



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Natíza Graziele Martins Borsato

**IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE BISMUTO
TOTAL EM AMOSTRAS DE SOLO EM REGIÕES DE
FALHAS GEOLÓGICAS POR ANÁLISE ELETROQUÍMICA**

São José do Rio Preto
2017

Natíza Graziele Martins Borsato

**IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE BISMUTO
TOTAL EM AMOSTRAS DE SOLO EM REGIÕES DE
FALHAS GEOLÓGICAS POR ANÁLISE ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química junto ao Programa de Pós Graduação em Química, Área de Concentração - Química, do Instituto de Biociência, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira.

São José do Rio Preto
2017

B745i Borsato, Natíza.
Identificação e quantificação de bismuto total em amostras de solo em regiões de falhas geológicas por análise eletroquímica / Natíza Grazielle Martins Borsato. - Presidente Prudente, 2017
74 f.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia
Inclui bibliografia

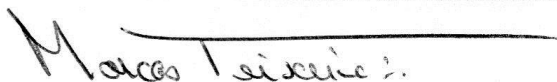
1. Amostras de Solo. 2. Falhamentos Geológicos. 3. Bismuto. I. Teixeira, Marcos Fernando de Souza. II. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. III. Identificação e quantificação de bismuto total em amostras de solo em regiões de falhas geológicas por análise eletroquímica.

Natíza Grazielle Martins Borsato

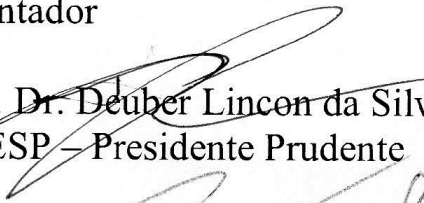
**IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE BISMUTO TOTAL
EM AMOSTRAS DE SOLO EM REGIÕES DE FALHAS
GEOLÓGICAS POR ANÁLISE ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

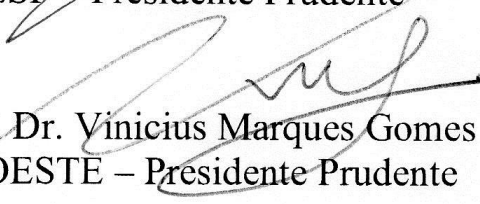
Comissão Examinadora



Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
UNESP – Presidente Prudente
Orientador



Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini
UNESP – Presidente Prudente



Prof. Dr. Vinicius Marques Gomes
UNOESTE – Presidente Prudente

São José do Rio Preto
11 de agosto de 2017

Dedico este trabalho aos maiores amores da
minha vida: meu pai, meu herói; minha mãe,
minha metade e minha irmã, meu porto-seguro

AGRADECIMENTOS

Agradeço, com todo meu amor, aos meus pilares da vida, meu pai **Márcio**, por cada palavra de incentivo e apoio, à minha mãe **Fátima**, por todo colo e carinho concedido e à minha irmã **Nárima**, por todo apoio intelectual e amor imensurável que sempre demonstrou comigo. Foram eles que sempre estiveram me apoiando, me guiando, me orientando e me amando acima de tudo. Sou grata pela família maravilhosa e abençoada que tenho, garanto que sem eles eu não teria conseguido.

Agradeço a minha vó **Neide**, por toda oração e amor dedicados a mim. À minha preciosidade, meu muito obrigada!

Agradeço as minhas madrinhas **Márcia** e **Marlene**, por todo tempo que dedicaram rezando para o meu melhor e para a conclusão deste trabalho. Obrigada!

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. **Marcos Teixeira**, que sempre me apoiou e acreditou em mim desde o início. Foi um grande amigo nas horas em que eu mais precisei, sempre me ouvindo e me direcionando. Obrigada por todo carinho durante essa jornada e toda confiança depositada em mim.

Ao professor Dr. **João Osvaldo**, por ter sido meu co-orientador e ter se disposto a ir para campo, além de me dar todo o suporte necessário com a realização da granulometria. À esta pessoa maravilhosa, que tenho uma grande admiração, meu muito obrigada.

Agradeço ao professor Dr. **Carlos Tello** por disponibilizar seu tempo e por toda paciência para me orientar com a contagem do CR-39. Agradeço sua dedicação e atenção. Obrigada por ter sido sempre tão solícito e prestativo. Saiba que admiro muito seu trabalho e competência. Muito obrigada.

Meu agradecimento especial para o **Tone** que dedicou desde o início inúmeras horas para me ajudar na construção deste trabalho, desde a elaboração do projeto até a minha defesa e, mesmo em Portugal, esteve presente e sempre muito atencioso. Além de um grande amigo, é um irmão. Obrigada, meu bem. Você é extraordinário, sempre estarei torcendo pelo seu sucesso.

Agradeço aos colegas de grupo, pelos inúmeros dias dentro do laboratório, sempre em clima de descontração e companheirismo. Agradeço do fundo do meu coração, vocês são demais: **Cafer, Jéssica, André, Nataly, Diego, Laís, Dani Chagas, Fer, Kaio, Amanda, Natália e Nayara**.

De forma especial, agradeço ao **Felipe Isaac, a Fabiana Mazzi, Mayara Cabrini e André Valverde** que me ajudaram com detalhes extremamente importantes da dissertação. Vocês são maravilhosos, meu muito obrigada.

Agradeço com todo amor ao **Gustavo**, que entrou em minha vida para somar, estando bem próximo de todo fim dessa jornada, sempre com seu jeito calmo e amável procurava um jeito de me deixar confiante e centrada, fazendo de boa vontade e com carinho. Obrigada, meu amor, você é sensacional!

Agradeço as meninas com quem convivi parte da minha vida em Prudente e sempre estiveram preocupadas comigo. Apesar da distância, ajudaram na realização deste trabalho me dando forças: são elas **Fanny, Pamela, Mari, Lisy, Amanda Rodrigues e Mari Demattei**, obrigada do fundo do meu coração.

Agradeço a D. **Margarida**, sempre querida e preocupada. Uma amiga extremamente especial. Agradeço a **Juvanir e a Fernanda** sempre prestativas e atenciosas.

Agradeço a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram com a realização deste trabalho ou mesmo com alguma demonstração de carinho e afeto durante todo esse ciclo.

E por fim, mas não menos importante, agradeço a minha mãezinha amada, **Nossa Senhora**, a quem eu recorria em vários momentos do dia durante todo esse período. E agradeço, também, ao meu **Deus** maravilhoso, que me deu forças para seguir e concluir este trabalho.

*“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor,
a eletricidade e a energia atômica: a vontade.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

No presente trabalho estudou-se, a concentração de bismuto total em áreas com falhas tectônicas e sua correlação com os níveis de radioisótopos de chumbo e de emissão de radônio-222. As determinações de bismuto total em diferentes solos foram realizadas por análise eletroquímica pela técnica de voltametria de redissolução anódica. Os valores de bismuto total aumentaram de acordo com o aumento da profundidade na extração do solo em estudo. Evidenciando a existência de bismuto decorrente da emissão de radônio-222 e sugerindo a existência de falhas geológicas nas áreas estudadas. Por análise estatística (ANOVA) verificou-se uma correlação da concentração de chumbo total e o nível de emissão de radônio-222 com a concentração de bismuto total. Essa correlação indica que a fonte de bismuto é proveniente da cadeia de decaimento radioativo do urânio-238 e tório-232.

Palavras-chave: Amostras de Solo, Falhamentos Geológicos e Bismuto.

ABSTRACT

In this work, the total concentration of bismuth areas with tectonic faults and their correlation and their correlation with the levels of lead radioisotopes and radon-222 emission. The determination of total bismuth in different soils were performed by electrochemical analysis using anodic redissolution voltammetry technique. The total bismuth values increased according to the depth increase in the extraction of the soil under study, evidencing the existence of bismuth due to the emanation of radon-222 and suggesting the existence of geological faults in the studied areas. Statistical analysis (ANOVA) showed a correlation between the total lead concentration and the emission level of radon-222 with the total bismuth concentration. This correlation indicates that the bismuth source is from the radioactive decay chain of uranium-238 and thorium-232.

Keywords: Soil Samples, Geological Faults and Bismuth.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Radioatividade.....	20
2.1.1 Radionuclídeos.....	21
2.1.2 Radônio Radioativo.....	22
2.2 Isótopos de bismuto.....	27
2.3 Polarografia de Redissolução Anódica na detecção direta de metais	30
2.4 Detector de Traços Nucleares de Estado Sólido - CR-39	31
3. OBJETIVOS.....	33
3.1 Gerais	33
3.2 Específicos	33
4. APRESENTAÇÃO.....	34
4.1 Origem e Contextualização do estudo.....	34
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
5.1 Reagentes	36
5.2 Local de Coleta	36
5.2 Coleta das amostras.....	41
5.3 Digestão ácida das amostras de solo	42
5.4 Análises voltamétricas de chumbo e bismuto	42
5.5 Análise granulométrica	46
5.6 Análise da emissão de radônio via detectores de estado sólido do tipo CR-39.....	47
5.7 Tratamento Estatístico dos Dados	49
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 Análise voltamétrica.....	51
5.1.1 Quantificação de chumbo e bismuto nos pontos da região “U”	51
5.1.2 Quantificação de chumbo e bismuto nos pontos da região “I”	53
5.1.3 Quantificação de chumbo e bismuto nos pontos da região “M”	57

6.2	Estudo da relação da concentração de Pb^{2+} e Bi^{3+} em granulometria de solo das três regiões de estudo	59
6.3	Contagem de traços dos detectores CR-39.....	62
6.4	Tratamento Estatístico dos Dados	65
7.	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A: área do eletrodo

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA: análise de variância

b: branco

C: concentração da espécie ativa

CTC: capacidade de troca de cátions

CETESB: Companhia Nacional do Meio Ambiente

D: coeficiente de difusão

DP: desvio padrão

DPV: *Differential Pulse Voltammetry*

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

F: constante de Faraday

FCT: Faculdade de Ciências e Tecnologia

GPES: Grupo de Pesquisa de Eletroanalítica e Sensores

GPS: *Global Positioning System*

HMDE: *Hanging Mercury Dropping Electrode*

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IBM SPSS: modelo de um *software* estatístico.

LD: limite de detecção

ICRP: *International Commission Radiation Protection*

lp: corrente de pico

MPA: material particulado atmosférico

NORM: *Naturally Occurring Radioactive Materials*

R: constante dos gases

r: fator de correlação

Sb: desvio padrão da média aritmética

SiBCS: Sistema Brasileiro de Classificação de Solos

SP: São Paulo

SSNTD: *Solid State Nuclear Track Detector*

t: tempo

T: temperatura

UNSCEAR: *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*

USEPA 3050: *United States Environmental Protection Agency*

α : alfa

β : beta

γ : gama

LISTA DE SÍMBOLOS

Ac: actínio

Ag: prata

AgCl: cloreto de prata

Bi: bismuto

Bi₂O₃: bismita

Bi₂S₃: bismutinita

C₁₂H₁₈O₇: carbonato de alilglicol

C₅H₈O₉N₂: nitrato de celulose

Cd: cádmio

CO₂: dióxido de carbono

Cu: cobre

HCl: ácido clorídrico

Hg: mercúrio

HNO₃: ácido nítrico

H₂SO₄: ácido sulfúrico

H₂O₂: peróxido de hidrogênio

KCl: cloreto de potássio

N₂: nitrogênio

NaHCO₃: bicarbonato de sódio

NaNO₃: nitrato de sódio

Pb: chumbo

Po: polônio

Ra: rádio

Rn: radônio

Th: tório

U: urânio

Urotropin[®]: hexametilenotetramina

v: velocidade de varredura

ΔE: amplitude de pulso

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação para o cálculo do limite de detecção para a técnica voltamétrica de redissolução anódica.....	45
Equação 2: Equação para o cálculo da contagem dos traços nos detectores CR-39.....	49
Equação 3: Equação para o cálculo do erro da contagem de traços dos detectores de acordo com a distribuição de Poisson.	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exposição humana em porcentagem às fontes de radiação natural.	23
Figura 2: Linhas de decaimentos radioativos originando ^{222}Rn proveniente do ^{238}U , ^{239}Pu e ^{232}Th	24
Figura 3: Série de decaimento radioativo do ^{238}U	25
Figura 4: Representação da diferença entre emanção e exalação de gases.	27
Figura 5: Série de decaimento do ^{238}U , na qual o ^{222}Rn está inserido gerando os chamados "filhos de radônio".	28
Figura 6: Isótopos de bismuto na linha de decaimento do ^{238}U de massas 210 e 214.	30
Figura 7: Fórmula estrutural do Detector de Traços CR-39.	31
Figura 8: Detector de Traços Nucleares do Estado Sólido tipo CR-39.	31
Figura 9: Localização da área de estudo no município de Presidente Prudente/SP, com as possíveis falhas geológicas, conforme a descrição de Godoy et al., destacando as duas regiões de estudo. ⁵¹	37
Figura 10: Pontos de coleta das amostras de solo na região denominada "U" para a determinação de Pb^{2+} e Bi^{3+}	38
Figura 11: Pontos de coleta das amostras de solo na região denominada "I" para a determinação de Pb^{2+} e Bi^{3+}	39
Figura 12: Pontos de coleta das amostras de solo na região denominada "M" para a determinação de Pb^{2+} e Bi^{3+}	41
Figura 13: Equipamento Metrohm para análise voltamétrica de metais.	43
Figura 14: Representação da implantação do detector CR-39 exposto dentro do solo.	48
Figura 15: Sistema de microscopia utilizado para a contagem de traços nos detectores CR-39.	49
Figura 16: Mapa ilustrativo da região "U" conforme as variações das concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+}	53
Figura 17: Mapa ilustrativo da região "I" conforme as variações das concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+}	56
Figura 18: Mapa ilustrativo da região "M" conforme as variações das concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+}	58

Figura 19: Imagens de traços das partículas no detector CR-39 em aumento microscópico de 500 x indicando formatos dos traços (1) traço circular, (2) formato de elipse e (3) traço alongado.....65

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Curva analítica obtida pela voltametria de redissolução anódica para Pb^{2+} em triplicata pelo método de adição de padrão com $n=3$	44
Gráfico 2: Curva analítica obtida pela voltametria de redissolução anódica para Bi^{3+} em triplicata pelo método de adição de padrão com $n=3$	45
Gráfico 3: Histograma referente ao detector I_A	63
Gráfico 4: Histograma referente ao detector I_B	64
Gráfico 5: Histograma referente ao detector I_C	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais radionuclídeos cosmogênicos.....	21
Tabela 2: Séries naturais de decaimentos radioativos primordiais.....	22
Tabela 3: Isótopos de Bismuto com seus respectivos valores de massa e tempo de meia-vida.....	29
Tabela 4: Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.	36
Tabela 5: Características das áreas onde foram realizadas as coletas da região “U”.....	39
Tabela 6: Características das áreas onde foram realizadas as coletas da região “I”.....	40
Tabela 7: Características das áreas onde foram realizadas as coletas da região “M”.	41
Tabela 8: Valores de sensibilidade e limite de detecção para os metais Pb^{2+} e Bi^{3+}	46
Tabela 9: Concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “U” com desvio padrão nos diferentes perfis de solo dos pontos de coleta.	51
Tabela 10: Média das concentrações dos metais por ponto de coleta na região "U".	52
Tabela 11: Concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “I” com desvio padrão nos diferentes perfis de solo dos pontos de coleta.	54
Tabela 12: Média das concentrações dos metais por ponto de coleta na região "I".....	55
Tabela 13: Concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “M” com desvio padrão nos diferentes perfis de solo dos pontos de coleta.	57
Tabela 14: Média das concentrações dos metais por ponto de coleta na região "M".....	57
Tabela 15: Concentração dos metais Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “U” em $mg\ Kg^{-1}$ e concentração de argila nos diferentes perfis de solo.	60
Tabela 16: Concentração dos metais Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “I” em $mg\ Kg^{-1}$ e concentração de argila nos diferentes perfis de solo.	61
Tabela 17: Concentração dos metais Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “M” em $mg\ Kg^{-1}$ e concentração de argila nos diferentes perfis de solo.	62
Tabela 18: Densidade dos traços dos detectores CR-39 expostos nas regiões de estudo.....	62
Tabela 19: Valores mínimos e máximos nos três horizontes de todos os pontos nas três regiões de coleta para o metal Pb^{2+} e Bi^{3+}	66
Tabela 20: ANOVA nas três regiões de coleta para os metais Pb^{2+} e Bi^{3+}	66

1. INTRODUÇÃO

Termo proveniente do latim *radius*, a radioatividade, fenômeno atômico, cujo significado é “emissão de raios”, definido e atribuído pelos pesquisadores Marie Skłodowska e Pierre Curie, em 1898. Casal responsável pela descoberta de elementos radioativos como importantes fontes de estudos e descobrindo a existência de partículas com maiores capacidades de emitir radiação, sendo elas os átomos de tório, polônio e por fim o rádio, responsável pelo nome dado a esse fenômeno.^{1; 2}

Descrevendo de forma conceitual radioatividade é a capacidade que certos átomos possuem de liberar espontaneamente fontes de energia, devido a uma instabilidade dos seus núcleos, ocasionando decorrentes emissões de partículas, classificados como radionuclídeos.

