



**PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO
EM GEOCIÊNCIAS
E MEIO AMBIENTE**

**ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO APLICADOS AOS
RECURSOS HÍDRICOS**

MARTA LILIAN VICTORINO PATRICIO

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

RIO CLARO - SP - 2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

MARTA LILIAN VICTORINO PATRICIO

ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO APLICADOS AOS RECURSOS HÍDRICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. DANIEL MARCOS BONOTTO

Rio Claro - SP

2025

P314i Patricio, Marta Lilian Victorino
Isótopos naturais de rádio aplicados aos recursos hídricos / Marta
Lilian Victorino Patricio. -- Rio Claro, 2025
192 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Rádio. 2. Água potável. 3. Geoquímica. 4. Espectrometria gama.
5. Monitoramento ambiental. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A presença de isótopos radioativos, como o rádio, em águas destinadas ao consumo humano levou a Organização Mundial da Saúde (OMS) a recomendar o monitoramento desses isótopos para garantir a qualidade da água. A crescente demanda por água potável, impulsionada pelo crescimento populacional, urbanização e mudanças climáticas, intensificou a busca por novos recursos hídricos. As águas subterrâneas, devido à sua abundância, características físico-químicas favoráveis e menor custo de captação, surgem como uma alternativa viável. Além disso, as águas superficiais, frequentemente inadequadas para consumo, tornam seu tratamento oneroso. Diante disso, é fundamental investigar a presença de radionuclídeos naturais dissolvidos, especialmente aqueles pertencentes às séries de decaimento do urânio e do tório. A introdução desses radionuclídeos pode ocorrer por fatores geogênicos, como a interação com materiais que os contêm, e fatores antrópicos, como a mineração e o uso de fertilizantes fosfatados. A metodologia desenvolvida neste trabalho oferece uma abordagem inovadora e de baixo custo para medir isótopos naturais de rádio em amostras de água, utilizando espectrometria gama de alta resolução. Essa técnica, que dispensa reagentes analíticos e reduz a geração de resíduos prejudiciais, é essencial para preencher lacunas na literatura científica sobre a concentração de isótopos de rádio em águas subterrâneas. A aplicação dessa metodologia permitirá uma avaliação mais precisa da qualidade da água e contribuirá para o monitoramento ambiental e a segurança radiológica, pois o rádio é altamente tóxico, acumulando-se nas estruturas ósseas quando ingerido através de água potável e alimentos, e causando sérios danos à saúde humana.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The presence of radioactive isotopes, such as radium, in water intended for human consumption has led the World Health Organization (WHO) to recommend monitoring these isotopes to ensure water quality. The growing demand for potable water, driven by population growth, urbanization, and climate change, has intensified the search for new water resources. Groundwater, due to its abundance, favorable physicochemical properties, and lower extraction costs, emerges as a viable alternative. Additionally, surface water is often unsuitable for consumption, making its treatment costly. Given this context, it is crucial to investigate the presence of dissolved natural radionuclides, particularly those belonging to the uranium and thorium decay series. The introduction of these radionuclides into water resources may occur due to geogenic factors, such as interaction with radionuclide-bearing materials, and anthropogenic factors, including mining, phosphate fertilizer use, and the processing of radioactive minerals. The methodology developed in this study offers an innovative and cost-effective approach to measuring natural radium isotopes in water samples using high-resolution gamma spectrometry. This technique eliminates the need for analytical reagents that could generate environmentally harmful waste, making it a key tool for addressing gaps in the scientific literature regarding radium isotope activity concentrations in groundwater. The application of this methodology will enable a more accurate assessment of water quality and contribute to environmental monitoring and radiological safety, as radium is highly toxic, accumulating in bone structures when ingested through drinking water and food, and posing serious human health risks

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

MARTA LILIAN VICTORINO PATRICIO

ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO APLICADOS AOS RECURSOS HÍDRICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente

Comissão Examinadora

Prof. Dr. DANIEL MARCOS BONOTTO

IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. JOSÉ REINALDO CARDOSO NERY

UNIFAP / MACAPÁ (AP)

Prof. Dr. JORGE LUIS NEPOMUCENO DE LIMA

UNIR/Porto Velho (RO)

Prof. Dr. LUIS HENRIQUE MANCINI

Centro Politécnico/UFPR/Curitiba (PR)

Prof. Dra. TATIANI DE PAULA PINOTTI SABARIS MEGLHIORATTI

SENAI/São Caetano do Sul (SP)

Conceito: Aprovada.

Rio Claro (SP), 08 de maio de 2025.

