, o que pode originar dificuldades na determinação do ponto final da reação.

Empregando-se a mineralização por via úmida, encontram-se, no resíduo, em alguns casos, ao contrário dos outros processos de mineralização, sais de amônio, como consequência da baixa temperatura de decomposição.

Ocorre também a possibilidade de que uma parcela da amostra seja apenas parcialmente oxidada, dando origem a resíduos carbonados (resíduos orgânicos).

Para que se tenha assegurada a completa mineralização

da amostra é preciso que, por um lado, a concentração de radicais e moléculas ativas no meio reacional seja a mais elevada possível e, por outro lado, o transporte dos radicais a todas as partes da amostra seja rápido, devido à vida curta destes radicais. Neste sentido, têm influência as seguintes condições:

- a) excesso de  $H_2O_2$  / 30%;
- b) concentração de  $Fe^{2+}$ , até aproximadamente 0,01 m;
- c) estado de divisão da amostra;
- d) agitação.

Sansoni, B. e Kracke, W.,<sup>32</sup> apresentam um estudo aprofundado sobre as condições mais apropriadas de reação para se alcançar a mineralização completa da carne de peixe.

No presente caso, houve dificuldade de detecção do ponto final da mineralização, tendo-se procurado proporcionar as condições mencionadas acima, levando-se em consideração as características particulares de cada tipo de tecido estudado.

#### 5.2.3.4.1. Secagem do resíduo

Após mineralização total de amostra, procedeu-se a secagem do resíduo, por uma hora, a  $110^{\circ}C$ .

#### 5.2.3.4.2. Pesagem do resíduo

Após a secagem, procedeu-se à determinação do peso total do resíduo (parte inorgânica da amostra), com uma precisão de  $1 \times 10^{-5}$  g.

### 5.3. CONTAGEM DA ATIVIDADE BETA

#### 5.3.1. Preparação da amostra

##### 5.3.1.1. Introdução

A determinação da atividade beta total é recomendada para os casos em que se tem níveis de atividade muito baixos na amostra em exame, de tal forma que não é conveniente proceder-se a uma separação dos elementos individualmente. Este tipo de determinação é na maioria das vezes suficiente para advertência de uma atividade anormal na amostra, e portanto "contaminação".

Tendo-se reduzido a matéria orgânica a cinzas, para expor ao detector uma grande quantidade de amostra, esta precisa ser devidamente preparada para a contagem da atividade beta total.

A homogeneização das amostras, bem como a obtenção de uma área constante com a amostra a ser exposta são aspectos importantes desta técnica.<sup>53</sup>

A não homogeneização do material inorgânico pode causar uma certa perda na contagem das partículas beta, principalmente pela auto-absorção das partículas emitidas, pela própria amostra.

O efeito da homogeneização das amostras nas medidas radiométricas foi examinado estatisticamente por M.Chwistek et al.<sup>53</sup>

Para permitir um espalhamento uniforme da amostra sobre a plaqueta de contagem, é, via de regra, conveniente a adição de água ao resíduo, o que implica em posterior secagem. Esta secagem pode ser efetuada com o emprego de lâmpadas de infra-vermelho ou com



processos mais brandos, como a secagem à temperatura ambiente, em dessecador. O emprego de infra-vermelho pode causar perdas consideráveis de amostra.<sup>52</sup>

#### 5.3.1.2. Preparação das plaquetas para contagem

Uma vez mineralizada a amostra, e determinada a massa de material mineralizado, uma alíquota da mesma foi transferida para a plaqueta de contagem, sua massa foi determinada e então procurou-se formar com esta porção da amostra um filme de espessura homogênea, cobrindo toda a área útil da plaqueta. Para tornar mais fácil o espalhamento do material sobre a plaqueta, este foi umedecido com cerca de 0,1 ml de água. Para a secagem do material da plaqueta, duas técnicas foram empregadas. As primeiras plaquetas preparadas foram secadas por ação de infra-vermelho em um "sample spinner" Tracerlab, modelo PMI.

Face à inconsistência de alguns resultados, o processo foi modificado, passando a secagem a ser efetuada em dessecador, a temperatura ambiente.

Em ambos os tipos de tratamento, posteriormente as plaquetas foram levadas à estufa, e aquecidas a 110°C por uma hora. Após resfriamento, as mesmas foram cobertas com uma película protetora de nitro-celulose.

##### 5.3.1.2.1. Plaquetas de alumínio

As plaquetas possuem um diâmetro externo de 24,5 mm, com uma depressão central de 18,4 mm de diâmetro e 0,8 mm de profundidade. A espessura do alumínio é de 0,22 mm.

#### 5.3.1.2.2. Película protetora

Utilizou-se uma solução feita com 10 ml de acetato de etila, 10 ml de acetona, 2,5 ml de tolueno e 0,7 g de nitro celulose.

Esta solução, quando gotejada sobre água forma uma película extremamente delgada (com cerca de  $2 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>), a qual protege a amostra, evitando perdas, bem como protege o sistema de contagem, evitando o contato deste com a amostra.

Empregou-se sempre uma gota de solução para formar a película.

#### 5.3.2. Unidades empregadas

A quantidade de material radioativo existente em uma fonte, pode ser expressa por mais de uma unidade.

O curie (Ci) é a unidade que corresponde a  $3,7 \times 10^{10}$  desintegrações por minuto.

Atualmente a unidade recomendada pelas convenções internacionais é o bequerel (Bq), que corresponde a uma desintegração por segundo. Então, 1 Ci vale  $3,7 \times 10^{10}$  Bq.

Também pode-se utilizar múltiplos e submúltiplos de todas essas unidades.

No presente trabalho, utilizou-se o bequerel por grama, o que expressa a atividade específica da amostra.

#### 5.3.3. Equipamento detector de radiação beta

##### 5.3.3.1. Introdução

Na maioria dos casos, a concentração de radionuclídeos em amostras biológicas é extremamente baixa. Para

amostras deste tipo, chamadas de "baixa atividade", quando se quer determinar a presença de radioelementos artificiais, a simples determinação da atividade beta total é suficiente.

Em contraste com determinações de atividade alfa e gama, a determinação da atividade beta total é muito utilizada; uma grande quantidade de amostras é analisada desta maneira<sup>54</sup>, pois este procedimento é muitas vezes suficiente como advertência de atividade anormal em amostras cujo nível de atividade normalmente se situa abaixo dos limites recomendados.

#### 5.3.3.2. Detectores de radiação beta testados

Sabe-se que a resposta e a eficiência do equipamento a ser usado dependem sobretudo da natureza da amostra. Com o objetivo de trabalhar com um sistema que apresentasse a maior eficiência possível, para o tipo de amostra em análise, submeteu-se a teste, mais de um tipo de detector de atividade beta. Para isto, foi preparada uma plaqueta contendo KCl, empregando o processo já descrito, (seção 5.4.1.2) e com este padrão foram testados diversos sistemas.

Os sistemas utilizados e suas especificações são dados a seguir.

##### 5.3.3.2.1. Tubo Geiger-Müller Philips ZP1430

###### a) Especificações

Gás de enchimento: neon, argônio, halogênio

Condições de operação: tensão de trabalho

recomendada: 575 V

Janela de Mylar de 2,5 a 3,5 mg/cm<sup>2</sup>, com diâmetro efetivo da janela de 27,8 mm.

b) Condições experimentais

Distância plaqueta-janela: 4 mm

Voltagem de trabalho: 570 V

Contagem de fundo: 8,27 ± 0,15 cpm

Contagem fonte (KCl): 22,67 ± 0,15 cpm

Contagem líquida: 14,4 ± 0,28 cpm

5.3.3.2.2. Cintilador beta, fabricante Gamma, (Budapest), modelo NO-131

a) Especificações:

Fósforo de plástico, com 4,5 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura, protegido por janela de alumínio com 2,3X10<sup>-3</sup> g / c m <sup>2</sup> .

Fotomultiplicadora WF, tipo S12FS52A

b1) Condições experimentais A

Voltagem de trabalho: 1350 V

Contagem de fundo: 76,50 ± 0,42 cpm

Contagem da fonte (KCl): 89,23 ± 0,46 cpm

Contagem líquida: 12,73 ± 0,62 cpm

## b2) Condições experimentais B

Voltagem de trabalho: 1350 V

Janela de alumínio colocada externamente à plaqueta

Contagem de fundo:  $77,06 \pm 0,42$  cpm

Contagem da fonte (KCl):  $101,09 \pm 0,51$  cpm

Contagem líquida:  $24,59 \pm 0,66$  cpm

### 5.3.3.3. Conclusões

Foi observada uma maior eficiência expondo-se a fonte ao fósforo cintilador, internamente à janela de alumínio.

No entanto, devido à maior taxa de desvio, decorrente do alto fundo, bem como o risco de expor a fotomultiplicadora à luz, optou-se pelo emprego do tubo Geiger-Müller.

### 5.3.3.4. Conjunto de contagem empregado

#### 5.3.3.4.1. Castelo de Chumbo

Detector e amostra foram montados dentro de um castelo de chumbo com paredes de 5,0 cm de espessura, forrado externamente com 0,5 cm de chapa de ferro. O porta amostras e suporte do detector foram construídos em acrílico com 0,5 cm de espessura. A distância plaqueta-janela do detector foi mantida em 4 mm.