Atualmente, estima-se que a radiação recebida pela população humana em virtude das exposições às fontes radioativas naturais é em média 2,4 mSv, por ano, exposição chamada de “*background*” ou radiação de fundo, variando devido alguns fatores, como composição de rochas, altitude e longitude.³

Um grande responsável por quase metade desta dose é o gás nobre radônio (^{222}Rn), isótopo radioativo do rádio (^{226}Ra), originado a partir de decaimento radiativo.⁴

O ^{222}Rn , gás inerte, tem como característica marcante a facilidade de se desprender do mineral em que está inserido e se espalhar, difundindo-se através de lençóis freáticos, tubulações e fissuras, atingindo a atmosfera, águas subterrâneas e emitindo radiação.⁵

Parte do gás não liberado para o meio externo, fica impregnado nos poros e nos grãos dos minerais que compõem o solo e, após sucessivos decaimentos radioativos, dá origem ao bismuto (Bi) e, posteriormente, ao chumbo (Pb). Estes, por sua vez, ficam retidos no solo, garantindo características específicas à região.⁶

Existem regiões nas quais a radiação natural possui ocorrência de maiores concentrações das atividades de radionuclídeos, tanto nos solos, quanto nas rochas, apresentando níveis altos de radiação ambiental, com destaque para lugares como: Estado de Kerala na Índia, Yangjiang e província de Guangdong, na China. No Brasil, áreas reconhecidas com elevados níveis de radioatividade natural, são: Guarapari, no Espírito Santo, Rio de Janeiro e Poços de Caldas, em Minas Gerais.^{7; 8}

O processo de decaimento do ^{222}Rn vem como consequência de um processo de decaimento, onde o ^{238}U é o elemento iniciador, elemento o qual foi descoberto por Otto Hanh e Fritz Strassmann, em 1938 que a fissão, reação proveniente da colisão de um nêutron com o

núcleo de um átomo, liberando novos nêutrons e resultando em fracionamento do mesmo em dois fragmentos, resultando em liberação de energia.⁹

Um estudo na Venezuela em locais que sofreram ação de terremotos, constatou a presença de ^{214}Bi utilizando , um espectrofotômetro de raios γ e relacionaram os dados com a presença já confirmada de ^{222}Rn nas mesmas regiões.¹⁰

Em estudo já realizado e confirmado por MOREIRA-SILVA et al. (2015)¹¹ a presença de Pb^{2+} e ^{222}Rn é possível relacionar com a linha de decaimento do ^{238}U ao se constatar a presença de Bi^{3+} em locais de falhamentos geológicos na cidade de Presidente Prudente, uma vez que o bismuto é o elemento antecessor do chumbo possuindo uma meia-vida considerada curta e instável de no máximo 5 dias.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Radioatividade

Antonie H. Becquerel, em 1896, apresentou os primeiros estudos sobre radioatividade pela verificação de emissão de raios em filme fotográfico coberto com uma fina película de metal.¹²

Em 1908, o premio Nobel foi dado ao pesquisador Ernest Rutherford, que verificou a existência de elementos químicos que se desintegravam naturalmente e que resultavam em outros elementos radioativos. Esse mesmo cientista foi responsável pela primeira transmutação realizada em laboratório, monitorando o espalhamento de partículas alfas através de finas folhas de prata e ouro.²

Com os trabalhos de Becquerel e Rutherford, concluiu-se que, núcleos atômicos que possuem grande instabilidade são propensos a emitir partículas alfa ou beta para adquirir estabilidade. As partículas alfa (α) são emitidas de cargas positivas e as betas (β) são provenientes de elétrons (negativos) ou pósitrons (positivos). Há, ainda, a radiação gama (γ), partícula que tem energia liberada em forma de fótons, quando há excesso de energia acumulada no núcleo do átomo.¹³

A liberação de energia proveniente de núcleos radioativos é definida pelo termo “meia-vida”, a qual relaciona a quantidade de partículas emitidas em relação à variação de tempo.⁶ É o período de tempo necessário para que, uma substância radioativa demore a se desintegrar, em metade do número de seus átomos, via emissão de partículas. É uma ocorrência natural, que desencadeia a desintegração do nuclídeo, sendo que esse tempo varia de acordo com a intensidade da atividade decorrente do núcleo do átomo. Quanto maior for a quantidade de partículas que são emitidas em determinada unidade de tempo, menor será sua meia-vida, ocorrendo uma desintegração mais acelerada.

Quando um átomo possui diferentes números de massa atômica e o mesmo número de prótons, trata-se do mesmo elemento, porém é constituído em seu núcleo com diferentes números de nêutrons. Átomos de um mesmo elemento químico podem ser diferenciados apenas pela massa atômica, conservando suas características, propriedades físicas e comportamentos químicos, sendo conhecidos como átomos isotópicos.

Os isótopos podem ser instáveis ou estáveis, quando são classificados como átomos instáveis, estes se denominam como elementos radioativos, radionuclídeos ou radioisótopos, tendo como característica a emissão de radiação eletromagnética, emitindo energia em forma de fótons, tornando-se mais estáveis.¹⁴

2.1.1 Radionuclídeos

Classificam-se as fontes naturais de radioatividade, como externas e internas, sendo as externas, provenientes de elementos radioativos presentes no solo e no ar e as internas resultantes da inalação dos mesmos. Os radionuclídeos provenientes dessas fontes são divididos em primordiais quando são de origem terrestre e cosmogênicos aqueles que são produzidos pela interação de radiação cósmica com átomos na atmosfera, podendo ser: átomos de carbono-14 (^{14}C), hidrogênio-3 (^3H) e sódio-22 (^{22}Na).¹⁵

Radionuclídeos cosmogênicos têm a sua produção constante por meio de bombardeamento de núclídeos estáveis por raios cósmicos altamente energéticos (próximo de 50 MeV), A Tabela 1, apresenta os principais radionuclídeos e os cosmogênicos encontrados na natureza.^{16; 17}

Tabela 1: Principais radionuclídeos cosmogênicos.			
ISÓTOPO	MEIA-VIDA (ano)	PRODUÇÃO (átomo/cm²s)	CONCENTRAÇÃO NO AR (Bq/m³)
^3H	12,26	0,25	0,167
^7Be	0,15	0,08	$1,7 \times 10^{-3}$
^{10}Be	$2,5 \times 10^6$	0,05	$1,0 \times 10^{-7}$
^{14}C	5760	2,5	$6,7 \times 10^{-2}$
^{22}Na	2,6	$8,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$
^{32}Si	280	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-8}$
^{32}P	0,04	$8,1 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$
^{33}P	0,07	$6,8 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$
^{35}S	0,24	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$
^{36}Cl	$3,8 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-10}$

Enquanto os radionuclídeos primordiais apresentam tempos de meias-vidas menores, produzem amplas faixas de decaimento, com diferenciação entre suas propriedades químicas e físicas.^{18; 19}

O urânio-238 (^{238}U), tório-232 (^{232}Th) e potássio-40 (^{40}K), são os principais radionuclídeos primordiais, sendo também os principais encontrados em pesquisas feitas sobre exposição humana à radiação, como consta na Tabela 2, os isótopos, seu tipo de emissão em forma de energia e o tempo de meia-vida de cada elemento.^{20; 21}

Tabela 2: Séries naturais de decaimentos radioativos primordiais.

URÂNIO - 238			TÓRIO - 232			
ISÓTOPO	EMIÇÃO	T _{1/2}	ISÓTOPO	EMIÇÃO		T _{1/2}
²³⁸ U	α	4,5x10 ⁹ a	²³² Th	α		1,4x10 ¹⁰ a
²³⁴ Th	β	24,1d	²²⁸ Ra	β		5,7a
²³⁴ Pa	β	1,2m	²²⁸ Ac	β		6,13h
²³⁴ U	α	2,5x10 ⁵ a	²²⁸ Th	α		1,9 ^a
²³⁰ Th	α	8,0x10 ⁴ a	²²⁴ Ra	α		3,64d
²²⁶ Ra	α	1600a	²²⁰ Rn	α		55,6s
²²² Rn	α	3,8d	²¹⁶ Po	β		0,15s
²¹⁸ Po	α	3,05m	²¹² Pb	β		10,6h
²¹⁴ Pb	β	26,8m	²¹² Bi	α	β	60,6m
²¹⁴ Bi	β	19,8m	²⁰⁸ Tl	β		3,1m
²¹⁴ Po	α	1,62x10 ⁻⁴ s	²¹² Po	α		3,0x10 ⁻⁷ s
²¹⁰ Pb	β	22a	²⁰⁸ Pb	Estável		
²¹⁰ Bi	β	5,0d				
²¹⁰ Po	α	138,4d				
²⁰⁶ Pb	Estável					

a= ano; d = dia; h = hora; m= minuto; s = segundo; T_{1/2} = meia-vida física

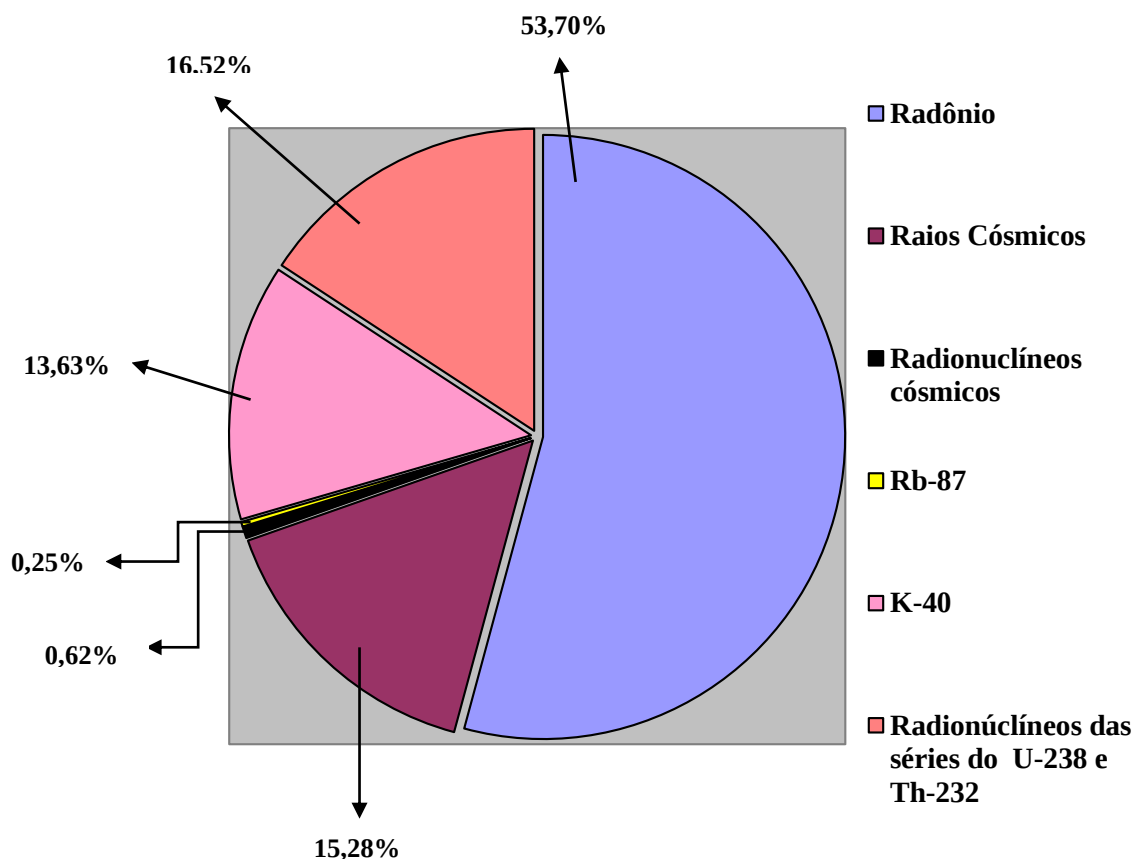
Os locais que possuem elevadas taxas de radionuclídeos naturais sempre levantam a questão da comunidade científica se partem realmente de fontes naturais e/ou antropogênicas.²²

Uma justificativa ao fato de alguns locais possuírem maiores índices de radionuclídeos presentes no solo pode ser apontada através de estudos neotectônicos, os quais comprovam uma maior ocorrência de gases em zonas de falhamentos geológicos, ocasionados por intemperismos químicos e outros processos físicos não antropogênicos, que também dependem da altitude, latitude e do ciclo solar.³

2.1.2 Radônio Radioativo

Segundo a *International Commission Radiation Protection* (ICRP) de 1993, o gás radônio é o radionuclídeo encontrado em maior abundância no ecossistema terrestre (≈ 53%), conforme explicitado na Figura 1. O mesmo possui 39 isótopos diferentes. O ²²²Rn não possui isótopos estáveis, variando o tempo de meia-vida entre 54,4 segundos e 3,8 dias. O isótopo ²²²Rn é o mais estável de todos, com meia-vida de 3,82 dias, derivado da série radioativa do ²³⁸U.^{23; 24}

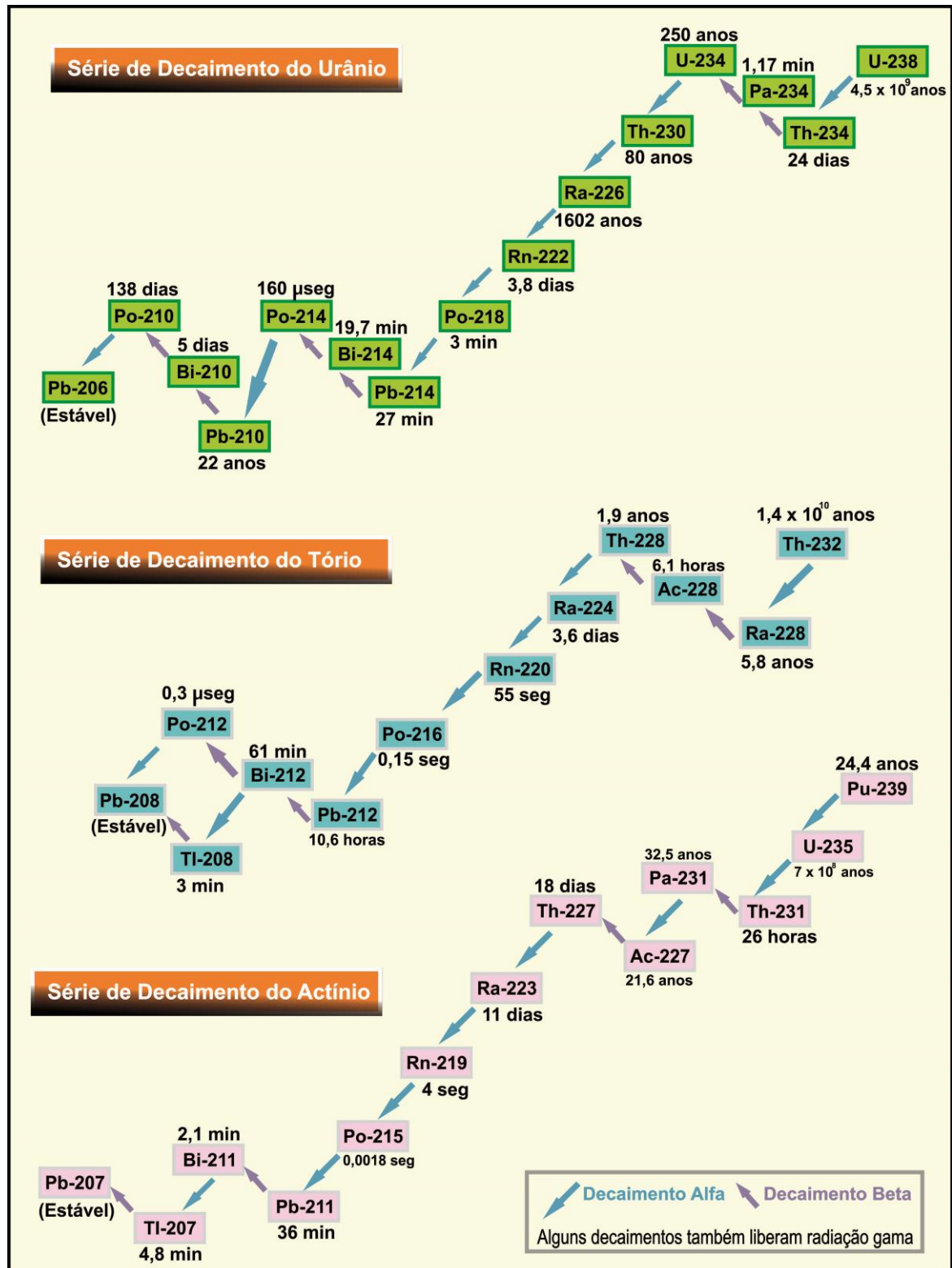
Figura 1: Exposição humana em porcentagem às fontes de radiação natural.



Fonte: Adaptado de UNSCEAR (2000).³

O radônio é proveniente de três séries radioativas, conforme ilustrado na Figura 2. O ^{220}Rn é conhecido como actinônio, sendo proveniente da série do actínio (^{227}Ac) e o ^{219}Rn sendo proveniente da série do tório (^{232}Th) é conhecido como torônio. Todas as séries terminam com o elemento mais estável sendo o chumbo (Pb^{2+}) proveniente de decaimentos α e com massas 206, 207 e 208.²⁵

Figura 2: Linhas de decaimentos radioativos originando ^{222}Rn proveniente do ^{238}U , ^{239}Pu e ^{232}Th .



Fonte: Autoria própria.

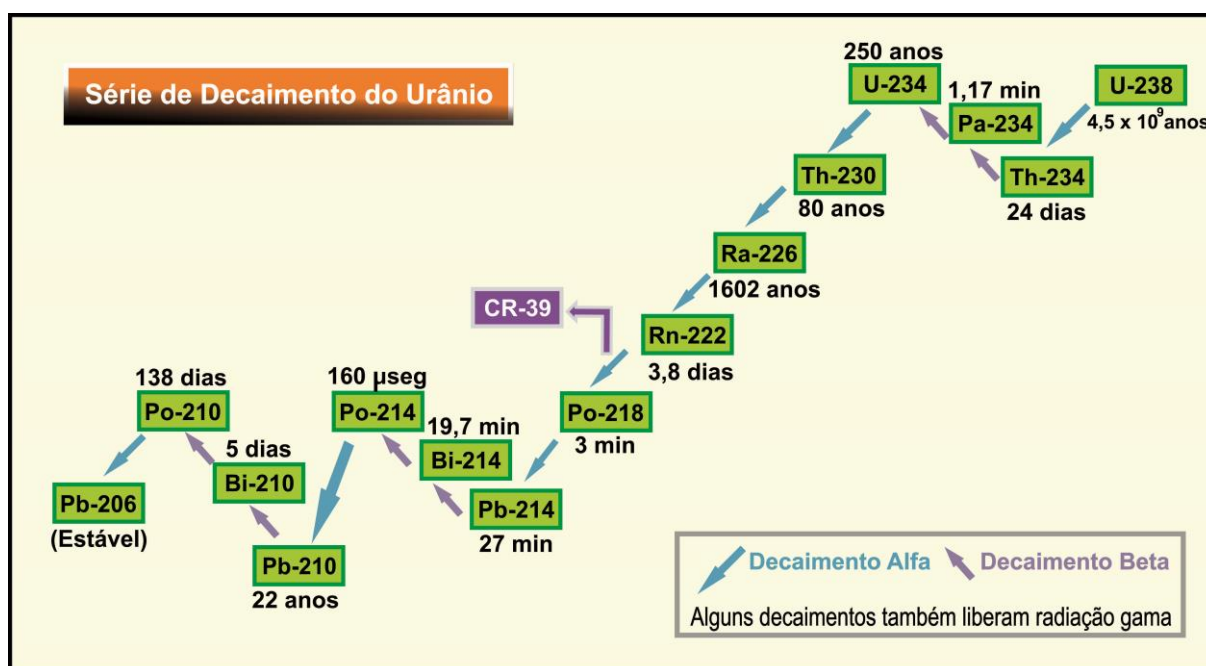
Sendo assim, seu decaimento gera sucessivas emissões, que dá origem a outros elementos, os chamados “filhos de radônio”.

O ^{218}Po é o primeiro da linha de decaimento do ^{238}U , sendo o maior emissor de partícula α , que se desintegra facilmente dando origem a outros elementos. O decaimento nuclear de todos os elementos envolvidos nessa linha, leva à emissão de partículas β e γ .¹³

Elementos com números atômicos maiores que 80, apresentam radioisótopos radioativos, como é o caso do ^{222}Rn e de todos os sequenciais em sua linha de decaimento, entre eles: ^{209}Bi , ^{214}Pb , ^{210}Po . O processo de decaimento do ^{222}Rn vem como consequência da série radioativa iniciada pelo ^{238}U , resultante de uma reação proveniente da colisão de um nêutron com o núcleo de um átomo, que libera novos nêutrons, ocasionando seu fracionamento em dois fragmentos e resultando em liberação de energia.¹⁹

É possível investigar o processo de decaimento do ^{238}U a partir de características geomorfológicas de uma determinada região, considerando que este sofre decaimento emitindo partículas α ou β , com consequente liberação de átomos de ^{222}Rn , bismuto (Bi^{3+}) e Pb^{2+} , conforme apresentado na Figura 3.^{9; 27}

Figura 3: Série de decaimento radioativo do ^{238}U .



Fonte: Autoria própria.

2.1.2.1 Emissão de gases provenientes do solo

Fontes de radiação consideradas naturais, denominadas *Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM) são aquelas que não foram estabelecidas por ações antropogênicas, sendo o solo a principal emissão, dependendo das condições geológicas e

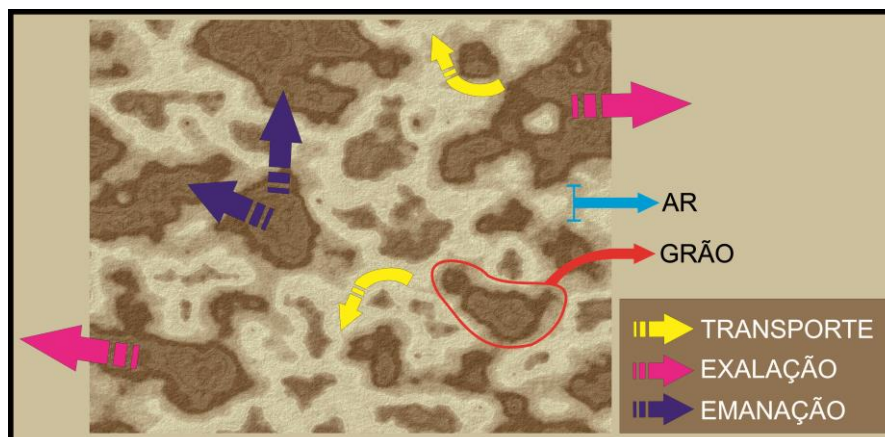
geográficas.²⁸ Nos últimos anos, a emissão de gases tem sido um importante objeto de estudo.²⁹

O gás ^{222}Rn , é encontrado em grande escala nos minerais que possuem altas concentrações de urânio.^{5; 30; 31} A intensidade da emissão depende, principalmente, da quantidade de ^{226}Ra existente no material, uma vez que este antecede o radônio na linha de decaimento radioativo.³²

Alguns fatores influenciam a taxa de emissão proveniente do solo, sendo eles caracterizados, segundo Ferreira (2013) e Moura (2005), em: umidade da região e tamanho dos grãos, além de características litológicas que abrangem aspectos da textura, composição e estrutura do solo. Outros fatores como porosidade, estrutura cristalina, controle do recuo e difusão do gás no interior dos poros dos grãos, são características extremamente importantes quando se trata de emissão de gases pelo solo.^{12; 33; 34; 35}

O processo de “exalação de gases” é a transferência de átomos do interior do grão para a atmosfera, podendo ser medido por um coeficiente de difusão. Enquanto a “emissão” é o processo que ocorre entre os poros existentes nas partículas sólidas, transportando o gás entre elas, podendo ser medida por difusão. Os processos de exalação e emissão do gás ^{222}Rn são ilustrados pela Figura 4.⁴ Dependendo do local em que ocorre o decaimento do elemento ^{226}Ra para ^{222}Rn , ele pode se desprender para os poros e se difundir para os mesmos.^{36; 37}

Figura 4: Representação da diferença entre emanção e exalação de gases.



Fonte: Autoria própria.

A presença de certos tipos de gases no meio onde se encontra o gás radônio pode facilitar a sua migração, como é o caso do dióxido de carbono (CO_2) servindo como um meio de transporte.²⁹

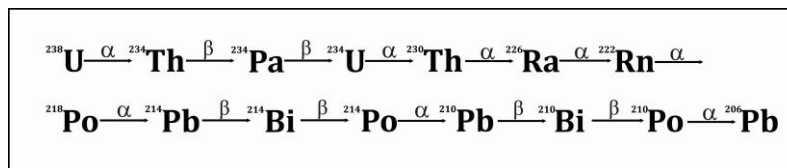
O gás radônio tem características de emanção provenientes do interior da crosta terrestre próximo a traços de falhas geológicas.²⁹ Estudos realizados em solos e rochas de Porto Alegre no ano de 2015 constataram uma maior presença do gás radônio em regiões mais próximas aos lineamentos de falhas geológicas quando comparados a pontos sem os falhamentos.³⁸

2.2 Isótopos de bismuto

Em 1753 Geoffroy (1729-1753) conseguiu diferenciar o bismuto, classificando-o como um novo elemento.³⁴ É importante ressaltar, que devido à sua instabilidade nuclear, tem alta capacidade de se degradar naturalmente ao longo do tempo, emitindo radiação, característica particular de elementos radioativos.³⁹

Os isótopos de Bi^{3+} de massas 210 e 214 são produtos da série radioativa natural do ^{238}U , sendo o primeiro a emitir raios γ da série de decaimento. O radioisótopo ^{226}Ra , com meia-vida de 1622 anos, é o elemento que sofre decaimento e emite partículas α , gerando radônio, de meia-vida de 3,83 dias, seguido de isótopos de polônio, chumbo e bismuto conforme ilustração da Figura 5.^{40; 41}

Figura 5: Série de decaimento do ^{238}U , na qual o ^{222}Rn está inserido gerando os chamados "filhos de radônio".



Fonte: Autoria própria.

O bismuto é frequentemente associado ao Pb^{2+} , devido sua característica de emitir radiação gerando ^{206}Pb e ^{210}Pb .³⁴ Na crosta terrestre, sua ocorrência é de apenas $2,0 \times 10^{-5}\%$, variando as concentrações em massa de 0,1 e 0,2 ppm. Outra maneira de encontrá-lo na natureza é na forma dos minerais bismita (Bi_2O_3) e bismutinita (Bi_2S_3).^{35; 42}

É possível que se encontre o Bi^{3+} na natureza em sua forma de bismuto-209, porém possui mais de trinta isótopos diferentes, todos com tempos de meia vida relativamente curtos, como explicitado na Tabela 3.

Tabela 3: Isótopos de Bismuto com seus respectivos valores de massa e tempo de meia-vida.

ISÓTOPO	MASSA ATÔMICA	MEIA- VIDA
¹⁸⁷ Bi	186,99	35,0mseg
¹⁸⁸ Bi	187,99	----
¹⁸⁹ Bi	188,98	0,68seg
¹⁹⁰ Bi	189,98	5,0seg
¹⁹¹ Bi	190,98	12,0seg
¹⁹² Bi	191,98	40,0seg
¹⁹³ Bi	192,98	1,11min
¹⁹⁴ Bi	193,98	1,8min
¹⁹⁵ Bi	194,98	2,9min
¹⁹⁶ Bi	195,98	5,0min
¹⁹⁷ Bi	196,97	5,0min
¹⁹⁸ Bi	197,97	11,8min
²⁰⁰ Bi	199,97	36,0min
²⁰¹ Bi	200,97	1,8hrs
¹⁹⁹ Bi	198,97	27,0min
²⁰² Bi	201,97	1,72hrs
²⁰³ Bi	202,97	11,8hrs
²⁰⁴ Bi	203,97	11,2hrs
²⁰⁵ Bi	204,97	15,3dias
²⁰⁶ Bi	205,97	6,24dias
²⁰⁷ Bi	206,97	31,5anos
²⁰⁸ Bi	207,97	3,68 x 10 ⁵ anos
²⁰⁹ Bi	208,98	----
²¹⁰ Bi	209,98	5,01dias
²¹¹ Bi	210,98	2,14min
²¹² Bi	211,99	1,009hrs
²¹³ Bi	212,99	45,6min
²¹⁴ Bi	213,99	19,9min
²¹⁵ Bi	215,00	7,7min
²¹⁶ Bi	----	3,6min

Fonte: Adaptada de JAYASINGHE (2004).³⁴

Neste presente trabalho os isótopos de bismuto em estudo, foram os de massas 210 e 214, como ilustra a Figura 6, quantificando suas concentrações em amostras de solo em quantidades totais.

Figura 6: Isótopos de bismuto na linha de decaimento do ^{238}U de massas 210 e 214.



Fonte: Autoria própria.

2.3 Polarografia de Redissolução Anódica na detecção direta de metais

Em 1956, Heyrovsky foi condecorado com o Prêmio Nobel em química pelo reconhecimento da polarografia, a qual foi precursora de muitas outras técnicas voltamétricas.

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial é um método eletroanalítico que permite a determinação de íons, os quais se reduzem ao seu estado elementar, em uma região de potencial aplicado.⁴³

É uma técnica que permite analisar metais determinando suas concentrações em amostras simultaneamente⁴⁴ ou separadamente como foi o caso deste trabalho, na determinação da concentração total dos metais chumbo e bismuto em amostras de solo.

Possuindo grande sensibilidade, com número reduzido de fases desde a complexação do metal até a determinação de sua concentração, fazendo com que o tempo de análise seja reduzido quando relacionado a outros métodos.⁴⁵

Possui a vantagem de ser uma técnica seletiva, pois o metal a ser analisado tem a necessidade de se reduzir ao estado zerovalente formando uma amálgama, para que seja

possível a sua determinação numa região com aplicação de potencial apenas por uma força eletromotriz.

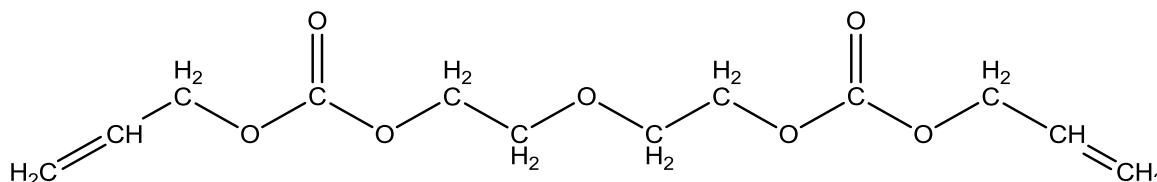
2.4 Detector de Traços Nucleares de Estado Sólido - CR-39

Proveniente do inglês *Solid State Nuclear Track Detector* (SSNTD), a utilização de Detectores de Traços Nucleares de Estado Sólido, com início na década de cinquenta ⁴⁶, vem cada dia mais se destacando e tem seu uso principal, na detecção da emissão do gás radônio.

⁴⁷

O detector do tipo CR-39 destaca-se por ser de baixo custo e ter um manuseio fácil, sendo o mais eficiente entre os disponibilizados comercialmente, como por exemplo, o LR-115 (nitrato de celulose – $C_5H_8O_9N_2$). ^{33; 47}. Feito à base de policarbonato, tendo como fórmula química “ $C_{12}H_{18}O_7$ ”, conforme ilustrado na Figura 7, a formula estrutural desse composto.

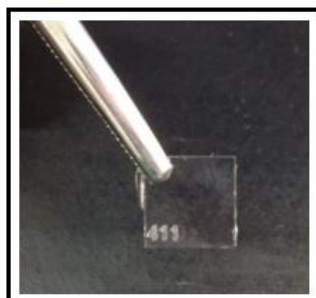
Figura 7: Fórmula estrutural do Detector de Traços CR-39.



Fonte: Autoria própria.

Proveniente do inglês “*allyldiglycol-carbonate*”, o CR-39 apresentado na Figura 8, possui a vantagem de ser amorfo, Ou seja, resulta no registro de traços regulares de alguns tipos de radiação, devido à alteração causada em sua estrutura, proveniente da interação da partícula α com o detector. Sendo eficiente e com muita sensibilidade perante as partículas α com energia de ordem até MeV. ⁴⁸

Figura 8: Detector de Traços Nucleares do Estado Sólido tipo CR-39.



O ataque químico sofrido pelo detector é de fácil identificação, devido ao material ser de plástico transparente, facilitando a observação por microscópio óptico do contraste entre os traços gerados pelo gás emanado e o CR-39.

A visualização do formato e tamanho do traço proveniente do tratamento químico, observado no detector, é uma função direta do ângulo de incidência da partícula com o ângulo de observação, devido às excitações e ionizações sofridas pelos átomos e moléculas no interior do CR-39, denominada traço latente.⁴⁹

3. OBJETIVOS

3.1 Gerais

Identificar e quantificar a concentração de bismuto em regiões com evidências de falhas geológicas no município de Presidente Prudente/SP, e sua correlação com níveis de concentração de chumbo total e emissão do gás radônio.

3.2 Específicos

- Selecionar pontos de coleta dos solos dentre as regiões com ocorrências de falhas geológicas na cidade de Presidente Prudente/SP.
- Selecionar os pontos em um local sem ocorrência de falhas geológicas.
- Análise da ocorrência de emissão de radônio com detectores do tipo CR-39.
- Estudar a correlação da concentração de bismuto com perfil do solo.
- Fazer a análise estatística.

4. APRESENTAÇÃO

4.1 Origem e Contextualização do estudo

O desenvolvimento desse trabalho deu-se junto ao Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES), pela vertente de pesquisa voltada à química ambiental. Nesse contexto, a motivação deste estudo se deve ao histórico e resultado de dois trabalhos de estudos ambientais já realizados por alunos do curso de mestrado desse grupo na região do oeste paulista.

O estudo da quantificação de chumbo e bismuto teve como marco zero a análise da concentração total de chumbo, no trabalho de mestrado desenvolvido por Camila dos Anjos Proença, intitulado “Determinação de Metais Poluentes em Particulados Atmosféricos da Região de Presidente Prudente por Análise Voltamétrica Utilizando Eletrodo de Mercúrio” o qual analisou pontos específicos do município de Presidente Prudente, caracterizados pela grande influência de pedestres e tráfego veicular.

A finalidade desse trabalho foi de identificar e quantificar metais potencialmente tóxicos, cobre (Cu), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), em amostras de material particulado atmosférico (MPA), em quatro locais diferentes no município, durante um período de dois anos ininterruptos.

Os resultados indicaram uma concentração representativa de chumbo, em relação aos demais metais, principalmente em uma região do município onde havia indicativo de falhas geológicas, sendo uma possível justificativa devido ao fator intrínseco dessas regiões em emanar gás radônio e sofrer decaimento até o elemento chumbo, o mais estável dessa linha de decaimento, como será abordado mais detalhadamente na introdução dessa dissertação de mestrado.⁵⁰

Visando elucidar tais resultados, desenvolveu-se o segundo trabalho intitulado “Determinação de Chumbo em Regiões de Falhas Geológicas com Emissão de Radônio e Filhos de Radônio no Município de Presidente Prudente por Análise Voltamétrica de Pulso Diferencial por Redissolução Anódica” realizado por Marcos Roberto Moreira da Silva Junior. Desenvolveu-se um estudo comparando a concentração de chumbo e emissão de gás ^{222}Rn em amostras de solos, tanto de áreas caracterizadas com falhas geológicas como áreas sem tal especificação.

Os resultados apresentaram um incremento significativo na concentração de chumbo, sendo aproximadamente 4150% maior em solos das regiões próximas às falhas geológicas quando comparado à região sem falha geológica, corroborando com a hipótese apresentada

acerca do alto nível de chumbo ser proveniente da emissão de gás radônio em regiões com tais características geológicas.¹¹

De acordo com o Moreira-Silva *et al.* (2016)¹¹, a concentração de chumbo varia de acordo com a profundidade dos solos, sendo que, em horizontes mais profundos, foram encontradas maiores concentrações em relação aos horizontes superficiais, refutando a hipótese de intervenção humana no incremento da concentração de chumbo total às análises dos solos, em áreas com falhas geológicas.

A partir desses trabalhos e da relação direta entre a emissão do gás radônio e a presença dos metais da série de decaimento do urânio, a presente pesquisa teve como objetivo principal explorar as duas áreas de falhas geológicas no município de Presidente Prudente/SP visando correlacionar com a concentração de bismuto total.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica. Na Tabela 4 estão listados todos os reagentes e marcas os quais os experimentos e soluções foram realizados.