#### 5.3.3.4.2. Equipamento Eletrônico

Empregou-se uma fonte de alta tensão Camberra, modelo 3002 e um contador/temporisador Camberra, modelo 1772.

O tubo Geiger-Müller foi operado com o resistor de

ânodo recomendado pelo fabricante, e um casador de impedância, construído localmente, foi utilizado para adaptar o sinal à impedância de entrada do contador.

#### 5.3.3.4.3. Eficiência do Sistema de Contagem

Empregou-se como fonte radioativa de referência, o cloreto de potássio.

Sabe-se que o potássio contém 0,011% de  $^{40}\text{K}$ , que ocorre naturalmente, e é distribuído homogeneamente na natureza.

A atividade específica do potássio é fornecida por Endt e Van der Leun<sup>55</sup> como sendo de  $27,89 \pm 0,15$  partículas por 1 g de potássio.

Como o tubo Geiger possui baixa eficiência para fótons gama (menor que 1% segundo o fabricante), este tipo de desintegração foi ignorado e o padrão foi aplicado como padrão beta puro.

Cloreto de potássio p.a., devidamente pulverizado e seco, foi distribuído sobre plaquetas de alumínio em quantidades que variaram de 20 a 100 mg. Estas foram recobertas com película de nitrocelulose. Reproduziu-se, desta forma, a geometria de todas as amostras mineralizadas.

A densidade das amostras aproxima-se da densidade do KCl, de forma que assumiu-se que a auto-absorção das amostras é a mesma dos padrões de KCl.

A partir do conjunto de padrões de KCl, estabeleceu-se a eficiência do sistema de contagem, correspondente a cada massa de amostra.

No transcurso do trabalho, duas curvas de eficiência foram empregadas. Nas amostras de n 1 a 10, usou-se uma curva traçada com padrões de KCl de 20 a 100 mg de sal. Posteriormente, tendo-se detectado uma leve variação na eficiência, e como algumas plaquetas possuísem mais de 100 mg de amostra, uma nova curva de eficiência foi determinada, empregando-se padrões de KCl contendo de 20 a 400 mg. As variações de eficiência para a mesma massa de KCl e presumivelmente de amostra, são discutidas na seção 7.1.

Com a finalidade de testar uma eventual variação na eficiência do tubo Geiger-Müller, um dos padrões de KCl foi contado periodicamente, uma vez a cada 7 dias.

#### 5.3.4. Determinação do "fundo"

##### 5.3.4.1. Sistema utilizado

Para determinação da radiação de fundo, utilizou-se o sistema de detecção de atividade beta, descrito na seção 5.4.3.

A radiação de fundo foi determinada na presença de uma plaqueta de alumínio devidamente recoberta com a película protetora de nitro-celulose, colocada na mesma posição das plaquetas contendo as amostras.

A plaqueta, tal como foi descrita acima, foi exposta ao detector de atividade beta, durante períodos de 7000 segundos, a cada 7 dias. O tempo total de contagem atingiu  $1,203 \times 10^6$  segundos.

Considerando os números acumulados, a contagem de fundo ficou estabelecida em  $12,76 \pm 0,025$  cpm.

Foi feita uma contagem de fundo, periodicamente a cada 7 dias, para controlar uma eventual contaminação no castelo de chumbo, e/ou, modificação da radiação ambiental.

## 5.4. DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO

### 5.4.1. Introdução

O potássio ocorre na natureza, na forma de três isótopos, os nuclídeos  $^{39}\text{K}$  (93,10%),  $^{41}\text{K}$  (6,88%) e o  $^{40}\text{K}$  (0,01178%). Este último tem uma meia-vida de  $1,27 \times 10^9$  anos.

Nos tecidos biológicos, o potássio é, juntamente com o cálcio, um cátion muito abundante e está presente nos fluidos extra e intracelular respectivamente.

Em análises feitas na carne de peixe encontrou-se, em média 400 mg de K por 100 g de carne. Há uma variação de 250 a 500 mg de K por 100 g de carne, para os peixes marinhos.<sup>7, 56</sup>

Um trabalho publicado por pesquisadores da Malásia<sup>20</sup> revelou que, nas espécies consideradas, o teor de  $^{40}\text{K}$  variava de 70 a 567 Bq/Kg de matéria seca. Também foi observada uma relação entre o teor de potássio e o tamanho do peixe.

Conforme já foi mencionado, na espécie *Cynoscion striatus* ("pescada"), o teor em potássio é dado como 153,6 mg por 100 gramas de carne crua.<sup>27</sup>

### 5.4.2. Método adotado

#### 5.4.2.1. Considerações preliminares

Dosou-se o potássio presente nas amostras através da fotometria de chama.

Este método oferece algumas vantagens em relação a



outras técnicas analíticas para determinação de pequenas quantidades ou baixas concentrações dos elementos que exibem espectro de chama. As análises podem ser feitas em poucos minutos; o método é altamente específico para metais alcalinos e alcalino-terrosos e os tecidos biológicos são facilmente analisados desde que se tenha o potássio em solução.

#### 5.4.2.2. Equipamento empregado

Para a determinação do potássio, utilizou-se o fotômetro de chama da DIGIMED, modelo NK-2001, com chama de GLP.

As leituras de transmitância foram feitas no comprimento de onda de 767 nm.

#### Especificações do aparelho

Desvio: 2% em 5 minutos.

Filtro de interferência com "banda passante" menor que 12 nm (K - 767nm)

#### 5.4.2.3. Limitações do método

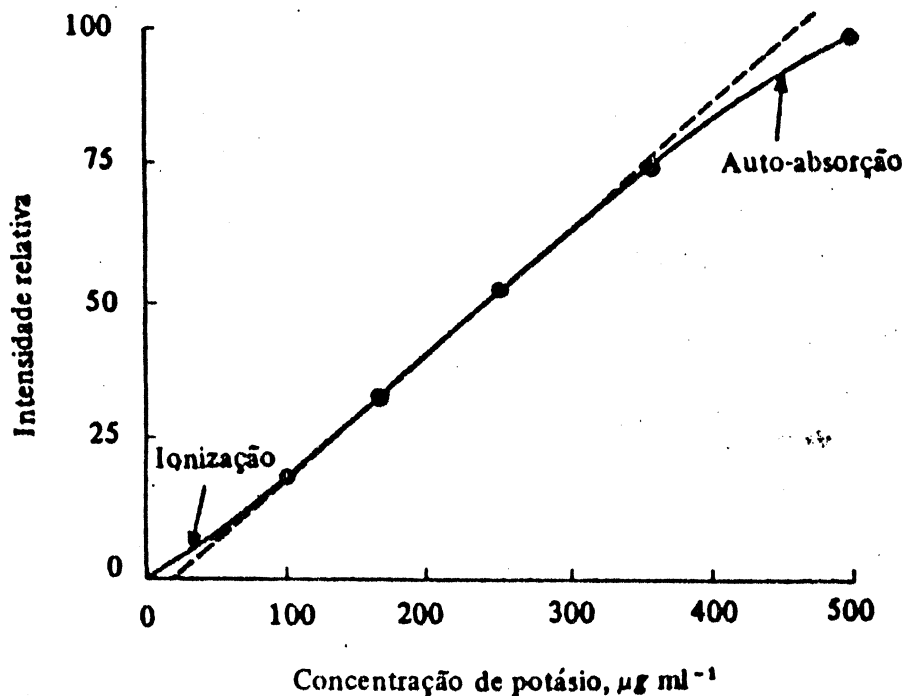
Determinações deste tipo, envolvendo medidas de intensidade de luz, estão sujeitas a erros devidos à viscosidade, concentração em sais, tensão superficial e composição das amostras, afetando estes fatores, a velocidade de aspiração da amostra e erros relacionado com o tipo de chama utilizada.

Na determinação do potássio, a 766 nm, ocorrem efeitos de ionização e auto-absorção, que se refletem na curva de calibração.<sup>57</sup> Com baixas concentrações de potássio, a auto-

absorção é pequena sendo preponderante o efeito de ionização. Conseqüentemente a porção inicial da curva de calibração mostra aspecto côncavo. Com a elevação da concentração de potássio, diminui a fração ionizada e, havendo mais átomos neutros, haverá um crescimento adicional na intensidade da linha atômica espectral. A maiores concentrações, a curva de calibração inclina-se no sentido das concentrações.

A figura VII ilustra o que foi colocado acima.

Figura VII - Efeitos de ionização e auto-absorção em uma curva de intensidade/concentração para o potássio.<sup>58</sup>



### 5.4.3. Interferentes

A interferência é muitas vezes o aspecto mais incômodo na fotometria de chama, causando riscos na precisão analítica do método pois que amiudadamente os interferentes são insuspeitados, principalmente em se tratando de amostras que não são de natureza rotineira. É o caso de análises envolvendo materiais biológicos onde os interferentes, contidos nas cinzas, não são completamente identificados.

A seguir são discutidos os tipos de interferência a que estão sujeitas as nossas determinações.

#### 5.4.3.1. Interferência espectral

A interferência espectral está eliminada no nosso caso porque a chama é considerada de baixa temperatura, excitando desta forma uns poucos metais, e porque o sistema de filtros utilizado permite uma boa resolução.