Tabela 4: Reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Reagente	Marca
ácido nítrico	Merck
ácido clorídrico	Merck
peróxido de hidrogênio	Merck
nitrato de sódio	Sigma-Aldrich
hexametilenotetramina	Sigma-Aldrich
cloreto de potássio	Merck
hidróxido de sódio	Sigma-Aldrich
bicarbonato de sódio	Sigma-Aldrich

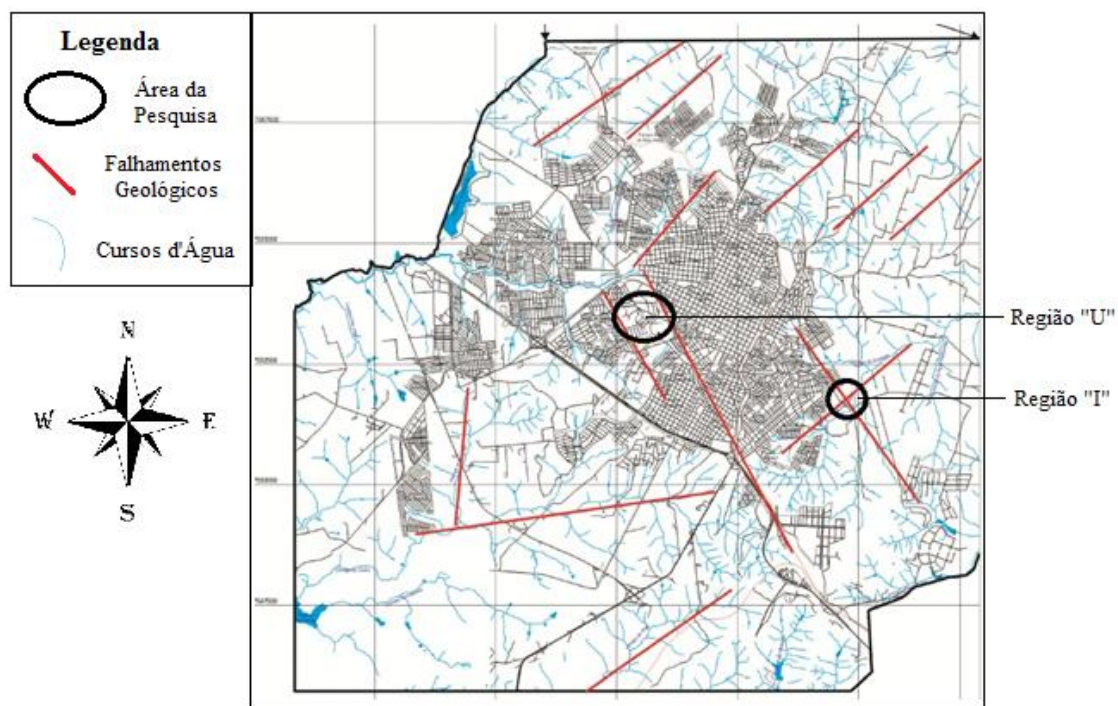
5.2 Local de Coleta

O município de Presidente Prudente/SP está localizado no extremo oeste do estado de São Paulo, a 587 km da capital, ocupa uma área total de aproximadamente, 560,637 km², de acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2010. A densidade demográfica é de 368,89 hab/km², com uma população aproximada de 207.610 habitantes, distribuídos em 203.375 pessoas na área urbana e 4.235 pessoas na área rural.⁵¹

Situado na Bacia Sedimentar do Paraná e no Planalto Ocidental Paulista, a região é constituída por rochas sedimentares e ígneas, apresentando fortes indícios de fontes geotérmicas comprovadas e falhas geológicas, com relevo predominante de colinas baixas e amplas.^{41; 52}

Segundo o geólogo, professor Dr. Manoel Godoy, a descrição do lineamento das anomalias neotectônicas sugerem as direções das falhas geológicas, indicadas em vermelho, conforme Figura 9. As áreas escolhidas para esse estudo, pontos “U” e “I”, apresentam características marcantes de falhamento geológico. Em “U” (22,12°S – 51,40°W), uma região de basculamento situada entre dois lineamentos de falhas geológicas e na região “I” (22,07°S – 51,21°W), situada na intersecção entre dois lineamentos de falha geológica.

Figura 9: Localização da área de estudo no município de Presidente Prudente/SP, com as possíveis falhas geológicas, conforme a descrição de Godoy et al., destacando as duas regiões de estudo.⁵³



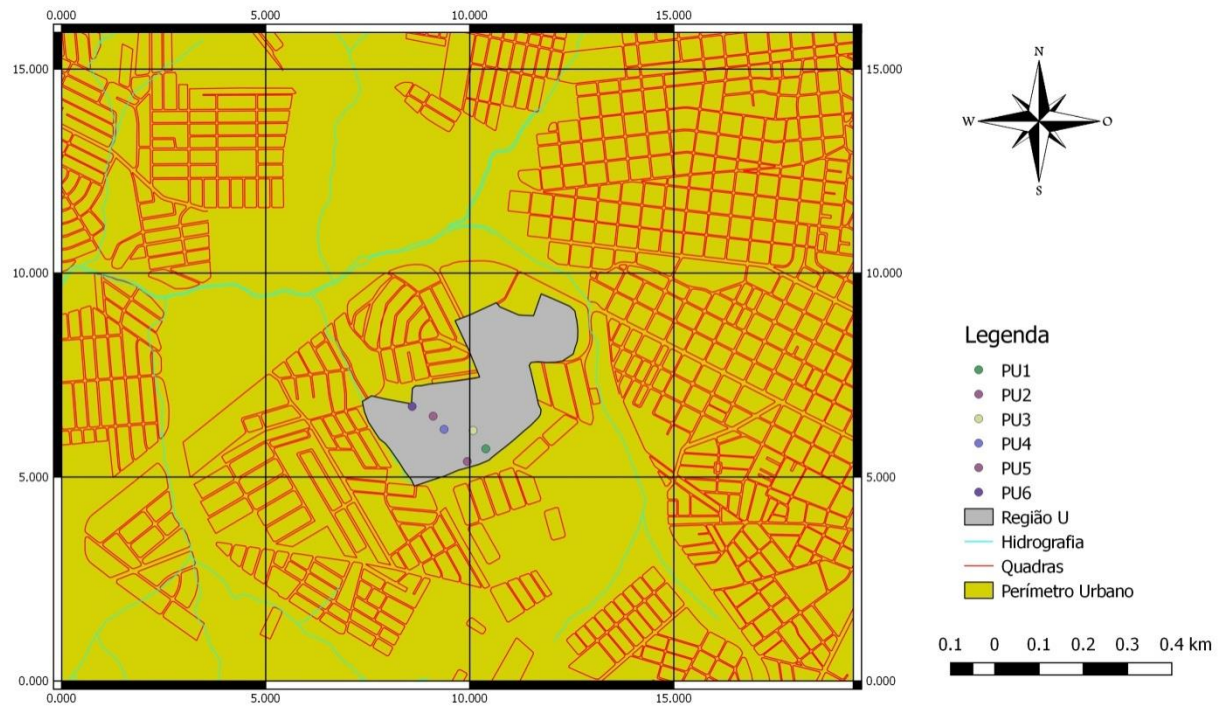
Fonte: Adaptado de Moreira-Silva *et al.* (2016).⁵⁴

Em Presidente Prudente, os solos com maior ocorrência são os Argissolos Vermelhos, encontrados nas colinas com topos mais baixos e Latossolos Vermelhos, depositados nos topos mais suaves e ondulados das colinas, os quais são resultados de processos pedogênicos que ocorreram em rochas areníticas do Grupo Bauru. São encontrados em solos hidromórficos, localizados nos fundos de vales, os Gleissolos, Planossolos e Antropossolos, e em locais mais íngremes, os Neossolos Regolíticos.⁵⁵

É provável que a região de Presidente Prudente, tenha falhas geológicas com até 200 metros de profundidade, identificadas em locais com fontes geotérmicas. Essas falhas podem vir a atravessar todo o interior do estado de São Paulo, vinculadas a outras, que se mostram em superfície por meio de córregos.⁵⁶ Região predominantemente com gramínea, alguns locais possuem árvores. Nenhum dos pontos de coleta apresentou erosão aparente.

A Figura 10 apresenta os pontos de coletas das amostras de solo da região “U”, denominados de “PU₁” a “PU₆”.

Figura 10: Pontos de coleta das amostras de solo na região denominada "U" para a determinação de Pb^{2+} e Bi^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

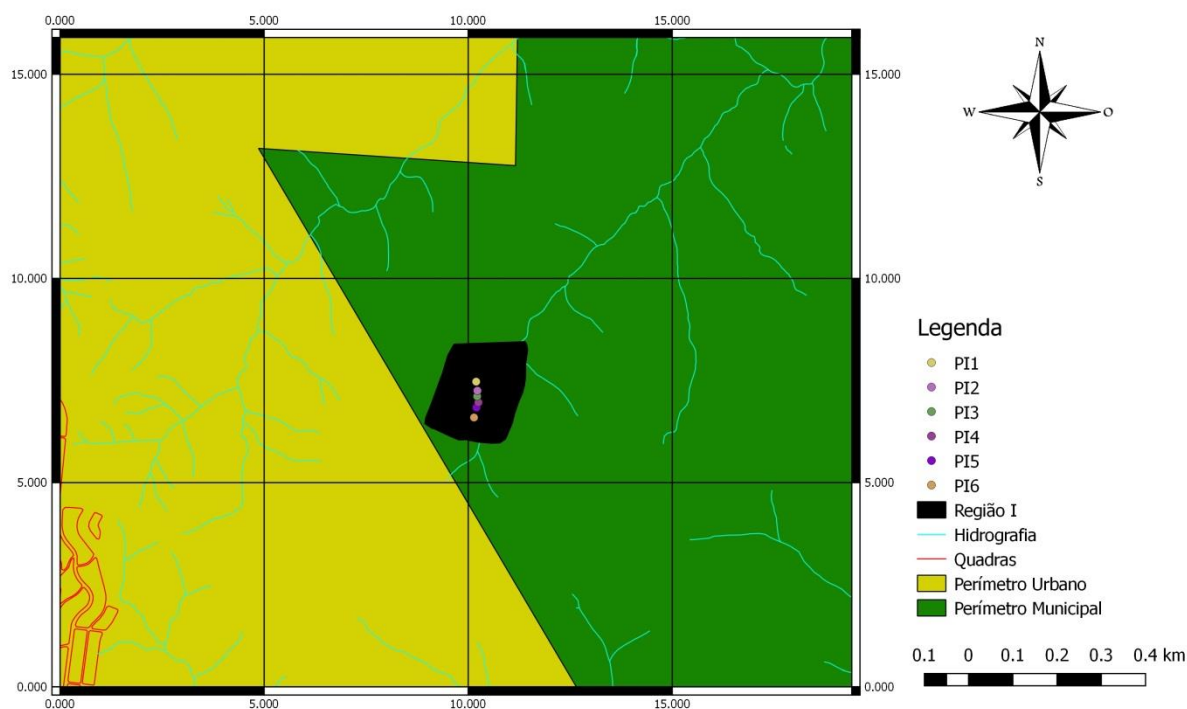
A Tabela 5 apresenta os dados das altitudes dos pontos de “U₁” a “U₆” da região “U”.

Tabela 5: Características das áreas onde foram realizadas as coletas da região "U".

Pontos	Altitude (m)	Coordenadas Geográficas	
		Latitude	Longitude
PU ₁	449	-22° 12' 38.8''	-51° 40' 84.2''
PU ₂	448	-22° 12' 44.0''	-51° 40' 92.4''
PU ₃	441	-22° 12' 31.4''	-51° 40' 89.8''
PU ₄	446	-22° 12' 30.9''	-51° 41' 02.6''
PU ₅	431	-22° 12' 25.5''	-51° 41' 07.4''
PU ₆	425	-22° 12' 21.5''	-51° 41' 16.6''

No ponto determinado como área de estudo, situado entre duas linhas perpendiculares de falhamentos geológicos (formando um ângulo de 90°), foram coletadas amostras de solos. Por formar um eixo de intersecção entre as falhas, foi denominada de região "I", onde coletou-se seis amostras de solos (I₁ a I₆), destacadas na Figura 11.

Figura 11: Pontos de coleta das amostras de solo na região denominada "I" para a determinação de Pb²⁺ e Bi³⁺.



Fonte: Autoria própria.

Nesta região, tem-se uma área rural, privada, afastada da zona urbana, próxima a uma mata úmida, revestida de gramíneas e muitas árvores, por onde passa um córrego. Importante ressaltar, que tal área é de acesso limitado, delimitadas por cercas, as quais não permitem que os animais da propriedade acessem o local.

Com auxílio de um GPS (*Global Positioning System*) do tipo *Garmin*, disponibilizado pelo Laboratório de Sedimentologia e Análise de Solos, cujo responsável é o prof. Dr. João Osvaldo Rodrigues Nunes, foi possível fazer o levantamento das elevações referentes a cada local de amostra dos pontos de “I₁” a “I₆”. Região de campo aberto, com gramínea e nenhum ponto de coleta apresentou erosão aparente, conforme valores das coordenadas geográficas da Tabela 6.

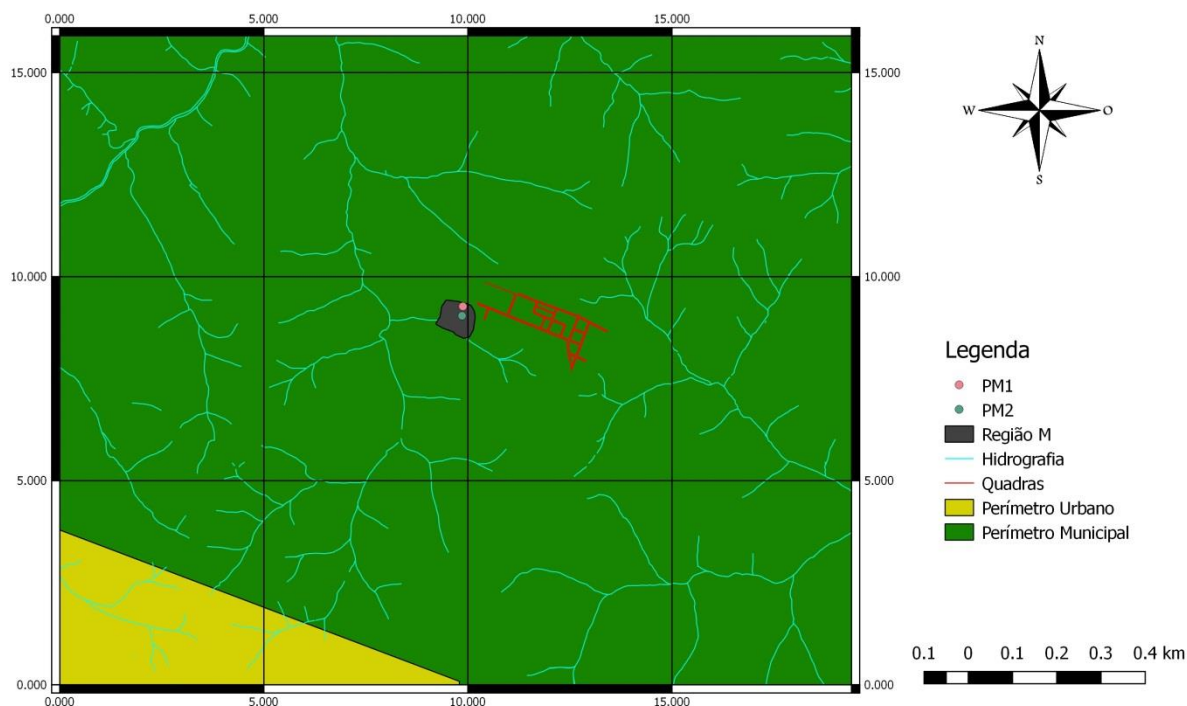
Tabela 6: Características das áreas onde foram realizadas as coletas da região “I”.

Pontos	Altitude (m)	Coordenadas Geográficas	
		Latitude	Longitude
PI₁	407	-22° 10' 87.7''	-51° 35' 61.1''
PI₂	410	-22° 10' 91.4''	-51° 35' 60.5''
PI₃	416	-22° 10' 93.7''	-51° 35' 60.7''
PI₄	418	-22° 10' 96.2''	-51° 35' 60.1''
PI₅	421	-22° 10' 98.3''	-51° 35' 61.0''
PI₆	425	-22° 11' 02.3''	-51° 35' 62.0''

Para estudo comparativo, foi selecionada uma área que não apresenta características de falhamentos geológicos, situada em uma área rural do Distrito de Montalvão/SP, denominada região “M”, localizada aproximadamente, a 16 km da região “U” de Presidente Prudente/SP. Tal região não apresenta erosão aparente e sua vegetação predominante é do tipo gramíneo, sem presença de árvores.

Foram feitas coletas de amostras de solo e os pontos foram denominados pontos “PM₁” e “PM₂”, conforme ilustra a Figura 12.

Figura 12: Pontos de coleta das amostras de solo na região denominada "M" para a determinação de Pb^{2+} e Bi^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 apresenta os valores com as características dos pontos de coleta da região “M”.

Tabela 7: Características das áreas onde foram realizadas as coletas da região “M”.

Pontos	Altitude (m)	Coordenadas Geográficas	
		Latitude	Longitude
PM ₁	391	-22° 05' 08.4''	-51° 35' 37.2''
PM ₂	386	-22° 05' 14.1''	-51° 35' 37.7''

5.3 Coleta das amostras

O método de amostragem do solo foi baseado nos procedimentos adotados pela CETESB.⁵⁶ As coletas das amostras foram do tipo deformadas onde se mantiveram as características químicas e mineralógicas do solo, alterando-se apenas as características físicas. As coletas foram realizadas em três profundidades distintas (15 cm, 30 cm e 60 cm), com o objetivo de analisar a presença dos metais Pb e Bi nos diferentes perfis.

Para que a estrutura química e mineralógica das amostras de solo não fosse alterada, algumas medidas foram adotadas:

- Utilização de luvas de procedimento no momento da coleta;
- Trado manual do tipo caneco, utilizado para perfurar o solo nas três profundidades a serem estudadas;
- No momento da coleta, tomou-se o devido cuidado para que não ocorresse o arraste do solo, na parede do trado. Com cautela coletou-se apenas o solo que se encontrava na região central da amostragem, sem contato com o trado, evitando possível contaminação;
- Para armazenar as amostras foram utilizados recipientes esterilizados, fechados com tampa hermética, sendo devidamente identificados de acordo com o ponto e profundidades coletadas.

5.4 Digestão ácida das amostras de solo

As amostras foram tratadas baseadas no método USEPA 3050 de digestão ácida.⁵⁷ A metodologia consistiu na digestão das amostras de solos (0,500 g) em 10 mL de HNO₃ 65% (v/v) cada, dispostas em tubos de digestão, onde foram abertas por 120 minutos a 98°C, em bloco digestor. Após este período, as amostras foram resfriadas por 30 minutos e então adicionou-se 10 mL de H₂O₂ 30% (v/v). Após cessar a efervescência, mantiveram-se em repouso por um período de 180 minutos e foram reaquecidas no bloco digestor, por 2 horas, a 98°C. Por fim, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e adicionou-se 5 mL de HCl 38% (v/v). As amostras foram filtradas e armazenadas em recipiente plástico previamente esterilizado.

5.5 Análises voltamétricas de chumbo e bismuto

As análises de Pb²⁺ e Bi³⁺ em amostras de solo foram realizadas utilizando o processador voltamétrico modelo 797 VA (Metrohm), constituído por três eletrodos: eletrodo de mercúrio (Hg) no modo gota pendente (*HMDE - Hanging Mercury Dropping Electrode*) como eletrodo de trabalho; um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl (3M) e um eletrodo de platina como auxiliar, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Equipamento Metrohm para análise voltamétrica de metais.



Para determinação de Pb^{2+} , a solução utilizada como eletrólito de suporte foi a solução de NaNO_3 (0,001 mol/L). Adicionou-se um volume de 20,0 mL à célula eletroquímica, onde a solução foi desaerada com N_2 , por um período de 5,0 min. Para determinação de Bi^{3+} , a solução eletrolítica utilizada foi a Urotropin® (Hexametilenotetramina) em meio de NaNO_3 (0,01 mol/L), em uma concentração de 0,01 mol/L, sendo o eletrólito suporte utilizado para as determinações de Bi.

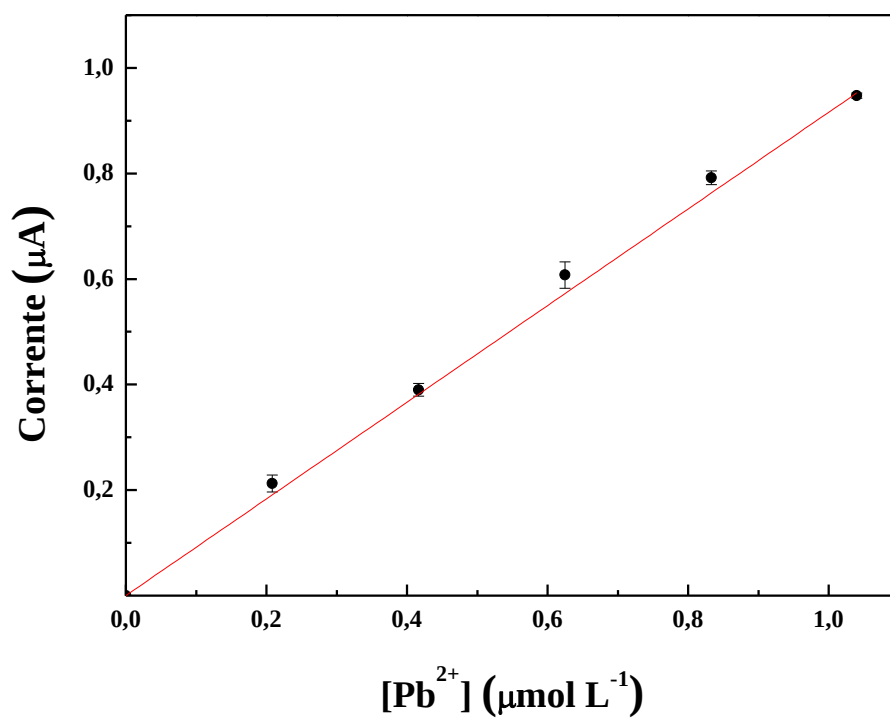
Sob agitação constante, a etapa de pré-concentração, foi realizada em potencial suficientemente negativo, com valor de $-1,2$ V (vs. Ag/AgCl) para Pb^{2+} , durante um período de 30,0 segundos. Durante 50,0 segundos em potencial $-0,5$ V (vs. Ag/AgCl) para Bi^{3+} . A solução foi deixada em repouso por 10,0 segundos para o sistema entrar em equilíbrio.

Com o potencial do eletrodo ajustado a um valor suficientemente negativo para reduzir os íons a sua forma metálica, a etapa de pré-concentração foi realizada sob agitação constante para concentrar os metais na superfície do eletrodo, a partir de um volume de 2,0 mL de amostra, por 30,0 segundos para Pb^{2+} e 4,0 mL de amostra, por 60,0 segundos para Bi^{3+} . Dessa maneira, obtém-se um pico característico, sendo a altura referente à corrente (i) de dissolução anódica proporcional à concentração do metal em solução.

Após a etapa de pré-concentração realizou-se uma varredura de potencial, em um intervalo de $-0,6$ a $-0,2$ V para Pb^{2+} e $-0,2$ a $0,4$ V para Bi^{3+} e velocidade de varredura de $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ para os dois metais, sendo possível obter os valores de corrente de pico para o eletrólito de suporte, o branco. Foram colocadas sucessivas adições de padrão, sendo um volume de $5,0 \mu\text{L}$ da solução de Pb^{2+} $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e $1,0 \mu\text{L}$ de solução padrão de Bi^{3+} com a mesma concentração. O procedimento de adição de padrão foi repetido quatro vezes.

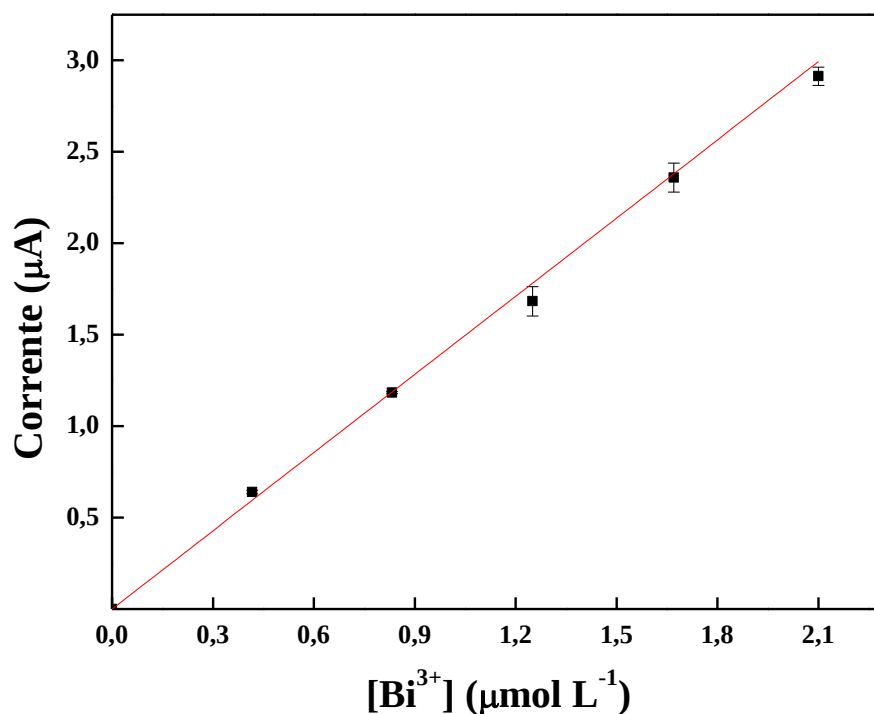
O Gráfico 1 apresenta a curva de calibração para Pb^{2+} obtida pela voltametria de redissolução anódica seguindo o método de adição múltipla de padrão em triplicata.

Gráfico 1: Curva analítica obtida pela voltametria de redissolução anódica para Pb^{2+} em triplicata pelo método de adição de padrão com $n=3$.



O Gráfico 2 apresenta a curva de calibração para Bi^{3+} obtida pelo mesmo método.

Gráfico 2: Curva analítica obtida pela voltametria de redissolução anódica para Bi^{3+} em triplicata pelo método de adição de padrão com $n=3$.



O cálculo do limite de detecção para a técnica voltamétrica de redissolução anódica foi realizado de acordo com a Equação 1.⁵⁸

Equação 1: Equação para o cálculo do limite de detecção para a técnica voltamétrica de redissolução anódica.

$$LD = \frac{3.Sb}{b} \quad (1)$$

Onde LD é o limite de detecção, Sb é a estimativa do desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas de três voltamogramas de brancos e b é o valor do coeficiente angular da reta de calibração obtido através da curva analítica.

A inclinação da curva analítica, indicando a sensibilidade e o limite de detecção para os metais Pb^{2+} e Bi^{3+} estão listados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de sensibilidade e limite de detecção para os metais Pb^{2+} e Bi^{3+} .

Metais	Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	Limite de Detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Pb^{2+}	0,552	0,017
Bi^{3+}	1,041	0,012

5.6 Análise granulométrica

Ao considerar a fase sólida dos solos, sabe-se que seu conteúdo é variável de acordo com os diferentes tamanhos de partículas e suas proporções. A determinação do tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens de ocorrência, ou seja, sua análise textural, permite obter a função de distribuição de partículas do solo, chamada também de distribuição granulométrica.⁵⁹

Neste trabalho, a análise textural seguiu as normas do Manual de Métodos de Análises de Solos, utilizando o método da pipeta.⁶⁰ Esta técnica consiste basicamente do destorroamento e peneiramento das amostras de solos e, posteriormente, a sedimentação dos sólidos em meio líquido. O processo indicará a composição das amostras de solos que têm partículas tanto na fração grossa (areia e pedregulho) quanto na fração fina (silte e argila).

O primeiro procedimento foi o destorroamento do solo, onde as amostras foram expostas e secas ao ar por um período de 7 dias. A moagem do solo seco foi realizada com auxílio de um pistilo e almofariz para obtenção de uma amostra fina e homogênea.

Após a moagem, foram transferidos 10,0 g do solo a um erlenmeyer de 50,0 mL e adicionou-se no recipiente 20,0 mL de água destilada e 10,0 mL de NaOH 1 mol/L. O erlenmeyer foi transferido para uma mesa agitadora durante 6,0 horas para desagregar os diferentes grãos presentes na composição do solo.

Após o tempo de agitação, as soluções foram filtradas com o auxílio de um funil em provetas de 1.000 mL e peneiradas em peneira de abertura 0,053 mm. Ao término do procedimento, as soluções foram lavadas com água destilada, onde as frações de areia ficaram retidas na peneira.

A silte e a argila ficaram em solução nas provetas com água e foram armazenadas em um tanque para manter a mesma temperatura. Foram agitadas com um bastão por 30,0 segundos deixando em descanso por 2,0 minutos, para a agitação da próxima amostra. Após o tempo de sedimentação de todas as soluções, visto que a técnica é feita em triplicada para

cada amostra, começou o processo de pipetagem de 5,0 mL de solução a 5,0 cm de profundidade da pipeta. A pipetagem foi realizada com um intervalo de 2,0 minutos entre uma amostra e outra. Foi retirada uma alíquota e transferiu-a para um béquer seco e previamente pesado e as amostras ficaram em estufa por 24,0 horas, a 105,0°C. Ao término, os béqueres ficaram durante 6,0 horas, em dissecador, e após esse tempo foram pesados e suas massas foram anotadas.

A areia retida na peneira foi transferida para placas de Petri, já previamente secas e pesadas. As placas com areia foram colocadas em estufa a 105,0°C, por 24,0 horas, e após o término desse tempo foram resfriadas em dissecador, pesadas e suas massas foram anotadas.

Tendo por fim, a porcentagem de areia, silte e argila em cada amostra de solo, de cada ponto coletado nos três horizontes e nas três regiões de estudo.

5.7 Análise da emissão de radônio via detectores de estado sólido do tipo CR-39

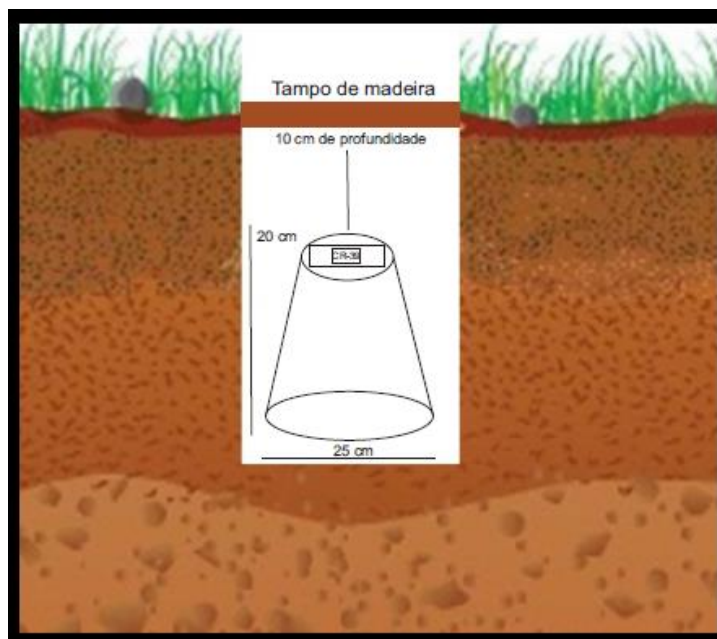
Quando o detector é exposto a uma partícula carregada, sofre uma deformação na sua estrutura molecular, devido excitações e ionizações de átomos e moléculas no interior do detector.

Para que seja possível visualizar em microscópio óptico comum, será necessária realização de um ataque químico, que aumenta radialmente o tamanho das partículas.

Com a contagem das partículas feita e é possível determinar a sua densidade média, indicando maior influência da emissão de ^{222}Rn .

Durante um período de 90 dias os detectores foram expostos nas regiões de coleta das amostras, tanto na região "U" quando na região "I", bem como na região fora do lineamento das falhas geológicas para possível comparação de valores de emissão de ^{222}Rn , como ilustra a Figura 14.

Figura 14: Representação da implantação do detector CR-39 exposto dentro do solo.



Após a retirada do material exposto, foi feito um tratamento químico com solução básica com 6,25 mol/L de solução de NaOH sob aquecimento ultra térmico a uma temperatura de 70,0°C, durante um período de 400 min, posteriormente, foi feita uma neutralização para cessar o ataque químico ao detector com solução saturada de NaHCO_3 finalizando com uma lavagem abundante de água destilada.

A contagem dos traços é feita perpendicularmente à superfície do detector, sendo possível observar círculos, elipses ou estruturas levemente alongadas, dependendo da energia das partículas α .

Utiliza-se microscópio óptico, tornando possível a observação da deformação do detector devido à exposição ao ^{222}Rn .

A contagem dos traços foi realizada junto ao grupo de pesquisa em Detectores de Traços Nucleares (DETRAN), no Laboratório de Microscopia do Departamento de Física, da FCT-UNESP, utilizando-se o microscópio óptico Carl ZEISS® (Figura 15), sob a lente objetiva em 50 x, com aumento ocular de 10 x, acoplado a um computador com uma câmera digitalizadora AxioCam MRC5 e software Axio Vision.

Figura 15: Sistema de microscopia utilizado para a contagem de traços nos detectores CR-39.



Após finalização da contagem dos traços nos detectores CR-39, fez-se o cálculo da densidade média de traços de acordo com a Equação 2.

Equação 2: Equação para o cálculo da contagem dos traços nos detectores CR-39.

$$\rho = \frac{Nt}{Nc \times Ad} \quad [10^4 \text{ cm}^{-2}] \quad (2)$$

onde, ρ = Densidade de traços; Nt = Número de traços contados; Nc = Número total de campos contados em cada detector; Ad = Área de cada campo.

O erro foi calculado considerando uma distribuição de Poisson, de acordo com a Equação 3.

Equação 3: Equação para o cálculo do erro da contagem de traços dos detectores de acordo com a distribuição de Poisson.

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{Nt}} \cdot 100 \quad (3)$$

5.8 Tratamento Estatístico dos Dados

Para o tratamento dos dados obtidos com análise de Pb^{2+} e Bi^{3+} em diferentes pontos de coletas do solo, empregou-se o software IBM SPSS 22. Inicialmente, foi realizado tratamento estatístico com o objetivo de verificar a concentração de ambos os metais. Com o

intuito de correlacionar os metais analisados obteve-se a estatística univariada: média e desvio padrão.

O estudo em questão possui fatores (externos), que introduzem variabilidade nos dados coletados que temos interesse em controlar, no caso as diferentes profundidades e pontos, além de possíveis falhas geológicas nos relevos onde foram efetuadas as coletas. Desse modo também foi realizada análise de variância (ANOVA) com blocos aleatorizados. Os blocos constituem o fator externo cuja variabilidade induzida vai ser possível controlar do ponto de vista estatístico.

O modelo para este planejamento é uma extensão do modelo de ANOVA simples e também um caso particular de ANOVA fatorial dupla. Neste caso não existe interação entre os fatores. Apenas dispomos de uma observação por célula.

São exigidos os seguintes pressupostos:

- O modelo é válido;
- Os erros são aleatórios e independentes entre si, com distribuição normal;
- O fator em estudo e o fator bloco não têm interação.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Análise voltamétrica

6.1.1 Quantificação de chumbo e bismuto nos pontos da região “U”

A Tabela 9 apresenta as concentrações com os valores de desvio padrão de Pb^{2+} e Bi^{3+} obtidas nos seis pontos de coletas de solos.

Tabela 9: Concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “U” com desvio padrão nos diferentes perfis de solo dos pontos de coleta.