#### 5.4.3.2. Influência de diversos elementos

A alteração na intensidade de emissão do potássio na presença de outros elementos, em chamas de temperatura relativamente baixas é amplamente discutida na literatura existente.<sup>7,24,25,26,27,56</sup>

Os elementos mais importantes a considerar nas amostras examinadas, são o sódio, no músculo e pele, o ferro e o manganês no fígado e o cálcio nos ossos.

Considerando que a não ser em presença de grandes quantidades de cério, o que não ocorre nas amostras de tecidos de

peixes, tais interferências são negligenciáveis, elas foram desconsideradas.

#### 5.4.3.3. Interferência de substâncias inorgânicas presentes na amostra

A natureza da amostra analisada e o tratamento químico que esta recebe preliminarmente tornam muitas vezes inevitável a presença de ácidos, sais de amônio, elementos metálicos e ânions de vários tipos no material em estudo.

A não ser o caso representado pela presença do ânion fosfato, a seguir discutido, estas interferências situam-se a um nível totalmente desprezável, segundo a literatura.<sup>57,59,60</sup>

#### 5.4.3.4. Ânions

As interferências causadas por ânions aparentemente resultam de uma redução do número de íons metálicos livres, por combinação estável com os ânions na chama.

As interferências devidas ao ânion fosfato têm recebido particular atenção pois este é frequentemente encontrado em amostras biológicas e causa sensível depressão nas emissões dos metais alcalinos.<sup>59</sup>

A seguir descreve-se o método utilizado na determinação de possíveis interferências deste ânion, na determinação de potássio no tecido ósseo, e para o qual a literatura não fornecia subsídios.

5.4.3.4.1. Interferência do ânion fosfato, na determinação de potássio em tecido ósseo

Para este propósito utilizou-se o método da adição padrão. 58

Preparou-se uma solução do resíduo inorgânico de ossos com 0,5 g de resíduo, em balão de 250 ml. A partir desta solução prepararam-se a solução problema e quatro outras soluções adicionadas com padrão de potássio.

SOLUÇÕES	SOLUÇÃO ORIGINAL (ml)	PADRÃO DE POTÁSSIO (10 ppm ) (ml)
problema	30	0
1	30	5
2	30	10
3	30	15
4	30	20

obs.: as soluções foram preparadas em balões de 50 ml

Com as leituras feitas no fotômetro a partir das soluções, obteve-se uma curva de calibração, mostrada na figura VIII. Através da curva, determinou-se que a concentração de K na amostra original, era de 1,57 ppm.

A seguir, construiu-se uma curva de calibração com padrões de potássio de 0,5; 1,0; e 2,0 ppm. A partir desta curva, constatou-se que a concentração de potássio na amostra considerada, era de 1,57 ppm, resultado coincidente com o obtido anteriormente, o que indicou que, de fato, não havia interferência aniônica sobre as determinações de potássio nos ossos. Esta curva é mostrada na figura IX.

Figura VIII - Curva de calibração para determinação da concentração de K nos ossos

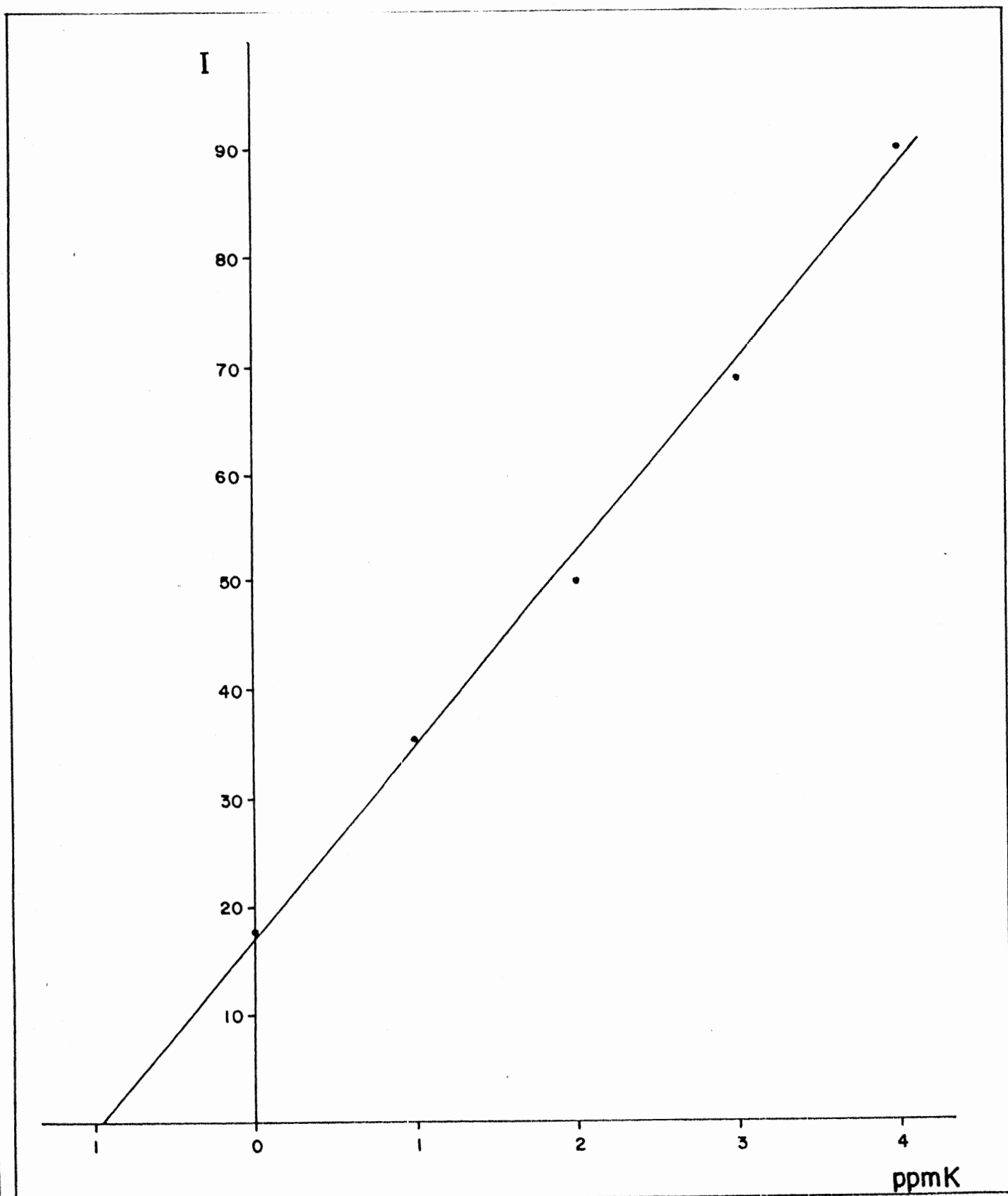
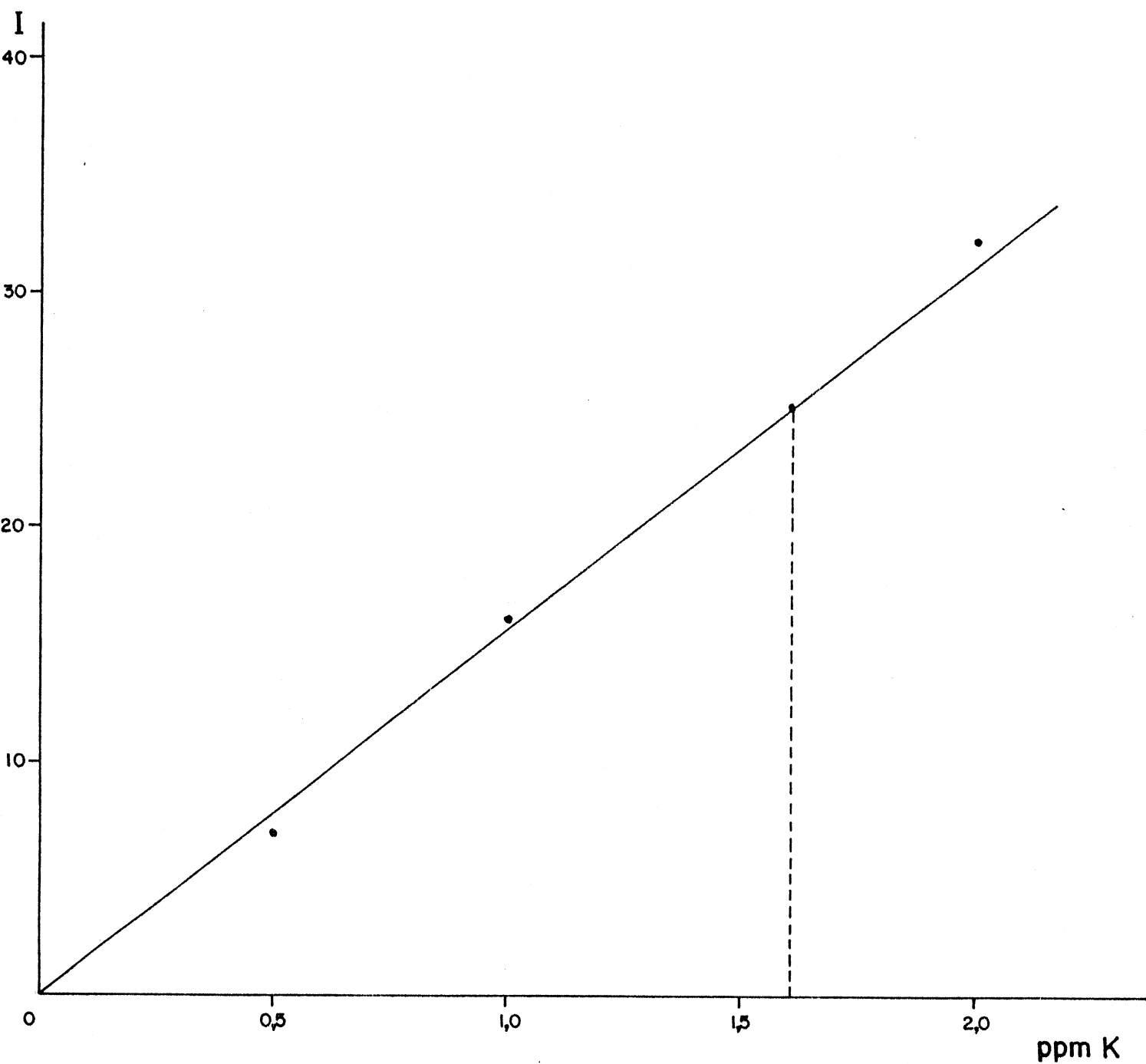


Figura IX - Curva de calibração feita a partir de padrões de potássio, para determinação de K nos ossos



#### 5.4.3.5. Influência de propriedades físico-químicas da solução

As propriedades físicas das soluções influenciam fortemente a velocidade de atomização e a fração de solução que alcança a chama na forma de aerossol.

Ambos os fatores dependem fundamentalmente das diferenças na viscosidade, tensão superficial, densidade e volatilidade entre padrões e amostras. Estas diferenças são ocasionadas pela presença de substâncias estranhas não excitáveis.<sup>59</sup>

No caso das amostras minerais obtidas a partir de tecidos de peixe, a principal contribuição para uma possível interferência é a presença de partículas relativamente grandes em suspensão. Evitou-se este problema durante a preparação das amostras, procedendo-se a centrifugação da solução, eliminando-se completamente qualquer partícula estranha.

Quanto à viscosidade e tensão superficial, as amostras examinadas não apresentaram problemas, possuindo propriedades semelhantes às da solução padrão de potássio.

Possibilidade de interferências deste tipo na determinação do potássio, encontra-se em estudos de extensa literatura sobre o assunto, a qual poderá ser consultada para maiores informações.<sup>57,58,59,60,61,62,63,64</sup>

#### 5.4.4. Preparação das amostras para a determinação de potássio

Dissolveu-se a massa de matéria inorgânica contida em cada plaqueta, levando-se a solução a 50 ml, com água



bidestilada.

Esta solução foi centrifugada para a remoção da matéria insolúvel, evitando-se a filtração que poderia ocasionar a perda de elementos por oclusão ou adsorção.

Para testar a eventual retenção de potássio no material insolúvel centrifugado, atacou-se a parte insolúvel do resíduo de algumas amostras com HCl e levou-se a seco em banho-maria. Posteriormente determinou-se o teor de potássio no resíduo por fotometria de chama, verificando-se que não havia potássio na parte insolúvel da matéria mineralizada.

#### 5.4.5. Preparação dos padrões de potássio

Preparou-se os padrões a partir de uma solução estoque de 1000 ppm (1,9070g KCl para 1000 ml).

Tomaram-se alíquotas desta solução para preparar soluções contendo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm de potássio.

O reagente utilizado foi o cloreto de potássio p.a., comercializado pela Ecibra-Reagentes Analíticos.

**CAPÍTULO VI**

**RESULTADOS**

## CAPÍTULO VI

### RESULTADOS

#### 6.1. TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A atividade específica (Bq/g) de cada amostra de tecido foi calculada a partir da expressão:

$$A_E = \frac{\left[ \left( \frac{C_B T_C - C_F}{60 \times E_F} \right) - A_K \right] \times \frac{M_M}{M_P}}{M_A}$$

onde

$A_E$  = atividade específica beta da amostra de tecido (Bq/g),  
estranha ao potássio

$C_B$  = contagem bruta da amostra (impulsos contados)

$T_C$  = tempo de contagem da amostra (min)

$C_F$  = contagem de fundo (contagem por minuto)

$E_F$  = eficiência do contador para a amostra na plaqueta

$A_K$  = atividade de  $^{40}\text{K}$  na plaqueta (Bq)

$M_M$  = massa de amostra mineralizada (g)

$M_P$  = massa da amostra na plaqueta (g)

$M_A$  = massa inicial de tecido (g)

## 6.2. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Examinando-se o processo empregado na determinação da atividade específica das amostras de "pescada", encontram-se principalmente três fontes de erro:

- a) erros inerentes ao processo de mineralização (devido a eventuais perdas de amostras);
- b) erros na determinação do potássio por fotometria de chama;
- c) erros devidos à estatística de contagem.

Para tentar analisar o problema dos erros inerentes ao processo de mineralização e determinação de potássio, fez-se um teste com 9 amostras de tecido muscular, retiradas de um todo devidamente homogeneizado, mas ainda com as características das amostras, isto é, em fragmentos de tecido.

Os resultados obtidos foram os que constam na tabela XX.

Tabela XX - Dados relativos à mineralização de 9 amostras de músculo de "pescada"

AMOSTRA	MASSA	MASSA MINERALIZADA	TEOR DE POTÁSSIO ( $10^{-3}$ g)
1	9,97008	0,24635	2,15
2	9,99932	0,16557	2,27
3	10,00396	0,27229	2,10
4	10,01021	0,24398	2,90
5	10,03353	0,20367	2,62
6	10,04479	0,28077	2,32
7	10,00956	0,24982	2,37
8	10,04311	0,19806	2,47
9	10,02987	0,17228	2,35

Cabe ressaltar que o músculo é o tecido que apresenta maior dificuldade de tratamento, visto que se trabalha com uma massa relativamente grande de amostra, bastante heterogênea.

Este teste conduziu aos seguintes resultados:

a) o erro relativo, inerente ao processo de mineralização situou-se em 20%;

b) o erro relativo na determinação de potássio foi de 19%.

Por outro lado, os erros estatísticos oriundos exclusivamente da contagem de partículas beta, com o equipamento empregado, situam-se, via de regra, acima de 20%; a combinação destes resultados, a um alto teor de  $^{40}\text{K}$  pode originar erros acima de 100% do valor encontrado para a atividade específica estranha ao  $^{40}\text{K}$  de algumas amostras.

Uma análise da expressão empregada para o cálculo da atividade específica das amostras, segundo a teoria dos erros,<sup>65</sup> conduz à seguinte expressão para o erro na determinação daquela quantidade:

$$T_{AE} = A_E \sqrt{\left(\frac{T_{CE}}{C_E}\right)^2 + \left(\frac{T_{MA}}{M_A}\right)^2}$$

onde  $T_{AE}$ : erro da atividade específica

$T_{CE}$ : erro da contagem específica

$T_{MA}$ : erro da mineralização

sendo que  $T_{MA} = 0,2 \times M_A$

$$T_{CE} = \sqrt{T_{CL}^2 + T_{CK}^2}$$

e

$$T_{CK} = 0,19 \times 28 \times M_K \times T_C \times 60 \times E_F$$

$$T_{CL} = \sqrt{C_B + (D_F \times T_C)^2}$$

onde  $T_{CK}$ : erro relativo à contagem do potássio

$T_{CL}$ : erro relativo à contagem líquida

$M_K$ : massa de potássio na amostra

$T_C$ : tempo de contagem da amostra

$E_F$ : eficiência do sistema

$C_B$ : contagem bruta

$D_F$ : desvio do fundo

Como já foi dito, considerando-se que no cálculo da atividade específica estranha ao  $^{40}K$ , o erro chega em alguns casos a mais de 100% do valor encontrado, resolveu-se rejeitar os resultados onde tal erro ocorreu.

Entendeu-se que este procedimento é adequado para este caso, face ao elevado erro estatístico decorrente do emprego de um equipamento não dotado de um sistema de anti-coincidência, e do limitado tempo de contagem para cada amostra\*.

\* o tempo de contagem foi limitado pelo uso do sistema de contagem, que esteve acionado ininterruptamente, praticamente um ano inteiro, em função da contagem das amostras, da contagem de fundo, teste de eficiência do tubo Geiger-Müller e por perdas devidas a falhas no fornecimento de energia elétrica.

### 6.3. RESULTADOS ENCONTRADOS

A tabela XXI fornece informações acerca dos espécimens amostrados, tais como período de coleta, tamanho e idade.

A tabela XXII fornece os dados experimentais para as 96 amostras de tecido examinadas. As letras "p", "m", "f", e "o" representam respectivamente os tecidos: pele, músculo, fígado e ossos; os números referem-se aos peixes tomados como amostra.

Os resultados experimentais para as 96 amostras, estão sumarizados na tabela XXIII.

Em um trabalho como este, evidentemente espera-se um alto índice de rejeição estatística dos resultados. Mesmo admitindo o critério de apenas rejeitar, aqueles valores onde o erro presumível era maior do que a própria atividade específica, o número de resultados aproveitáveis reduz-se drasticamente. A tabela XXIV traduz estes resultados.