Pontos	Profundidades (cm)	$[\text{Pb}^{2+}]^{11}$ (mg Kg ⁻¹)	$[\text{Bi}^{3+}]$ (mg Kg ⁻¹)
PU ₁	15	338,00 ±0,5	0,0119 ±0,002
	30	556,12 ±1,4	0,0358 ±0,009
	60	683,76 ±1,9	0,0727 ±0,005
PU ₂	15	369,23 ±0,5	0,0176 ±0,006
	30	610,82 ±0,6	0,0269 ±0,007
	60	843,30 ±0,3	0,1048 ±0,006
PU ₃	15	355,50 ±0,9	0,0195 ±0,009
	30	508,26 ±2,0	0,0303 ±0,012
	60	790,88 ±0,6	0,0639 ±0,017
PU ₄	15	271,22 ±0,4	0,0108 ±0,006
	30	300,85 ±0,8	0,0286 ±0,009
	60	453,56 ±0,3	0,0449 ±0,007
PU ₅	15	373,78 ±0,2	0,0165 ±0,016
	30	407,97 ±0,4	0,0247 ±0,008
	60	449,00 ±0,5	0,0601 ±0,005
PU ₆	15	647,29 ±1,0	0,0589 ±0,004
	30	613,10 ±2,0	0,0745 ±0,013
	60	727,06 ±1,3	0,1291 ±0,008

A variação nas concentrações de Pb^{2+} está no intervalo de 271,22 a 843,30 mg Kg⁻¹ e o desvio padrão máximo foi de 2,0. Tais resultados excedem os valores de referência de qualidade, segundo a CETESB ⁵⁸, quanto à prevenção encaixando-se nos valores de

intervenção, que para áreas residenciais é de 240,0 mg Kg⁻¹ para Pb²⁺, indicando um excedente que varia a 351% de concentração nas amostras de solo.

Já a variação da concentração de Bi³⁺ foi entre 1,08 x 10⁻² a 1,29 x 10⁻¹ mg Kg⁻¹ tendo desvio padrão máximo de 0,017. A CETESB ⁵⁸ não possui valores de referência para intervenção para este metal, visto que possui baixo potencial tóxico.

Ao analisar os valores das concentrações de Pb²⁺ e Bi³⁺ apresentados na Tabela 9 nota-se que concentração de ambos possuem uma mesma tendência no comportamento, quando comparados para todos os pontos da região “U” nos horizontes, pois a concentração dos metais aumenta de acordo com o aumento da profundidade a qual as amostras foram coletadas.

O Pb²⁺ total encontrado apresentou uma maior concentração em relação ao Bi³⁺ total, que pode ser justificado de acordo com a linha de decaimento do ²³⁸U, sendo o Pb²⁺ o elemento mais estável. O Bi³⁺ é instável e possuindo tempos de meia-vida entre 19,9 minutos e 5 dias.

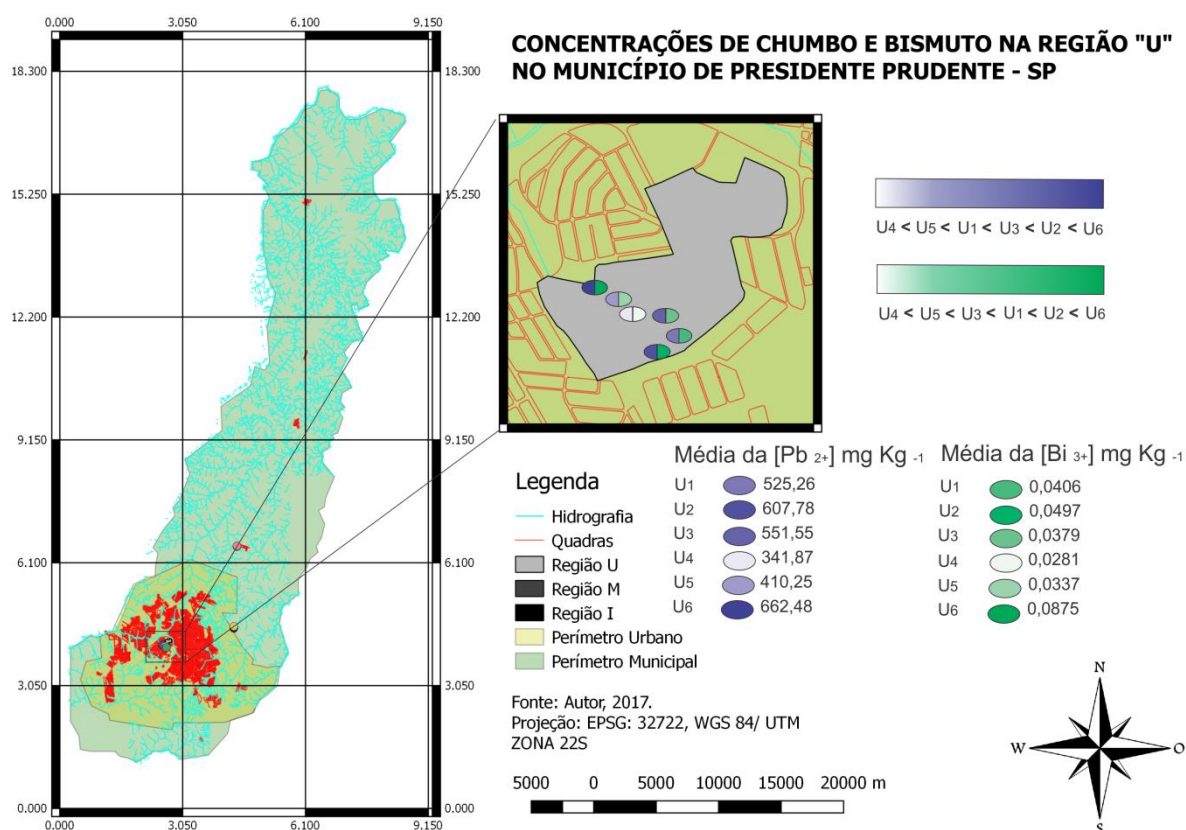
Fez-se uma média das concentrações de cada metal em ponto de coleta, para analisar se nos ponto que tem a maior concentração de Pb²⁺ também se tem uma maior concentração de bismuto, os dados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Média das concentrações dos metais por ponto de coleta na região "U".

Pontos	[Pb²⁺]¹¹ (mg Kg⁻¹)	[Bi³⁺] (mg Kg⁻¹)
PU₁	525,96	0,0406
PU₂	607,78	0,0497
PU₃	551,55	0,0379
PU₄	341,87	0,0281
PU₅	410,25	0,0337
PU₆	662,48	0,0875

Para uma representação mais elucidativa na Figura 16, destacam-se os pontos de coletas da região “U”, de acordo com os níveis de concentração dos metais Pb²⁺ e Bi³⁺. A escala de cores representa o tom mais escuro para o ponto de coleta que apresenta maior concentração do metal e o tom mais claro para o ponto com a menor concentração encontrada.

Figura 16: Mapa ilustrativo da região “U” conforme as variações das concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

O esboço do mapa apresenta a média de cada ponto da região “U” conforme o teor da concentração de Pb^{2+} e Bi^{3+} totais.

Uma justificativa é o fato de que o Pb^{2+} é um elemento muito mais estável que o Bi^{3+} . A instabilidade do elemento Bi^{3+} faz o mesmo não seguir o padrão do elemento Pb^{2+} , quanto ao teor de concentração em cada ponto.

O ponto com maior concentração de Pb^{2+} (PU_6) também é o de maior concentração de bismuto, essa correlação ocorre em outros três pontos (PU_2 , PU_4 e PU_5). Apenas se diferem nos pontos PU_1 e PU_3 , enquanto para Pb^{2+} o PU_1 é o segundo menos concentrado para Bi^{3+} é o terceiro e o inverso ocorre no ponto PU_3 , para Bi^{3+} é o segundo menos concentrado e para Pb^{2+} é o terceiro.

6.1.2 Quantificação de chumbo e bismuto nos pontos da região “I”

Observou-se uma variação nas concentrações de Pb^{2+} no intervalo de 509,50 a 886,20 mg Kg⁻¹ e o desvio padrão máximo foi de 1,3, a partir da análise quantitativa das amostras de solo coletadas na região “I” (pontos de “I₁” a “I₆”). O referido local, se trata de

uma área rural situada próxima à uma zona agrícola. O valor de intervenção para Pb^{2+} pela CETESB⁵⁸ é de $150,0 \text{ mg Kg}^{-1}$, sendo o encontrado no mínimo 340% maior que o permitido.

A variação da concentração de Bi^{3+} manteve-se entre $1,33 \times 10^{-2}$ a $1,89 \times 10^{-1} \text{ mg Kg}^{-1}$ tendo desvio padrão máximo de 0,065, como indicados na Tabela 11.

Tabela 11: Concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “I” com desvio padrão nos diferentes perfis de solo dos pontos de coleta.

Pontos	Profundidades (cm)	[Pb^{2+}] (mg Kg^{-1})	[Bi^{3+}] (mg Kg^{-1})
PI₁	15	514,09 ±1,3	0,0133 ±0,025
	30	646,30 ±0,9	0,0438 ±0,019
	60	799,05 ±0,5	0,0728 ±0,002
PI₂	15	509,51 ±1,1	0,0135 ±0,035
	30	521,87 ±1,6	0,0181 ±0,006
	60	672,03 ±0,6	0,0362 ±0,041
PI₃	15	601,85 ±0,3	0,0321 ±0,005
	30	738,04 ±1,2	0,0525 ±0,009
	60	877,53 ±0,7	0,1267 ±0,016
PI₄	15	609,74 ±0,9	0,0242 ±0,007
	30	725,89 ±0,5	0,0485 ±0,014
	60	801,06 ±0,8	0,0926 ±0,065
PI₅	15	610,88 ±1,2	0,0143 ±0,014
	30	683,42 ±0,6	0,0405 ±0,033
	60	800,21 ±0,4	0,0682 ±0,042
PI₆	15	607,64 ±1,3	0,0370 ±0,009
	30	739,05 ±1,1	0,1291 ±0,015
	60	886,21 ±0,9	0,1892 ±0,008

Ainda nessa região é possível observar que, as concentrações dos metais tendem a seguir um incremento de acordo com o aumento da profundidade do perfil do solo, semelhante ao ocorrido na região "U".

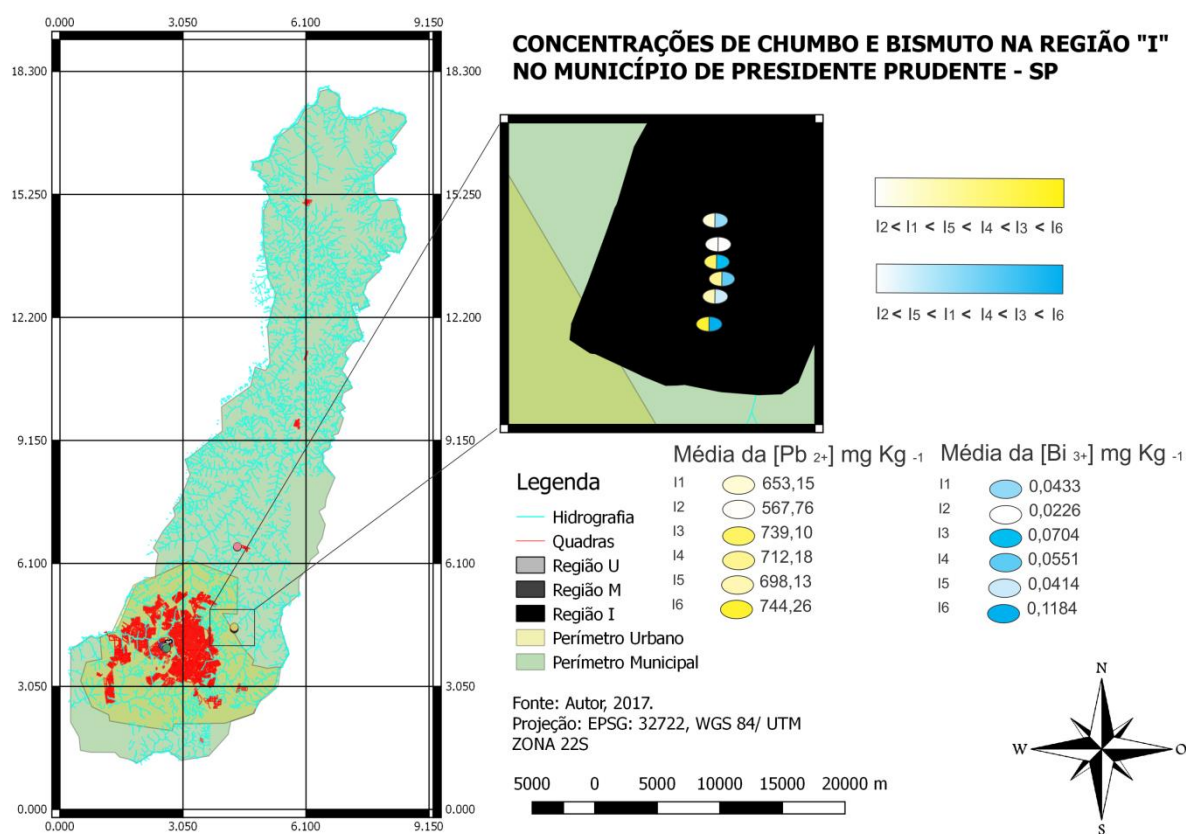
A Tabela 12 apresenta os valores das médias das concentrações dos metais em todos os pontos de coleta da região “I”.

Tabela 12: Média das concentrações dos metais por ponto de coleta na região "I".

Pontos	[Pb²⁺] (mg Kg⁻¹)	[Bi³⁺] (mg Kg⁻¹)
PI₁	653,15	0,0433
PI₂	567,76	0,0226
PI₃	739,10	0,0704
PI₄	712,18	0,0551
PI₅	698,13	0,0414
PI₆	744,26	0,1184

A Figura 17 representa o mapa da região “I”, indicando as médias de concentrações encontradas de cada metal em todos os pontos de coleta. No mapa as escalas de cores estão destacadas do tom mais escuro maior concentração de metais e o tom mais claro menor concentração.

Figura 17: Mapa ilustrativo da região “I” conforme as variações das concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

Comparando as médias das concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} nos locais de coleta, é possível verificar, que os metais possuem correlação quando comparados na maioria dos pontos.

O ponto de maior concentração (PI_6) e o de menor concentração (PI_2) para ambos é o mesmo. Os pontos PI_3 e PI_4 também são equivalentes para os dois metais.

Os metais distinguem-se apenas nos pontos PI_1 e PI_5 onde invertem a sequência. Enquanto para Pb^{2+} o PI_1 é o segundo menos concentrado para Bi^{3+} esse ponto é o quarto menos concentrado, e o inverso ocorre no ponto PI_5 , enquanto para Bi^{3+} é o segundo menos concentrado para Pb^{2+} é o quarto de menor concentração.

O ponto PI_6 pode apresentar maiores valores dos metais, pois, é uma área localizada próxima a um córrego, conseqüentemente mais úmida, favorecendo que o metal fique mais incrustado, uma vez que a emissão de ^{222}Rn é prejudicada. Diferente do ponto PI_2 cuja área é seca, distante do córrego e apresentando baixa umidade.

6.1.3 Quantificação de chumbo e bismuto nos pontos da região “M”

A região “M”, localizada no distrito de Montalvão, caracterizada pela ausência de falhas geológicas, apresentou uma concentração muito inferior para os metais analisados quando comparados com os valores de concentração obtidos nas regiões “U” e “I”. Tem-se para Pb^{2+} , uma maior concentração que chega a $15,95 \text{ mg Kg}^{-1}$ com um desvio padrão máximo de 1,7 e para Bi^{3+} a concentração variou de $3,2 \times 10^{-3}$ a $9,7 \times 10^{-2}$ em mg Kg^{-1} com desvio máximo de padrão de 0,013, conforme dados da Tabela 13.

Tabela 13: Concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “M” com desvio padrão nos diferentes perfis de solo dos pontos de coleta.

Pontos	Profundidades (cm)	$[\text{Pb}^{2+}]^{11}$ (mg Kg ⁻¹)	$[\text{Bi}^{3+}]$ (mg Kg ⁻¹)
PM ₁	15	6,83 ±1,5	0,0032 ±0,001
	30	9,11 ±0,7	0,0016 ±0,008
	60	13,67 ±1,7	0,0892 ±0,006
PM ₂	15	11,39 ±0,5	0,0045 ±0,007
	30	13,67 ±1,1	0,0021 ±0,013
	60	15,95 ±0,9	0,0976 ±0,006

É possível confirmar a relação de falhas geológicas com as altas concentrações encontradas dos metais nas regiões de estudo, “U” e “I”, pois na região “M”, local onde não há falhas as concentrações se encontram muito menores para ambos os metais.

A Tabela 14 apresenta os dados referentes às médias das concentrações dos dois metais nos pontos de coleta da região “M”.

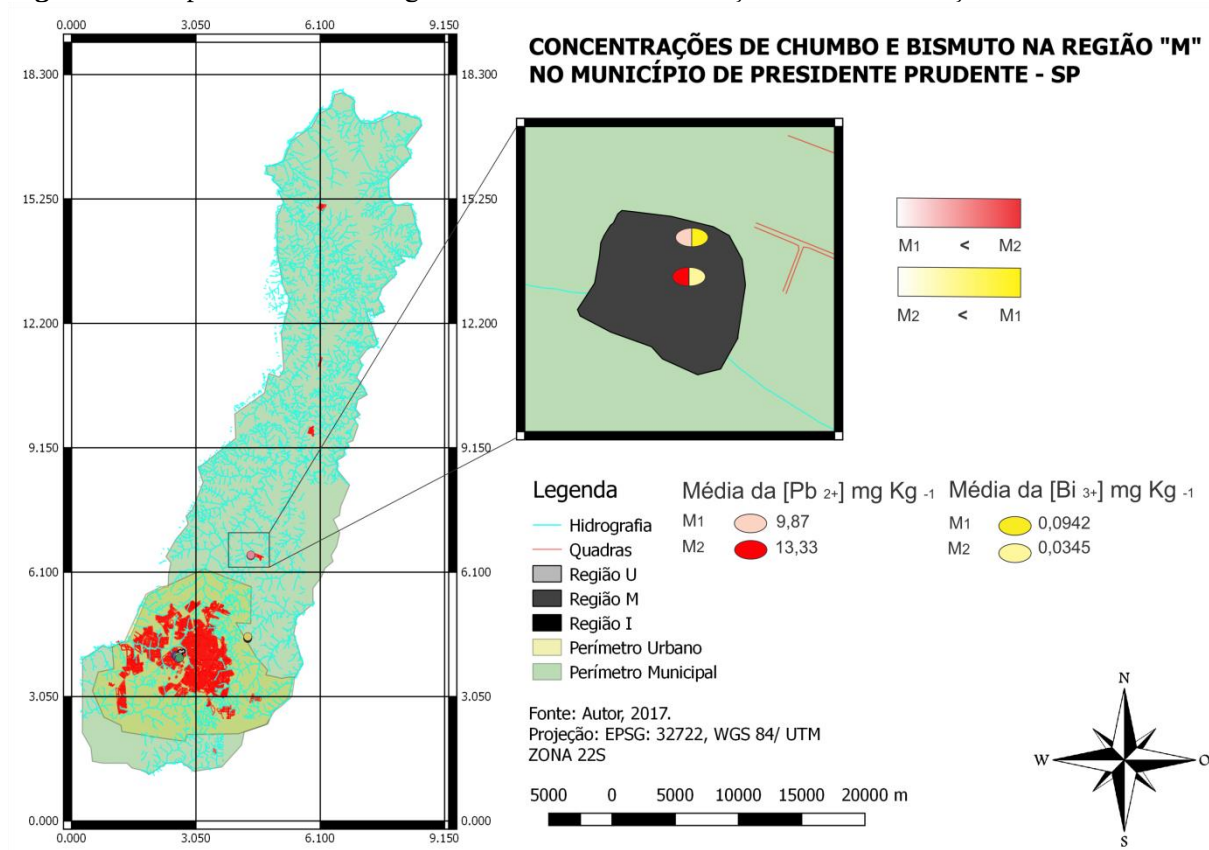
Tabela 14: Média das concentrações dos metais por ponto de coleta na região “M”.

Pontos	$[\text{Pb}^{2+}]^{11}$ (mg Kg ⁻¹)	$[\text{Bi}^{3+}]$ (mg Kg ⁻¹)
PM ₁	9,87	0,0942
PM ₂	13,33	0,0345

As médias das concentrações dos metais são inversas, enquanto para Pb^{2+} o ponto PM_1 é o com menor concentração para Bi^{3+} é o de maior concentração e vice-versa no ponto PM_2 , uma justificativa se dá ao fato dos tempos de meia-vida serem bem diferentes enquanto o Pb^{2+} é estável o Bi^{3+} é considerado instável podendo variar a concentração nesses pontos de coleta em relação ao outro metal.

A Figura 18 representa a média das concentrações dos metais Pb^{2+} e Bi^{3+} representado no mapa da região de coleta.

Figura 18: Mapa ilustrativo da região “M” conforme as variações das concentrações de Pb^{2+} e Bi^{3+} .



Fonte: Autoria própria.

Outro aspecto importante está no fato de que, enquanto nas outras regiões a concentração dos metais aumentava conforme o aumento da profundidade dos horizontes, na região “M” isso ocorre apenas para o Pb^{2+} , o Bi^{3+} não apresenta o mesmo comportamento. Indicando, provavelmente, que nessa área não exista uma fonte natural para o incremento desses metais.

6.2 Estudo da relação da concentração de Pb^{2+} e Bi^{3+} em granulometria de solo das três regiões de estudo

Os dados da análise textural revelaram que, os solos das três regiões, em sua maioria são caracterizados por altas frações de areia, classificando-os em classes texturais Areia Franca e Franco Arenosa, onde apenas o ponto “PM₂” da região “M” foi diferenciado na análise textural, possuindo porcentagens de argila relativamente altas e classificando assim o solo como Franco Argilo Arenoso.

Solos com elevado teor de areia, geralmente possuem baixa capacidade de retenção de água devido sua alta drenagem. Contrapondo-se ao fato de possuírem boa aeração e propriedade de rápida decomposição de matéria orgânica, com alto potencial de lixiviação de poluentes.⁶²

Com as análises granulométricas realizadas nas amostras de solos coletados da região “U”, observou-se que as porcentagens de fração de argila variaram entre 1,8 e 38,6%. Os solos que possuem teor de argila acima de 35,0% apresentam maior força de coesão entre as partículas, facilitando a aderência do solo aos implementos⁶³, características possíveis de serem notadas nos horizontes de 60,0 cm.

A argila é o parâmetro granulométrico mais importante presente nos solos tropicais, pois se trata de uma maior fração encontrada em comparação as outras, devido sua área superficial específica apresentando grande capacidade de troca de cátions (CTC). Esse fenômeno de adsorção ocorre se houver excesso de carga negativa na superfície do grão, atraindo os cátions da fase líquida do solo, bem como de outros grãos.

A Tabela 15 trás os valores correspondentes de argila em cada ponto da região “U” separados por profundidades em $g\ Kg^{-1}$.

Tabela 15: Concentração dos metais Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “U” em $mg\ Kg^{-1}$ e concentração de argila nos diferentes perfis de solo.

Pontos	Profundidades (cm)	$[Pb^{2+}]^{11}$ ($mg\ Kg^{-1}$)	$[Bi^{3+}]$ ($mg\ Kg^{-1}$)	Argila¹¹ ($g\ Kg^{-1}$)
PU₁	15	338,00	0,0019	17,00
	30	556,12	0,0258	82,89
	60	683,76	0,0927	193,34
PU₂	15	369,23	0,0176	77,00
	30	610,82	0,0269	84,01
	60	843,30	0,1048	103,45
PU₃	15	355,50	0,0195	93,33
	30	508,26	0,0303	102,62
	60	790,88	0,0639	125,00
PU₄	15	271,22	0,0108	126,40
	30	300,85	0,0286	137,00
	60	453,56	0,0449	146,00
PU₅	15	373,78	0,0065	64,00
	30	407,97	0,0147	66,00
	60	449,00	0,0801	102,28
PU₆	15	647,29	0,0589	82,00
	30	613,10	0,0745	93,58
	60	727,06	0,1291	142,00

Conforme dados da Tabela 15, é possível notar que, a concentração dos metais aumenta conforme aumenta a profundidade bem como aumenta a porcentagem de argila, confirmando assim a propriedade da argila de troca de cátions.

Após a análise textural das amostras de solo da região “I”, foi possível constatar que a grande maioria é de caráter areia franca, devido à grande porcentagem de areia encontrada em todos os horizontes.

A porcentagem de argila nessa região, também aumenta de acordo com o aumento da profundidade, como mostra a Tabela 16, indicando as concentrações dos dois metais e a concentração de argila nos três horizontes de estudo.

Tabela 16: Concentração dos metais Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “I” em $mg\ Kg^{-1}$ e concentração de argila nos diferentes perfis de solo.

Pontos	Profundidades (cm)	$[Pb^{2+}]$ ($mg\ Kg^{-1}$)	$[Bi^{3+}]$ ($mg\ Kg^{-1}$)	Argila ($g\ Kg^{-1}$)
PI₁	15	514,09	0,0133	2,04
	30	546,30	0,0438	27,11
	60	799,05	0,0728	50,14
PI₂	15	509,51	0,0085	61,11
	30	521,87	0,0231	76,14
	60	672,03	0,0362	111,08
PI₃	15	601,85	0,0370	37,01
	30	738,04	0,1291	58,04
	60	877,53	0,1892	128,03
PI₄	15	609,74	0,0143	93,08
	30	725,89	0,0405	113,04
	60	801,06	0,0682	202,07
PI₅	15	610,88	0,0242	5,06
	30	683,42	0,0485	54,15
	60	800,21	0,0926	91,09
PI₆	15	607,64	0,0321	41,03
	30	739,05	0,0525	69,30
	60	886,21	0,1267	90,31

A partir dos dados da concentração dos metais comparados com as frações de argila, nessa região obtendo uma porcentagem de argila variando de 0,5% a 41,3%, sendo possível relacionar a CTC, favorecendo assim a troca de cátions conforme aumenta a profundidade, uma vez que uma maior concentração de argila favorece a maior concentração de metais.

A análise textural também foi realizada com as duas amostras de solo da região sem falhamento geológico.

Conforme mostrado na Tabela 17, mesmo nos pontos na região “M” onde a presença de argila é marcante, a concentração dos metais chumbo e bismuto são baixos.

Tabela 17: Concentração dos metais Pb^{2+} e Bi^{3+} na região “M” em $mg\ Kg^{-1}$ e concentração de argila nos diferentes perfis de solo.

Pontos	Profundidades (cm)	$[Pb^{2+}]^{11}$ ($mg\ Kg^{-1}$)	$[Bi^{3+}]$ ($mg\ Kg^{-1}$)	Argila ¹¹ ($g\ Kg^{-1}$)
PM₁	15	6,83	0,0032	141,00
	30	9,11	0,0016	168,00
	60	13,67	0,0892	188,66
PM₂	15	11,39	0,0045	120,01
	30	13,67	0,0021	244,00
	60	15,95	0,0976	386,00

A argila nessa região de coleta variou em uma porcentagem de 13% a 57,4%, ficando evidente sua presença nas amostras de solo.

Comparando todos os pontos de coleta, de todas as regiões com os teores de argila encontrados são caracterizados como sendo possível uma excelente troca catiônica, ou seja, a região “M” justifica a baixa presença dos metais pela ausência de falhas geológicas, pois tem a mesma capacidade de adsorção que as outras regiões de estudo.

6.3 Contagem de traços dos detectores CR-39

A realização das contagens dos traços foi feita por meio de microscópio óptico com aumento de 500 vezes, de forma manual. A área do campo foi de $6,75 \times 10^4 \mu m^2$.

Todos os detectores passaram pelo mesmo tempo de exposição e tratamento químico.

A densidade (ρ) e o erro de Poisson (σ) estão listados na Tabela 18, dados referentes aos detectores expostos na região de análise.

Tabela 18: Densidade dos traços dos detectores CR-39 expostos nas regiões de estudo.

Região	Detector	Densidade (10^4 traços cm^{-2})	Número de traços
“I”	I _A	3,91 $\pm$ 0,99%	15846
	I _B	3,82 $\pm$ 1,53%	15474
	I _C	3,23 $\pm$ 1,15%	13092

A proximidade de exposição dos pontos na região “I” justifica a pouca variação em relação à emissão de radônio identificada pela densidade dos traços.

O fato dos detectores da região “I” terem valores maiores nas densidades de traços contados é concomitante ao fato de uma maior concentração encontrada dos metais chumbo e bismuto totais nessa região, correlacionando a emissão de ^{222}Rn também ser superior ao local da região “U” obtido pelo grupo DETRANES com dados disponibilizados por Tello, A. C. S.

Uma suposição ao fato da região “I” ter maior emissão de ^{222}Rn e consequentemente maior concentração dos metais é devido a intersecção das falhas geológicas, onde o ponto de coleta está exatamente onde duas falhas se cruzam, diferente da região de estudo “U”, pois as falhas são paralelas e os pontos de coletas não foram sobre as mesmas.

Os detectores I_A e I_B , foram expostos em regiões úmidas, a retenção de ^{222}Rn é maior nessas regiões justificando o maiores valores de densidade de traços nesses detectores quando comparados aos demais.

Foram feitos histogramas representando os três detectores expostos.

Gráfico 3: Histograma referente ao detector I_A .

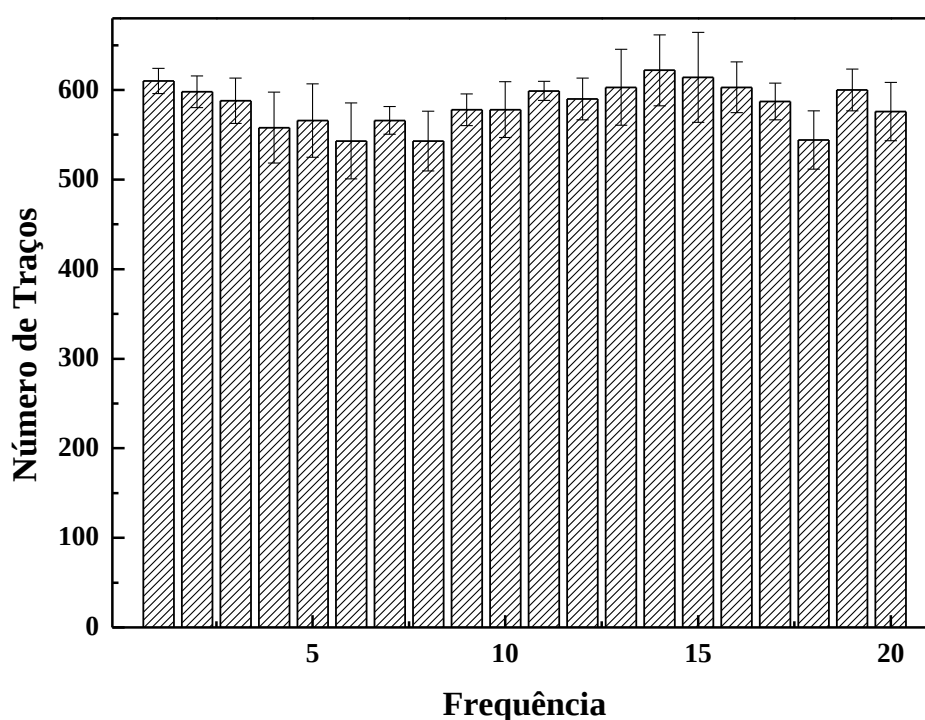


Gráfico 4: Histograma referente ao detector I_B .

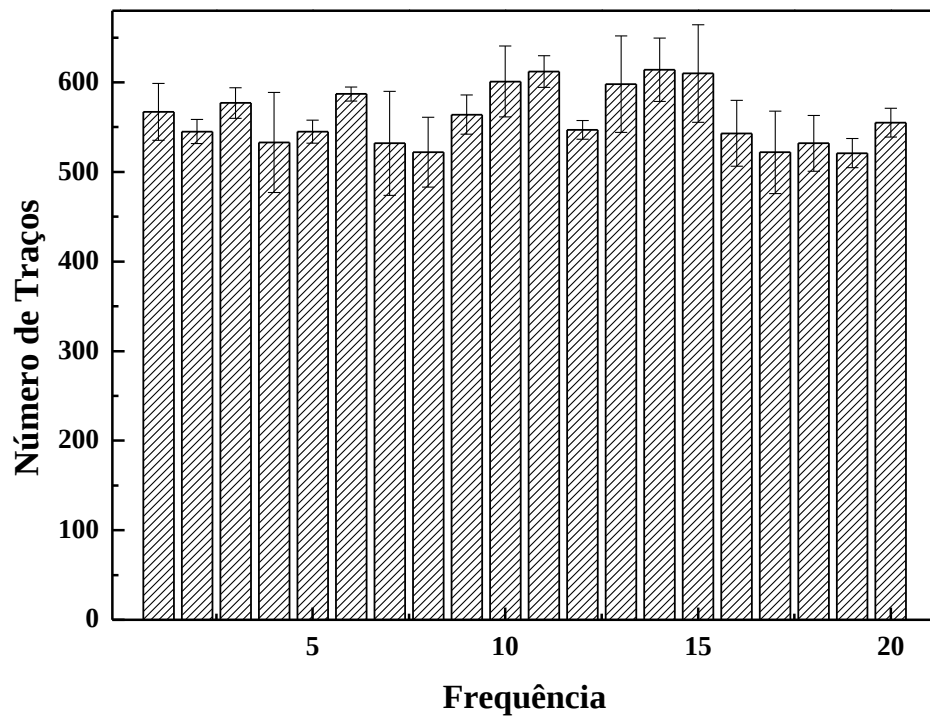
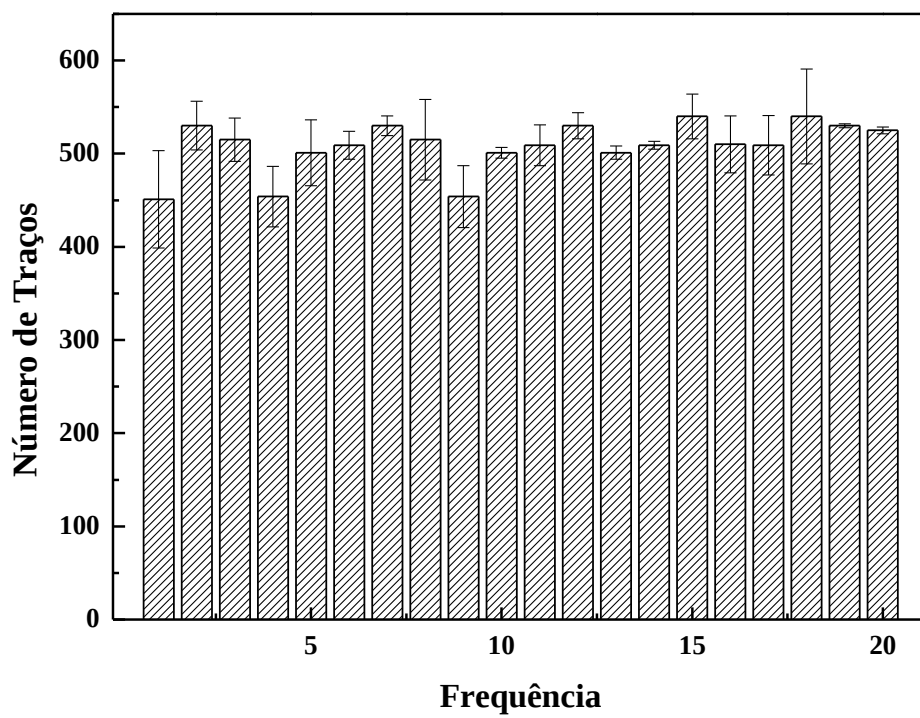


Gráfico 5: Histograma referente ao detector I_C .