Tabela XXI - Mês e ano de ocorrência, tamanho e idade dos espécimens amostrados

Amostra	Coleta	Comp. (cm)	Idade(anos)
1	nov.87	33,8	6
2	nov.87	30,5	5
3	dez.87	33,6	7
4	dez.87	40,0	9
5	jan.88	44,8	13
6	jan.88	42,0	10
7	fev.88	40,0	9
8	fev.88	41,0	9
9	mar.88	43,5	11
10	mar.88	49,0	15
11	abr.88	49,0	15
12	abr.88	47,0	14
13	mai.88	45,5	13
14	mai.88	42,0	10
15	jun.88	41,5	9
16	jun.88	44,5	13
17	jul.88	46,0	14
18	jul.88	43,7	11
19	ago.88	41,0	9
20	ago.88	43,0	10
21	set.88	42,0	10
22	set.88	41,9	10
23	out.88	42,0	10
24	out.88	46,2	14



Tabela XXII - Dados experimentais das 96 amostras de "pescada" analisadas

Amostra	M.Amost. (g)	M.Miner. (g)	M.Plaq. (g)	M.K Pla. (g)	C.Brut.	C.Liq.
p1	3.65251	.07176	.05489	.00080	13445	685
m1	9.99155	.08173	.06973	.00270	14093	1333
f1	2.31126	.01515	.01065	.00015	13203	443
o1	3.00001	1.17735	.09515	.00010	13141	381
p2	2.94883	.09332	.04464	.00065	13234	474
m2	10.01282	.07526	.06526	.00240	14020	1260
f2	1.00415	.03280	.03280	.00085	13543	783
o2	1.73539	.81123	.10080	.00010	12882	122
p3	2.99693	.12776	.09767	.00325	5699**	595
m3	9.98562	.07237	.05508	.00700	15943	3183
f3	3.04091	.04783	.03021	.00250	14174	1414
o3	2.04301	1.11865	.10100	.00005	13258	498
p4	4.26979	.06010	.04142	.00210	13858	1098
m4	9.98859	.06768	.05042	.00780	16423	3663
f4	6.61497	.07232	.04872	.00345	14776	2016
o4	2.32233	1.16483	.10036	.00005	12882	122
p5	4.69415	.05030	.04598	.00160	13997	1237
m5 *	9.97807					
f5	5.65006	.03706	.02340	.00155	13770	1010
o5	2.46333	1.57301	.10010	.00025	12944	184
p6	3.52875	.02942	.02001	.00045	13237	477
m6	9.98171	.17615	.16477	.01400	17667	4907
f6	4.79623	.02467	.02035	.00095	13503	743
o6	2.28700	1.08628	.10088	.00015	13029	269
p7	3.25528	.05009	.03750	.00055	13228	468
m7	10.00084	.09818	.08335	.00435	14796	2036
f7	5.58379	.04557	.04557	.00225	14126	1366
o7	1.39970	.69694	.10120	.00010	12890	130
p8	3.36693	.04923	.02810	.00055	13196	436
m8	9.97260	.33011	.32736	.01915	19636	6876
f8	6.97470	.11903	.10143	.00595	15334	2574
o8	3.03376	1.76558	.10036	.00015	13000	240
p9	5.62272	.03379	.02429	.00050	13186	426
m9	9.98872	.10623	.08353	.00400	14821	2061
f9	8.02958	.09200	.07586	.00655	15944	3184
o9	2.09527	1.24222	.08010	.00005	13169	409
p10	4.54100	.03960	.02566	.00065	13540	780
m10	9.99923	.22306	.04870	.00215	13792	1032
f10	8.52570	.08282	.06429	.00350	14856	2096
o10	2.00300	1.23686	.08020	.00005	13051	291

\*\* contagem de 400 minutos

continua...

Amostra	M. Amost. (g)	M. Miner. (g)	M. Plaq. (g)	M. K Plaq. (g)	C. Brut.	C. Liq.
p11	4.10694	.08676	.07346	.00187	14264	1504
m11	9.94519	.42710	.40545	.01800	19176	6416
f11	2.92927	.03875	.03614	.00330	14693	1933
o11	2.36621	.64940	.08000	.00018	13162	402
p12	3.98744	.12601	.04475	.00070	13216	456
m12*	9.98939					
f12	2.12454	.03217	.03200	.00195	14106	1346
o12	2.00587	.76077	.08003	.00027	12930	170
p13	5.02659	.13103	.03430	.00038	13085	325
m13*	10.01906					
f13	5.92215	.13287	.12492	.00438	14986	2226
o13	2.99866	.30955	.08188	.00004	12673	87
p14	7.95187	.25101	.09661	.00022	13447	687
m14	11.56754	.36759	.05532	.00112	13771	1011
f14	10.85384	.05054	.02188	.00055	13169	409
o14	2.26741	.79802	.08090	.00008	12741	-19
p15	4.39347	.16168	.05504	.00090	13446	686
m15	10.00551	.44914	.06818	.00325	14324	1564
f15	4.98934	.18353	.06129	.00085	13267	507
o15	2.22443	.80964	.08284	.00038	13247	487
p16	4.58221	.07788	.05498	.00417	15361	2601
m16*	10.00000					
f16	13.42175	.29571	.08390	.00670	16185	3425
o16	2.98133	1.34397	.08483	.00037	13305	545
p17	5.14287	.13432	.05385	.00132	13453	693
m17	9.97740	.39197	.12796	.00362	14942	2182
f17	5.49404	.08767	.06066	.00307	14330	1570
o17	2.98413	1.33539	.08080	.00027	13176	416
p18	5.75962	.16607	.08930	.00273	14346	1586
m18	9.96821	.64290	.09656	.00350	15289	2529
f18	5.20951	.13246	.05511	.00297	14392	1632
o18	2.98247	1.25726	.08279	.00027	12893	133
p19	4.40003	.20162	.04935	.00105	13450	690
m19	10.04567	.13243	.04472	.00205	13819	1059
f19	8.02044	.34651	.10353	.00463	15152	2392
o19	2.96542	2.13691	.05421	.00003	12818	58
p20	5.78307	.17565	.05484	.00142	13715	955
m20	9.98687	.43053	.09266	.00312	14768	2008
f20	3.59722	.17565	.05113	.00230	14040	1280
o20	3.02268	1.88341	.04951	.00002	12798	38
p21	4.78011	.14100	.03856	.00072	13367	607
m21	9.97843	.47949	.13026	.00600	15480	2720
f21	5.20355	.13402	.05385	.00320	14603	1843
o21	3.00423	1.89394	.05044	.00005	12916	156
p22	4.57508	.11529	.03645	.00077	13113	353
m22	10.04628	.52133	.14717	.00488	15385	2625
f22	5.91876	.17004	.04696	.00345	14513	1753
o22	2.95551	2.11837	.05001	.00009	13003	243
p23	5.45602	.12337	.02316	.00075	13129	369
m23	10.06212	.42973	.11460	.00438	15233	2473
f23	10.79089	.07324	.04060	.00203	14090	1330
o23	3.01191	2.11208	.05028	.00004	12822	62
p24	4.48792	.18188	.06352	.00115	13665	905
m24	10.00061	.53626	.08230	.00350	14558	1798
f24	8.66842	.06623	.03543	.00137	13905	1145
o24	2.96630	2.13599	.04708	.00004	12924	164

\* perdida

Tabela XXIII - Resultados experimentais para as 96 amostra de "pescada"

analisadas

Amostra	A. Esp.	D. A. Esp.
p1	.0076	.00341
p2	.0083	.00591
p3	.0043	.01962
p4	.0034	.00459
p5	.0077	.00305
p6	.0069	.00337
p7	.0057	.00337
p8	.0060	.00415
p9	.0030	.00195
p10	.0101	.00336
p11	.0102	.00407
p12	.0044	.00546
p13	.0059	.00533
p14	.0114	.00328
p15	.0095	.00586
p16	.0100	.00747
p17	.0013	.00474
p18	.0059	.00536
p19	.0093	.00833
p20	.0083	.00589
p21	.0106	.00625
p22	.0013	.00536
p23	.0005	.00743
p24	.0129	.00642
m1	.0013	.00193
m2	.0017	.00174
m3	.0010	.00500
m4	.0019	.00567
m5		
m6	.0026	.00803
m7	.0016	.00289
m8	.0156	.01082
m9	.0032	.00296
m10	.0024	.00625
m11	.0107	.01042
m12		
m13		
m14	.0152	.00605
m15	.0002	.01227
m16		
m17	.0107	.00671
m18	.0362	.01521
m19	.0008	.00378
m20	.0153	.00898
m21	.0010	.01209
m22	.0111	.00980
m23	.0110	.00937
m24	.0056	.01303

continua...