A partir dos histogramas é possível notar que o detector I_A inicia a distribuição de números de traços contados por campo em valores mais altos, indicando uma maior densidade de traços, podendo estar ligado ao fato do ponto ser o mais próximo do córrego presente na área dos três, resultando em uma maior emissão de ²²²Rn.

O valor médio dos traços por campo contados dos detectores foi de 588,4 para o detector I_A, 562,7 para o detector I_B e 508,3 para o detector I_C. Todos os detectores tiveram um total de 600 campos contados.

Na contagem dos traços foram considerados os traços circulares, os traços em formato de elipse e alongados, conforme a imagem captada por uma câmera de vídeo acoplada ao microscópio óptico na Figura 19. Essas variações de traços ocorrem de acordo com a maneira em que a radiação α entra em contato com o detector, quanto mais perpendiculares são os contatos, mais circulares são os traços.

Figura 19: Imagens de traços das partículas no detector CR-39 em aumento microscópico de 500 x indicando formatos dos traços (1) traço circular, (2) formato de elipse e (3) traço alongado.



6.4 Tratamento Estatístico dos Dados

Com os resultados das análises químicas, provenientes das coletas realizadas em três localidades diferentes, foram construídos bancos de dados. Dois referentes aos pontos coletados nas regiões com falhas geológicas, “U” e “I” e o terceiro referente aos pontos coletados na região “M” tendo como objetivo comparar a distribuição dos metais, nas diferentes profundidades, no solo dessas três localidades.

A Tabela 19, trás os valores de mínimo e de máximo para os dois metais nas diferentes profundidades de solo das três regiões de estudo.

Tabela 19: Valores mínimos e máximos nos três horizontes de todos os pontos nas três regiões de coleta para o metal Pb^{2+} e Bi^{3+} .

Região	Profundidade (cm)	Pb^{2+}		Bi^{3+}	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
“U”	15	271,22	647,29	0,00197	0,05896
	30	300,85	613,10	0,01473	0,07447
	60	449,00	843,30	0,04498	0,12907
“I”	15	101,80	114,00	0,00854	0,03707
	30	221,80	283,40	0,02315	0,12901
	60	272,00	301,00	0,03625	0,18927
“M”	15	6,830	11,390	0,00320	0,0045
	30	9,110	13,670	0,00160	0,0021
	60	13,670	15,950	0,08900	0,0970

Verificam-se pelos valores de mínimo e máximo que as variabilidades dos dois metais foram maiores nas amostras retiradas do solo, nos diferentes pontos, das localidades de regiões com falhas geológicas do que quando comparadas as amostras da localidade sem falhamento, no Distrito de Montalvão.

Ao realizar a ANOVA, para as amostras verifica-se o p-valor representado na Tabela 20.

Tabela 20: ANOVA nas três regiões de coleta para os metais Pb^{2+} e Bi^{3+} .

Região	Pb^{2+}	Bi^{3+}
	p-valor	p-valor
“U”	0,001	0,021
“I”	0,002	0,012
“M”	0,014	0,268

É possível concluir que ao nível de 5% de significância, existem diferenças significativas na quantidade dos metais coletados nas regiões “U” e “I” segundo as diferentes profundidades.

Já para a região “M” ao nível de 5% de significância, existem diferenças grandes na quantidade de Bi^{3+} segundo as diferentes profundidades, porém, isso não é verdadeiro para o Pb^{2+} , onde p-valor calculado $>0,05$, assumindo então que, não existe diferença quando o metal é relacionado às diferentes profundidades.

7. CONCLUSÃO

Partindo do esboço realizado por Godoy, com as indicações das falhas geológicas, foi possível identificar e escolher as melhores áreas de estudo para realização das coletas de amostras de solos.

Os valores da concentração de Pb^{2+} e Bi^{3+} aumentaram de acordo com o aumento da profundidade dos horizontes e tal comportamento pode ser explicado pelo fato da fonte de Pb^{2+} ser decorrente da emanção de radônio, que tem como elemento mais estável na série, o próprio Pb^{2+} e sendo antecedido pelo Bi^{3+} . Esses resultados sugerem o indicativo da existência de falhas geológicas.

Comparando os valores encontrados de Pb^{2+} e de Bi^{3+} temos resultados positivos e satisfatórios, uma vez que a $[Bi]$ é menor que a $[Pb]$.

Já na região “M”, uma área que não tem supostas falhas, as amostras de solo mostraram estar livre da presença de ambos os metais. As análises também não demonstraram o mesmo comportamento de aumento de concentração dos metais, de acordo com o aumento de profundidade (15,0 cm, 30,0 cm e 60,0 cm) das coletas de solo. Isso só ocorreu para o Pb^{2+} , o que pode ser justificado que devido à diferença de tempos de meia-vida de ambos e também a ausência de falhas geológicas.

Apesar da grande variabilidade dos dados coletados nas regiões, os dados estatísticos sugerem uma elevada afinidade entre a concentração total do metal com as diferentes profundidades. O mesmo acontece com as correlações da localidade sem falha, quando o elemento em questão é Bi^{3+} , que tem correlação com a profundidade. Quando tratado o elemento Pb^{2+} , não é detectado correlação entre o elemento e as diferentes profundidades, o que torna possível a ligação direta de ambos os metais com a linha de decaimento do urânio.

Os detectores de traços CR-39 constataram uma maior emanção de gás radônio na região de coleta “I”, a qual está situada em um cruzamento de falhas geológicas.

Conforme os dados obtidos, percebe-se nitidamente que as regiões de falhamentos geológicos são locais onde há maior emanção do gás radônio, o qual sofre decaimento para os filhos de radônio, passando por bismuto-210 e bismuto-214, principais analitos deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ CURIE, M. **Pierre Curie: With Autobiographical Notes by Marie Curie.** New York: Minoela, 1963. ISBN 978-0-486-20199-3.
- ² KOLINGER, G. D. **Fusão completa e incompleta de núcleos fracamente ligados.** 2015. 73 Dissertação de Mestrado Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.
- ³ UNSCEAR. **Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. REPORT TO THE GENERAL ASSEMBLY, W. S. A.** New York: United Nations Sales Publication. II 2000.
- ⁴ COSTA, L. J. P. **Estudo da exalação de Radônio em placas e tijolos de fosfogesso de diferentes procedências.** 2011. 65 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ⁵ AZEVEDO, L. R. P. D. et al. Correlation between radon gas emanation and porosity in ornamental stones. **Revista de Geologia**, Brazil, v. 27, n. 1, p. 77-93, 2014.
- ⁶ SAKODA, A.; ISHIMORI, Y.; YAMAOKA, K. A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, n. 10, p. 1422-1435, 2011.
- ⁷ ANJOS, R. M. et al. Radioecology teaching evaluation of the background radiation levels from areas with high concentrations of radionuclides in soil. **European Journal of Physics**, v. 25, p. 133-144, 2004.
- ⁸ LIMA, R. A. **Avaliação da Dose na População da Região Urano-Fosfática do Nordeste que Utiliza os Recursos Hídricos da Região.** 1996. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, USP, São Paulo.
- ⁹ CUVIER, A. et al. Uranium decay daughters from isolated mines: Accumulation and sources. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 149, p. 110-120, 2015.
- ¹⁰ LABRECQUE, J. J. et al. A simple and rapid method to locate fault traces by measurements of Bi-214 in soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 261, n. 2, p. 343-347, 2004. ISSN 0236-5731.
- ¹¹ SILVA-JÚNIOR, M. R. M. **Determinação de Chumbo em Regiões de Falhas Geológicas com Emissão de Radônios e Filhos de Radônio no Município de Presidente Prudente por Análise Voltamétrica de Pulso Diferencial por Redissolução Anódica.** 2015. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto.
- ¹² COSTA, H. S. **Catástrofes humanas decorrentes do uso da energia nuclear.** Revista Jurídica Consulex. Brasília: 34-39 p. 2011.
- ¹³ BRITO, A. S. **Medição de concentrações de Radônio em ambientes da região metropolitana de Salvador, BA.** 2013. 159, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

- ¹⁴ MAGALHÃES, M. H. et al. Radon-222 in Brazil: an outline of indoor and outdoor measurements. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 67, p. 131-143, 2003.
- ¹⁵ MEASUREMENTS.; **Natural background radiation in the United States 1975**.
- ¹⁶ MADUA, F. M. **Determinação de Fatores de Conversão de Dose para Radiação Gama externa em residências**. 2000. 64, IPEM, São Paulo.
- ¹⁷ KUMAR, R. et al. Radon emanation rate from sand samples from the newly discovered high background radiation area at Erasma beach placer deposit of Orissa, India. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 508-511, 2008.
- ¹⁸ ANDRELLO, A. C. **Aplicabilidade do ¹³⁷Cs para medir erosão do solo: modelos teóricos e empíricos**. 2004. 171, UEL, Londrina/PR.
- ¹⁹ SANTOS-JÚNIOR, J. A. **Avaliação Radiométrica do U-238, Th-232 e K-40 em uma área anômala do agreste de Pernambuco**. 2009. Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE.
- ²⁰ KANNAN, V. et al. Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in soil and beach sand samples of Kalpakkam (India) using hyper pure germanium (HPGe) gamma ray spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 57, n. 1, p. 109-119, 2002.
- ²¹ KARUNAKARA, N. et al. Assessment of ambient gamma dose rate around a prospective uranium mining area of South India - A comparative study of dose by direct methods and soil radioactivity measurements. **Results in Physics**, v. 4, p. 20-27, 2014.
- ²² AMARAL, R. D. S. et al. Intake of uranium and radium-226 due to food crops consumption in the phosphate region of Pernambuco-Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 82, p. 383-393, 2005.
- ²³ ICRP, I. C. R. P.-. **Protection Against 222-Rn at Home and at work**. ICRP. 65 1993.
- ²⁴ CARIDI, F. et al. Radon radioactivity in groundwater from the Calabria region, south of Italy. **Journal of Instrumentation**, v. 11, 2016.
- ²⁵ EPA, E. P. A.-. **EPA - Assessment of Radon in Homes**. AGENCY EPA. Washington, 2003
- ²⁶ MEITNER, L.; STRASSMANN, F.; HAHN, O. Künstliche Umwandlungsprozesse bei Bestrahlung des Thoriums mit Neutronen; Auftreten isomerer Reihen durch Abspaltung von α -Strahlen. **Zeitschrift für Physik**, v. 109, n. 7, p. 538-552, 1938.
- ²⁷ SHANKAR, R. et al. **Non-destructive determination of isotopic composition of uranium**. India: Board of Research in Nuclear Sciences, 2015.

- ²⁸ VASCONCELOS, D. C. **Estudo da Radioatividade Natural em areias de praias do extremo sul da Bahia utilizando métodos de análises nucleares**. 2010. 124, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- ²⁹ KOBEISSI, M. A.; GOMEZ, F.; TABET, C. Measurement of Anomalous Radon Gas Emanation Across the Yammouneh Fault in Southern Lebanon: A Possible Approach to Earthquake Prediction. **International Journal of Disaster Risk Science**, v. 6, n. 3, p. 250-266, 2015. ISSN 2192-6395.
- ³⁰ SILVA, C. et al. Chapter 15 Diffuse soil emanations of radon and hazard implications at Furnas Volcano, São Miguel Island (Azores). **Geological Society, London, Memoirs**, v. 44, n. 1, p. 197-211, 2015.
- ³¹ JAKHU, R. et al. Estimation of terrestrial radionuclide concentration and effect of soil parameters on exhalation and emanation rate of radon. **Journal of Geochemical Exploration**, 2017.
- ³² TOLLEFSEN, T.; CINELLI, G.; CORT, M. Special issue of the Journal of Environmental Radioactivity: Geogenic radiation and its potential use for developing the geogenic radon map - Foreword. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 166, p. 209-416, 2017.
- ³³ GUEDES, S. et al. Indoor radon and radon daughters survey at Campinas-Brazil using CR-39: First results. **Radiation Measurements**, v. 31, n. 1-6, p. 287-290, 1999.
- ³⁴ JAYASINGHE, R. T. et al. Determining the background levels of bismuth in tissues of wild game birds: a first step in addressing the environmental consequences of using bismuth shotshells. **Environmental Pollution**, v. 132, p. 13-20, 2004.
- ³⁵ GUEDES, I. C. S., G.C. et al. Análise de perfis longitudinais de drenagens da bacia do rio Santo Anastácio (SP) para detecção de possíveis deformações neotectônicas. **Revista UnG Geociências**, v. 5, n. 1, p. 75-102, 2007.
- ³⁶ FERREIRA, A. O. **Avaliação da radioatividade natural em algumas rochas graníticas do estado do Paraná e sua utilização na construção civil**. 2013. 114 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, Araraquara.
- ³⁷ MOURA, C. L. **Radioatividade natural e emissão de Rn-222 em rochas ornamentais provenientes de diferentes séries magmáticas**. 2005. Geologia Regional, Universidade Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro.
- ³⁸ GIULIANI, G. M. **Registro de Radônio em Solos e Rochas do Município de Porto Alegre, RS, como guia para a prospecção de água**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- ³⁹ KERR, J. R. W.; COOMBER, D. I.; LEWIS, D. T. The use of bismuth radionuclides in analysis. **Analyst**, v. 87, n. 1041, p. 944-948, 1962.
- ⁴⁰ BALCAZAR, M. et al. Geothermal Energy Prospecting in El-Salvador. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, n. 1-4, p. 273-276, 1993.

- ⁴¹ ANGELIER, J.; HANCOCK, P. L. Fault slip analysis and paleostress reconstruction. **Continental Deformation**, p. 101-120, 1994.
- ⁴² ZERFASS, H. C. J. F. Geologia estrutural em ambiente rúptil: fundamentos físicos, mecânica de fraturas e sistemas de falhas naturais. **Terrae Didática**, v. 7, p. 75, 2011.
- ⁴³ ARIEL, M.; EISNER, U.; GOTTESFELD, S. Trace analysis by anodic stripping voltammetry: II. The method of medium exchange. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 307-314, 1964.
- ⁴⁴ JAISWAL, A. K. et al. Simultaneous Determination of Zinc (Zn) Cadmium (Cd), Lead (Pb) and Copper (Cu) in Blood Using Differential-Pulse Anodic-Stripping Voltammetry. **International Journal of Engineering Reaserch**, v. 4, n. 5, p. 235-239, 2015.
- ⁴⁵ BUENO, L. A. O.; ABRÃO, A. **Uso da polarografia de dissolução anódica para a determinação direta de metais em Urânio, estudo do sistema $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ - Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Tl^{2+} e Bi^{3+}** . 1976. Instituto de Energia Atômica, São Paulo.
- ⁴⁶ SILK, E. C. H.; BARNES, R. S. **Examination of fissio fragment tracks with an electron microscope**. Philosophycal Magazine. 4: 970-972 p. 1959.
- ⁴⁷ PAULO, S. R. **Dosimetria ambiental de Rn-222 e filhos: medida da eficiência absoluta do CR-39 levando-se em conta os efeitos do plate-out e fatores ambientais**. 1991. UNICAMP, Campinas/SP.
- ⁴⁸ ABU-JARAD, F.; FREMLIN, J. H. The registration of the alpha particles from polonium isotopes plated-out on the surface of the plastic detectors Lr-115 and CR-39. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 5, p. 285-290, 1981.
- ⁴⁹ MISHRA, R. et al. A better understanding of the background of CR-39 detectors. **Radiation Measurements**, v. 40, n. 2-6, p. 325-328, 2005.
- ⁵⁰ PROENÇA, C. A. Determinação de Cd, Pb e Cu em particulados atmosféricos da região de Pesidente Prudente por análise voltamétrica utilizando eletrodo de mercúrio. **Dissertação de Mestrado - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"**, 2014.
- ⁵¹ ABNT. **NBR - Rochas e Solos - Terminologia**. TÉCNICAS, A. B. D. N. Rio de Janeiro, RJ: 18 p. 1995.
- ⁵² FARGHALY, O. A.; A., G. M. Square-wave stripping voltammetry for direct determination of eight heavy metals in soil and indoor-airborne particulate matter. **Environmental Research**, v. 97, n. 3, p. 229-235, 2005.
- ⁵³ GODOY, M. C. T. F. Fratura ao norte de PP deve ter causado tremor: Geólogo atribui abalo que atingiu 4 cidade na região ao alinhamento Guaipiara. **Jornal Oeste Notícias**, 2006.

- ⁵⁴ SILVA-JÚNIOR, M. R. M. et al. Quantificação de Chumbo em Solos: um estudo comparativo entre áreas de falha geológica e áreas rurais na cidade de Presidente Prudente/SP. **Colloquium Exactarum**, v. 6, p. 54-71, 2016.
- ⁵⁵ MANSFIELD, C.; CARTWRIGHT, J. Fault growth by linkage: observations and implications from analogue models. **Journal of Structural Geology**, v. 23, n. 5, p. 745-763, 2001.
- ⁵⁶ CETESB. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. GTZ. São Paulo. 2001
- ⁵⁷ USEPA, U. S. E. P. A.-. **Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**. 68-03-3254, E. C. N. USA. 1 1988.
- ⁵⁸ S., R. R. et al. **Estudo da Emissão de Radônio em solo: Localização de Falhas Geológicas em Presidente Prudente, São Paulo, Brasil**. I Seminário sobre o Radônio no Brasil: Normatização e a Importância para a Saúde Pública. Natal/RN, 2012. p.
- ⁵⁹ CURCIO, G. R.; LIMA, V. C.; GIAROLA, N. F. B. **Antropossolos: Proposta de Ordem (1ª Aproximação)**. EMBRAPA. Colombo, PR: 49 p. 2004.
- ⁶⁰ EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. Brasília, DF: Centro Nacional de Pesquisa de Solos: 306 p. 2006.
- ⁶¹ CETESB. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo**. PAULO, C. A. D. E. D. S. 2014.
- ⁶² ALBERT, H. P. M. Trace elements in soils. **Elsevier Scientific Publishing Company**, p. 395, 1977.
- ⁶³ XIAN, X. Effect of chemical forms of Cadmium, Zinc and Lead in Polluted Soils on their uptake by Cabbage Plants. **Plant and Soil**, v. 113, n. 2, p. 257-264, 1998.