Amostra	A. Esp.	D. A. Esp.
f1	.0138	.00510
f2	.0246	.00979
f3	.0091	.00809
f4	.0070	.00466
f5	.0052	.00323
f6	.0047	.00239
f7	.0041	.00265
f8	.0015	.00550
f9	.0039	.00545
f10	.0057	.00325
f11	.0060	.00699
f12	.0098	.00617
f13	.0029	.00443
f14	.0015	.00154
f15	.0033	.00494
f16	.0041	.00957
f17	.0012	.00468
f18	.0048	.00802
f19	.0066	.01079
f20	.0084	.01348
f21	.0077	.00892
f22	.0020	.01198
f23	.0031	.00221
f24	.0056	.00241
o1	.0942	.03707
o2	.0254	.03618
o3	.1756	.05507
o4	.0344	.03912
o5	.0351	.05044
o6	.0662	.03900
o7	.0297	.03850
o8	.0701	.04723
o9	.1891	.06762
o10	.1369	.06419
o11	.0640	.02715
o12	.0124	.03326
o13	-.0079	.00873
o14	-.0146	.02985
o15	.0792	.03559
o16	.1167	.04509
o17	.0941	.04345
o18	.0017	.03573
o19	.0348	.08845
o20	.0202	.08307
o21	.0936	.08500
o22	.1603	.10076
o23	.0317	.09238
o24	.1231	.10405

Tabela XXIV - Resultados experimentais não rejeitados para as amostras de "pescada" analisadas

Amostra	A.Esp. (Bq/g)	D.A.Esp.
p1	.0076	.00345
p2	.0083	.00601
p5	.0077	.00307
p6	.0069	.00343
p7	.0057	.00343
p8	.0060	.00423
p9	.0030	.00199
p10	.0101	.00340
p11	.0102	.00407
p13	.0059	.00533
p14	.0114	.00328
p15	.0095	.00586
p16	.0100	.00747
p18	.0059	.00536
p19	.0093	.00833
p20	.0083	.00589
p21	.0106	.00625
p24	.0129	.00642
m8	.0156	.01082
m9	.0032	.00296
m11	.0107	.01042
m14	.0152	.00605
m17	.0107	.00671
m18	.0362	.01521
m20	.0153	.00898
m22	.0111	.00980
m23	.0110	.00937
f1	.0138	.00518
f2	.0246	.00990
f3	.0091	.00813
f4	.0070	.00468
f5	.0052	.00325
f6	.0047	.00242
f7	.0041	.00267
f10	.0057	.00326
f12	.0098	.00617
f23	.0031	.00221
f24	.0056	.00241

continua...

Amostra	A.Esp. (Bq/g)	D.A.Esp.
01	.0942	.03769
03	.1756	.05580
06	.0662	.03978
08	.0701	.04820
09	.1891	.06867
010	.1369	.06538
011	.0640	.02715
015	.0792	.03559
016	.1167	.04509
017	.0941	.04345
021	.0936	.08500
022	.1603	.10076
024	.1231	.10405

Os resultados encontrados fornecem as seguintes médias, para a atividade específica, estranha ao  $^{40}\text{K}$  (Bq/g):

PELE:	$0,008 \pm 0,002$
MÚSCULO:	$0,014 \pm 0,008$
FÍGADO:	$0,008 \pm 0,006$
OSSOS;	$0,11 \pm 0,03$

Os desvios foram calculados a partir da média dos resultados da tabela XXIV e dos valores individuais.

Apenas a título de comparação, os resultados obtidos marginalmente para o teor de potássio, fornecem os seguintes valores médios (g/g):

PELE:	$5,6 \times 10^{-4}$
MÚSCULO:	$1,3 \times 10^{-3}$
FÍGADO:	$9,4 \times 10^{-4}$
OSSOS:	$7,7 \times 10^{-4}$

Para a obtenção destas médias não se considerou critério algum de rejeição.

**CAPÍTULO VII**

**DISCUSSÃO E CONCLUSÕES**



## CAPÍTULO VII

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

#### 7.1 DISCUSSÃO

Com a preocupação de discutir os resultados obtidos, apresentamos alguns itens que consideramos importantes para análise:

1 - Observou-se grande variação dos números, tanto resultantes da mineralização, quanto da determinação de potássio e como era de esperar, da atividade beta total das amostras;

2 - As variações nestes resultados, não estão relacionadas ao tipo de tecido, espécimen amostrado, ou época do ano em que a amostra foi colhida, embora observe-se que entre um tecido e outro hajam diferenças na quantidade de cinzas obtidas a partir de determinada quantidade de amostra e no teor de potássio;

3 - Considerando-se o total das amostras (96), a pouca consistência dos resultados deixa de ser tão surpreendente, quando analisa-se as amostras de fígado, que eram constituídas pelo órgão inteiro. Entre os 24 fígados examinados e pertencentes a peixes com praticamente a mesma idade, as massas deste órgão variaram de 1,00 g (amostra F2; 30,5 cm) até 13,4 g (amostra F16; 44,5 cm);

4 - Embora sejam surpreendentes as variações nos resultados encontrados para as diversas amostras, salienta-se que mesmo na literatura sobre o assunto não encontra-se uniformidade, principalmente no que diz respeito ao teor de cinzas obtidas pela mineralização e ao teor de potássio nos tecidos de animais aquáticos.7,8,12,19,20,33

5 - Constatada a inconsistência dos primeiros dados, efetuou-se um teste para determinar uma possível interferência de fosfatos na determinação de potássio nos ossos (as amostras de ossos apresentaram baixos valores de potássio, se comparados aos outros tecidos e não havia referência bibliográfica a respeito)(ver seção 5.5.3.3.3), e também um teste relativo ao próprio processo de mineralização e determinação de potássio nas amostras (ver seção 5.3).

6 - Possíveis erros relacionados ao sistema de contagem da atividade das amostras, foram descartados por testes com o equipamento e determinação da atividade de padrões, durante todo o tempo em que as medidas foram feitas, efetuando-se uma correção de eficiência quando tal se fez necessário. Resta então, em relação ao equipamento, considerarmos os erros inerentes ao sistema, o que já foi abordado no capítulo VI, seção 6.2.

7 - Examinados os fatores mensuráveis, resta-nos aquele que fugiu totalmente ao controle do experimentador: a amostragem. O fornecimento das amostras foi feito por uma empresa

pesqueira privada e o sistema estabelecia o fornecimento de amostras mensais do espécimen escolhido. Pelo tipo de coleta feita pelos barcos da empresa, tornou-se impossível o estabelecimento da história da amostragem, que inclui espaço de tempo entre a pesca e o tratamento da amostra, condições de estocagem, tais como lavagem, temperatura de congelamento no barco, duração do armazenamento no barco, dentre outros itens.

Embora a I.A.E.A. aceite que espécimens de pescado congelado, recolhido industrialmente, sejam usados como amostras para determinação de contaminação radioativa de baixo nível,<sup>5</sup> a pouca consistência dos resultados encontrados no presente trabalho pelo menos admite a suspeita de que tais amostras estão longe das condições ideais para exame;

8 - Para a determinação da eficiência do contador, em função da massa de amostra na plaqueta, duas curvas de calibração foram usadas. Para as amostras de 1 a 10, examinadas entre dezembro de 1987 e abril de 1988, a equação da eficiência, em função da massa na plaqueta ( $M_p$ ), determinada experimentalmente, empregando massas de KCl de 0,020 a 0,100 g foi:

$$E_F = 0,281 - 0,35 M_P$$

Como se observou uma pequena variação nas contagens do padrão de KCl (levemente superior ao erro estatístico), usado como controle, e como em algumas amostras, a massa de material na plaqueta excedesse de muito a 0,100g, novos resultados experimentais para o KCl

foram obtidos com massas de 0,020 a 0,400 g e a equação resultante foi:

$$E_F = 0,309 - 0,325 M_P$$

Esta equação foi empregada para a determinação da eficiência nas amostras de números 11 a 24, examinadas entre maio e dezembro de 1988. As discrepâncias entre as eficiências obtidas pela aplicação de uma ou outra expressão podem ser explicadas não só pela diferença de temperatura ambiente (já que o trabalho experimental prolongou-se por mais de um ano em laboratório sem controle de temperatura ambiente) como também por uma eventual acomodação da estante de contagem, construída em acrílico, e onde uma pequena aproximação entre a janela do detector e a plaqueta, pode ter ocorrido, como efeito do peso da blindagem do detector, que repousava sobre a estante.

9 - A uma primeira vista, os resultados experimentais pareceram extremamente desanimadores, face à sua baixa consistência. A adoção de um razoável critério de rejeição dos resultados, também a um primeiro exame, conduz a resultados aparentemente desanimadores, tal o número de valores a serem rejeitados.

Entretanto, um exame mais ponderado destes resultados, leva a conclusão de que o que se poderia esperar, ao tentar determinar muito baixas atividades específicas, sem o emprego de equipamento de anti-coincidência (onde a blindagem do detector é um outro detector, e onde somente são registrados os impulsos

gerados no detector e não no detector blindagem, ou seja, um equipamento com baixíssima contagem de fundo) é exatamente o que se obteve. Ao contrário, os resultados não rejeitados passam então a apresentar uma surpreendente consistência.

10 - Indubitavelmente, o tecido mais difícil de tratar foi o músculo, em virtude da massa elevada de cada amostra e da quantidade elevada de matéria gordurosa resultante. O teste onde se pretendeu determinar o erro relativo na determinação do teor de potássio das amostras, bem como erros decorrentes do processo de mineralização foi por isso mesmo levado a efeito com este tipo de tecido. Entretanto, mantém-se uma certa reserva em relação aos resultados do teste, acreditando que os resultados experimentais na determinação do teor de potássio, e de perdas no processo de mineralização são realmente melhores do que os fornecidos pelo mencionado teste, de vez que é extremamente difícil homogeneizar uma massa de mais de 100 g de tecido muscular, como a que foi empregada no teste; sempre ocorrerão heterogeneidades em amostras de 10 g do todo.

11 - A média dos resultados experimentais pode ser comparada com os dados publicados na literatura:

- para o potássio a literatura menciona que o tecido muscular da pescada possui 0,00154 g/Kg de tecido.<sup>27</sup> O valor médio encontrado neste caso foi de 0,0013 g/Kg de tecido.

- a taxa de cinzas para o tecido muscular de peixes marinhos, citada na literatura,<sup>7,8,33,56</sup> varia entre 1,2 e 3,3%; no presente trabalho ela fica em torno de 2,3%.

- a atividade beta, estranha ao  $^{40}\text{K}$ , no músculo de peixes colhidos em regiões afastadas de zonas onde operam reatores nucleares e zonas onde se efetuaram testes atômicos, embora extremamente escassa na literatura, é mencionada como de 0,006 Bq/g;<sup>7</sup> o valor encontrado no presente trabalho foi de  $0,014 \pm 0,008$  Bq/g, o que o situa, no limite inferior do erro, em consonância com aquele resultado.

12 - A mero título de comparação, o limite de contaminação por isótopos radioativos de césio, da carne de peixe utilizada como alimento, admitido no Brasil<sup>68</sup> é de 0,6 Bq/g.

## 7.2. CONCLUSÕES

A partir dos resultados anteriormente discutidos, conclui-se como resultado do presente trabalho que:

1 - Embora aceito pela I.A.E.A., a obtenção de amostras via barcos pesqueiros convencionais deixa muito a desejar em termos de controle sobre a amostragem e possibilidades de se dominar totalmente as condições de coleta de amostras;

2 - Face à dispersão dos resultados, qualquer pesquisa visando a detecção de contaminação radioativa na "pescada" através da determinação da atividade beta total, sem o uso de equipamento específico para baixas atividades, somente terá significado expressivo se for examinado um número relativamente grande de amostras. Apenas para o caso de contaminação emergencial com altos índices de contaminação, este processo será exequível com pequeno número de amostras;

3 - O método de mineralização da matéria orgânica por via úmida, empregando o peróxido de hidrogênio a 30%, na presença de  $Fe^{2+}$  como catalisador, neste caso, conduziu a um erro intrínseco ao processo, da ordem de 20%;

4 - Levando-se em conta as médias obtidas, na região e época consideradas, a espécie de peixe marinho *Cynoscion striatus* ("pescada"), não apresentou atividade específica que possa ser referida como contaminação radioativa.

### 7.3. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Tendo-se em vista o emprego do mesmo tipo de equipamento de contagem, sugere-se:

1 - Determinação de níveis de atividade específica de outros espécimens da biota marinha, da mesma região, suscetíveis de maior acumulação de elementos radioativos, tais como as algas;

2 - Otimização do processo de mineralização empregado no presente trabalho;

3 - Modificação do método de mineralização aqui apresentado, por utilização de outro catalisador metálico, como o  $Mn^{2+}$ .



**CAPÍTULO VIII**

**BIBLIOGRAFIA**

## CAPÍTULO VIII

### BIBLIOGRAFIA

#### 8.1. BIBLIOGRAFIA CITADA

1. CIÊNCIA HOJE. Autos de Goiânia. Rio de Janeiro, v.7 n.40, março 1988. Suplemento.
2. CARVALHO, Joaquim Francisco de. Lixo atômico, o que fazer. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, 2(12): 19-24, 1984.
3. CHIPMAN, Walter A. Accumulation of radioactive materials by fishery organisms. *Proc. Gulf Caribbean Fisheries Inst.*, Miami, 11: 97-110, 1958.
4. COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION ON OCEANOGRAPHY AND FISHERIES. Oceanography, fisheries, and atomic radiation. *Science*, Washington, D.C., 124: 13-6, 1956.
5. IAEA. *Methods of surveying and monitoring marine radioactivity*. Vienna, 1965. (Safety Series, 11).
6. ROUSHDY, H.M.; EL-KASHEF, H.S.; IMAM, A.E. Biochemical and physiological changes in egyptian Nile fish subject to varying levels of gamma irradiation. In: IAEA SYMPOSIUM, Otaniemi, 30 June-4 July 1975. *Impacts of nuclear releases into the aquatic environment*. Vienna, 1975. p.115-30.
7. BORGSTROM, G. Radioactivity and Seafood. In:\_\_\_\_. *Fish as food*. New York, Academic Press, 1962. v.2.
8. PATEL, B. et al. Radioecology of Bombay harbor; a tidal estuary. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, London, 3(1): 13-42, 1945.
9. TEMPLETON, W.L. Fission products and aquatic organisms. *Symposium Inst. Biol.*, 8: 125-40, 1959.
10. BLAYLOCK, B.G. & WITHERSPOON, J.P. Dose estimation and prediction of radiation effects on aquatic biota resulting from radioactive releases from the nuclear fuel cycle. In: IAEA SYMPOSIUM, Otaniemi, 30 June-4 July, 1975. *Impacts of nuclear releases into the aquatic environment*. Vienna, 1975. p.377-93.

11. ETTENHUBER, E. & ROHNSCH, W. The fish/water accumulation factor: an important parameter for determining the environmental capacity of surface waters. In: IAEA SYMPOSIUM, Otaniemi, 30 June-4 July, 1975. *Impacts of nuclear releases into the aquatic environment*. Vienna, 1975. p.473-81.
12. PRESTON, A. & JEFFERIES, D.F. Aquatic aspects in chronic and acute contamination situations. In: IAEA SEMINAR, Vienna, 24-28 mar. 1969. *Environmental contamination by radioactive materials*. Vienna, 1969. p.183-211.
13. SARMA, Tadepalli P.; KRISHNAMOONTLY, Trichi M.; SASTRY, Vellankin. Calculation of the allowable specific activities in marine fishes. *Health Phys.*, Oxford, 20(1): 23-30, 1971.
14. WELANDER, Arthur D. *Radiobiological studies of fish collected at Rongelap and Ailinginae Atolls, July 1957*. U.S. Atomic Energy, 1958. 30p. (UWFL-55).
15. RADIOLOGICAL Study of Rongelap Atoll Marshall Islands, during 1954-1955. U.S. Atomic Energy, 1955. 67p. (UWFL-420).
16. DO VALLE MATTA, M. Adelaide. *Radioatividade natural em alguns espécimens da biota marinha*. Rio de Janeiro, Univ. Estado do Rio de Janeiro, 1980. 109p. Monografia Mestr. Biociências Nucleares. Centro Biomédico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
17. PRESTON, A. The radiological consequences of releases from nuclear facilities to the aquatic environment. In: IAEA SYMPOSIUM, Otaniemi, 30 June-4 July, 1975. *Impacts of nuclear releases into the aquatic environment*. Vienna, 1975. p.3-23.
18. FINN, D.B. Radioactivity and world fisheries. *Bull. Int. Oc. Foundation.*, Miami, 3: 180-6, 1957.
19. IAEA. *Radioactive waste disposal into the sea*. Vienna, 1961. (Safety Series, 5).
20. NG, C.E. & DOUGHERTY, G. Environmental radioactivity levels in Malaysian marine species. *Int. J. Environm. Stud.*, London, 20(3-4): 285-90, 1983.
21. DEVELL, L. et al. Initial observations of fallout from the reactor accident at Chernobyl. *Nature*, London, 321: 192-3, 1986.
22. HIYAMA, Y & SHIMIZU, M. Uptake of radioactive nuclides by aquatic organisms: the application of the exponential model. In: IAEA SEMINAR, Vienna, 24-26 march 1969. *Environmental contamination by radioactive materials*. Vienna, 1969. p.463-76.

23. NELSON, D.J. & KAYE, S.V. The specific activity concept applied to aquatic ecosystems. In: I.A.E.A. SYMPOSIUM, Salzburg, 26-30 oct. 1970. *Nuclear techniques in environmental pollution*. Vienna, 1971. p.735-46.
24. BORGSTROM, G. Fish as source of mineral nutrition. In: *Fish as food*. New York, Academic Press, 1962. v.2.
25. BROWN, Margaret E. The biochemical composition of fish. *The physiology of fishes*. New York, Academic Press, 1957. v.1, p.401-15.
26. BURGES, G. *El pescado y las industrias derivadas de la pesca*. Zaragoza, Ed. Acribia, 1965.
27. FRANCO, Guilherme. *Tabela de composição química dos alimentos*. 7.ed. Rio de Janeiro, Atheneu, 1986.
28. GANGULY, Anil K et al. *Reference methods for marine radioactivity studies*. Vienna, IAEA, 1970. p.1-77. (Tech. Rep. Ser., 118).
29. GLEIT, Chester E. & Holland, Walter D. Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances. *Anal. Chem.*, Washington D.C., 34(11): 1454-7, oct. 1962.
30. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Methods for the destruction of organic matter. *The Analyst*, London, 85: 643-56, 1960.
31. GORSUCH, T.T. Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. *The Analyst*, London, 84: 135-73, 1959.
32. SANSONI, B. & KRACKE, W. Decomposition and ashing of organic substances by means of radicals in aqueous solution II. Wet-Ashing of foodstuffs and biological materials by  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . *Z. Anal. Chem.*, Wiesbaden, 243: 209-41, 1968.
33. SANSONI, B; KRACKE W.; WINKLER, R. Rapid assay of environmental radioactive contamination with special reference to a new method of wet ashing. In: IAEA SEMINAR, Vienna, 24-28 mar. 1969. *Environmental contamination by radioactive materials*. Vienna, 1969. p.487-500.
34. SANSONI, B. & KRACKE, W. Rapid determination of low-level alpha and beta activities in biological materials using wet ashing by hydroxide radicals. In: IAEA PROCEEDINGS, Vienna, 1971. *Rapid methods meas. radioactiv. environ.* Vienna, 1971. p.217-31.

35. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Metallic Impurities in Organic Matter Sub-committee. The use of 50 per cent hydrogen peroxide for the destruction of organic matter. *The Analyst*, London, 92: 403-7, 1967.
36. PUCKS, J.; HOST, J.; GILLS, J. Trace elements losses during mineralization of organic materials - a radiochemical investigation. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF MICROCHEMISTRY, 1959. Proceedings. S.M.T.
37. FENTON, H.J.H. Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron. *J. Chem. Soc.*, London, 65:899-910, 1891.
38. EARY, L.E. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environmental Sci. Technol.*, Washington, D.C., 22: 972-7, 1988.
39. LARSON, R.A. & Berenbaum M.R. Environmental phototoxicity. *Environ. Sci. Technol.*, Washington, D.C., 22(4): 354-60, 1988.
40. ROCHA, Júlio César et al. Determinação de nitrogênio em carnes e produtos afins. Parte 1: procedimento que diminui a formação de espuma durante a digestão sulfúrica. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 11/12: 73-7, 1986/87.
41. HAMILTON, E.I.; MINSKI, M.J.; CLEARLY, J.J. The loss of elements during the decomposition of biological materials with special reference to arsenic, sodium, strontium and zinc. *The Analyst*, London, 92: 257-9, 1967.
42. GORSUCH, T.T. Losses of trace elements during oxidation of organic materials. *The Analyst* London, 87: 112-5. feb. 1962.
43. DOWN, J.L. & GORSUCH, T.T. The recovery of trace elements after the oxidation of organic materials with 50 per cent hydrogen peroxide. *The Analyst*, London, 92: 398-402, June 1967.
44. FIGUEIREDO, J.L. *Estudo das distribuições endêmicas de peixes da província zoogeográfica marinha argentina.* São Paulo, USP, 1981. 121p. Tese.
45. HAIMOVICI, M. & VIEIRA, P.C. *Resultados preliminares do projeto de avaliação dos teleosteos demersais do litoral do Rio Grande do Sul(ATEDE).* Rio Grande, FURG, 1982. 16p.
46. VARGAS - BOLDRINI, Celina. *Estrutura, ciclo de vida e bionomia de Cynoscion striatus(cuvier, 1829) (Teleostei: Scianidae) ao sul de Cabo Frio(Brasil).* S.l., S.ed., 1980. 174p.

47. MENEZES, N.A. & FIGUEIREDO, J.L. *Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil; IV teleostei(3)*. São Paulo. Museu de Zoologia. USP, 1980. 96p.
48. VIEIRA, Pedro Castelli. *Determinação de idades da pescada olhuda "Cynoscion striatus" do Sul do Brasil*. S.M.T.
49. THE MERCK index of chemicals and drugs; an encyclopedia for the chemist, pharmacist, physician and allied professions. 6th.ed. Rahway, N.J., Merck, 1952. 1167p.
50. KIRK, Raymond E. & OTHMER, Donald F. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, Interscience, 1947-56. v.8.
51. KIRK, Raymond E. & OTHMER, Donald F., *Encyclopedie of chemical technology*. New York, Interscience, 1947-56. v18.
52. KRUMHOLZ, Louis A. & EMMONS, A.H. Preparation of fish tissues for gross beta-radioassay. *J. Wildlife Management*, 17: 456-60, 1953.
53. CHWISTEK, M.; CHMIELOWSKI, J.; TOMZA, I. Radiometric determination of uranium accumulated in bacterial cells. *Talanta*, Oxford, 35(3): 227-30, 1988.
54. DUTTON, J.W.R. et al. Analytical systems applied to monitoring the aquatic environment in the control of radioactive waste disposal. In: IAEA SYMPOSIUM, Wassaw, 1974. *Environmental surveillance around nuclear installations*. Wassaw, 1974. p.155-67.
55. ENDT, P.M. & LEUN, C. Van Der. Energy levels of Z=11-21 nuclei (IV). *Nuclear physics*, Amsterdam, A 105: 1-488, 1967.
56. HART, F.L. & FISCHER, H.J. *Modern food analysis*. New York, Springer-Verlag, 1971.
57. DEAN, John A. *Flame Photometry*. New York, McGraw-Hill, 1960. 354p.
58. OHLWEILER, Otto Alcides. *Fundamentos de análise instrumental*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1981. 486p.
59. BURRIEL-MARTÍ, F. & RAMÍREZ-MUÑOZ, J. *Flame Photometry; a manual of methods and applications*. Amsterdam, Elsevier, 1957. 531p.
60. COLLINS, G.C. & POLKINHORNE, H. An investigation of anionic interference in the determination of small quantities of potassium and sodium with a new flame photometer. *The Analyst*, London, 77: 430-6, 1952.

61. PORTER, Paul. & WYLD, Garrard. Elimination of interferences in flame photometry. *Anal. Chem.*, Washington, D.C., 27: 733-6, 1955.
62. GILBERT, P.T. et al. Beckman flame spectrophotometer. *Anal. Chem.*, Washington, D.C., 22: 772-80, 1959.
63. BILLS, Charles E. et al. Reduction of error in flame photometry. *Anal. Chem.*, Washington, D.C., 21: 1076-80, 1949.
64. PARKS, Thomas D. et al. Errors in the use of a model 18 Perkin-Elmer flame photometer for the determination of alkali metals. *Anal. Chem.*, Washington, D.C., 20: 822-5, 1948.
65. KNOLL, G.F. *Radiation Detection and Measurement*. USA, John Wiley & Sons, 1979.
66. CROWTHER, J.A. *Iones, Eletrones y Radiaciones Ionisantes*, Buenos Aires, Ed. Espasa-Calpe Argentina S.A., 1947.
67. CLAY, J. Intensity of Cosmic Radiation under Thick Layers. *Rev. of Modern Physics*, 11(128), 1939.
68. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA. Resolução 12/88. *Diário Oficial*, Brasília, 01.jun.1988.

## 8.2. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. BAKER, C.W. Radiochemical techniques for determining some naturally occurring radionuclides in marine environmental materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, 223:218-223.1984.
2. CATON Jr., R.D. & BREMNER, R.W. Some interferences in Flame Photometry. *Anal. Chem.* Washington, D.C., 26(5):805-813, may 1954.
3. ETTENHUBER, E. et al. *Determination of accumulation factors, fish/water; for radionuclides considered to be significant for radiation exposure of man*. Staatliches Amt fuer Atomsicherheit..., mar 1975. 2Op.
4. FELDT, W. et al. *D.Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in Fisch, Fischprodukten und anderen Gewässerorganismen*. Hamburg, *Bundesforschungsanstalt für Fischerei*, 1983. 26(5): 805-813, may 1954.

5. FOSTER, H.W. & HUMME, D.N. Mutual cation interference effects in flame photometry. *Anal. Chem.*, Washington, D.C., 31(12): 2033-36, dec. 1959.
6. GLEIT., C.E. High frequency electrodeless discharge system for ashing organic matter. *Anal. Chem.*, Washington D.C., 37(2): 314-315, feb. 1965.
7. GROSS, Bernhard. Tchernobyl 1 ano depois; o que houve, afinal?. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, 6(32): 28-37, 1987.
8. GUIMARÃES, J.R.D. & PENNA-FRANCA, E.  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{125}\text{I}$  Bioaccumulation by seaweeds from the Angra dos Reis nuclear power plant region. *Marine Environ. Res.*, London, 16: 77-93, 1985.
9. HAGEN, A. & RUEGGER, B. Evacuación de desechos en las profundidades del mar: bases científicas para el control de la contaminación. *OIEA BOLETIN*, Vienna, 28(1):29-32, 1986.
10. LAUG, E.P. & WALLACE, W.C. A survey of radioactive residues in foods before and after 1945: evidence of possible fallout contamination. *Journal of the A.O.A.C.*, 42(2): 431-6, 1959.
11. NÓSHKIN, V.E., EAGLE, R.J. et al. Concentrations of radionuclides in reef and lagoon pelagic fish from the Marshall Islands. Berkeley, California Univ., 1981. 65p.
12. SOUTHERN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL RADIATION PROTECTION FROM NUCLEAR POWER PLANTS, Washington, D.C., 21-22 april 1971. *Proceedings...* Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency. Office of Radiation Programs, 1971. 243 P.
13. RATIVANICH, N. *Environmental radioactivity monitoring for radiation protection*. Vienna, IAEA, 1981. 22p. (Report IAEA-R-2093-F).
14. STROHAL, P. et al. Radiecological monitoring of the North Adriatic, 1970-1972. *Thalassia jugoslavica*, Zagreb, 9(1/2): 199-204, 1973.
15. SUTTLE A.D. & LIBBY, W.F. Absolute assay of beta radioactivity in thick solids. *Anal. Chem.*, Washington D.C., 27(6): 921-6, june 1955.
16. WOLDRING, M.G. Flame photometric determination of sodium and potassium in some biological fluids. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 8, 1953. p.150-157.
17. WORTH, H.G.J. Measurement of sodium and potassium in clinical chemistry. *Analyst*, London, 113: 373-83, march 1988.