À Marie Skłodowska Curie

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) – código de financiamento 001. Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro, que tornou possível a realização deste trabalho de doutorado no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

À Inteligência Suprema, criadora do universo, fonte da existência e da diversidade, que, ao longo de bilhões de anos, possibilitou a manifestação da vida, sua evolução e seleção natural, desvelando as maravilhas da criação por meio das leis que regem a natureza e despertando o compromisso com a busca constante pelo conhecimento e a compreensão profunda dessa complexa harmonia.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Bonotto, pesquisador exemplar, competente e íntegro. Pessoa de caráter raro, cuja paciência e constante disposição para orientar, dialogar e apoiar foram essenciais ao longo desta trajetória. Expresso minha sincera gratidão não apenas pela orientação acadêmica de excelência, mas também pela convivência respeitosa e acolhedora, marcada por empatia e confiança.

À banca examinadora, composta pelos professores doutores: Reinaldo Nery, Jorge Nepomuceno, Luis Mancini e Tatiani Meglhioratti, agradeço pelas valiosas contribuições e orientações acadêmicas oferecidas à minha tese. Ao Prof. Antonio Artur (*in memoriam*), cuja participação infelizmente não foi possível, deixo meu reconhecimento e gratidão.

Ao Prof. Dr. Éderio Bidoia, agradeço pelos ensinamentos, conselhos, e pela amizade generosa ao longo desta jornada.

Ao Prof. Dr. Roberto Naves Domingos (*in memoriam*), minha sincera gratidão pela ajuda em diversos momentos, pela prontidão, humanidade, alegria e humildade sempre presentes.

Aos meus pais, Marco e Joana (*in memoriam*), pelo dom da vida e por tudo o que representam. Em especial, ao meu amado pai, cuja presença amorosa e apoio incondicional foram fundamentais no momento mais difícil desta jornada.

À minha mãe de coração, Valentina, pela presença afetuosa, pela cumplicidade e pelo amor constante, desde sempre; e ao tio Augusto, pelo apoio firme, pela presença acolhedora e pelo carinho genuíno que sempre me acompanharam ao longo de toda a caminhada.

Vitor e Juliana, pelo carinho, pelas boas conversas, pelos cafés, pelo apoio constante e pelo afeto genuíno, compadres de jornada! A César e Jucimara, pelo carinho, pelo apoio e pelas conversas sempre acolhedoras!

Bruno, cuja presença foi, em diferentes momentos, abrigo, impulso, escuta e carinho. Entre revoadas, um pouso seguro que respeita o voo, algo que, com delicadeza, continua a nos conectar ao longo do tempo.

À tia Auxiliadora, ao tio Roberto e à Adriana, pelo acolhimento, afeição e carinho de sempre.

À minha família de Rio Claro, em especial à Denise — pessoa maravilhosa e ímpar, sempre de braços abertos e pronta a acolher em todos os momentos. Vocês são sinônimo de companhia, fé e afeto. Pelas conversas, pela afeição e pelas boas risadas: Francisco, Thais, João, Gabriel, Beatriz, Karine, Valentina, Joana e Vitória. À Janice, pela generosidade, alegria e carinho genuíno. À Regina, pelos cafés, pelas boas conversas e pelo abraço acolhedor que aquece.

À Ana Carolina, pelo carinho, pela afeição genuína, pela ajuda em tantos momentos e pelas conversas sobre tudo. À Marli, pelo carinho, afeto, diálogos construtivos e pela prontidão de sempre. Ao Gustavo, pela amizade, afeto genuíno, pelas conversas científicas e pelas risadas infinitas. Ao Adeloir, pelo carinho, amizade, afeição sincera e por cuidar do meu cabelo.

Ao pessoal do laboratório, Gabrielle, André, Fábio, Marina, Isabela L. e Isabela G., pela companhia, pelas “comidas radioativas”, pela ajuda nos dias intensos de trabalho, pelas idas aos rocks com a Gabi, pelas conversas e pelas risadas memoráveis com o Fábio. Ao André, em especial: o campo foi dele, mas a amizade de caverna, entre mim, André e Raphael Parra, é para sempre, marcada por aventuras inesquecíveis em dias gelados, com geadas ou com comida mineira!

À família UNESP, por toda a ajuda, amizade e conversas ao longo de toda a minha jornada: Carina, Mariana, Lauren, Adriano, Márcia, Carlos, Katarine e Caroline. Ao Prof. Didier e à comissão organizadora do XV Encontro do PPGGMA, pelos diálogos estabelecidos e pelo empenho em todo o trabalho desenvolvido para a realização desse evento memorável.

Aos amigos queridos de longa data, com quem o tempo pode passar, mas a amizade e o afeto permanecem inalterados: Karen, João Renato, Marco, Ana Laura e Marcela! À Rachel, pela amizade, pelas ótimas conversas, pelas dicas e, claro, pelo presente especial: a areia monazítica!

A criança interior que sonhava em ser cientista... Que questionava, mergulhava em livros, encantava-se por fósseis, insetos e flores, observava com fascínio uma nascente de água, desejava compreender por que a luz brilhava e exibia cores diferentes. Queria entender não apenas o que era visível, mas também o que era ao mesmo tempo perigoso e incrivelmente fascinante: a radioatividade!

RESUMO

O rádio está presente em muitas águas destinadas ao consumo humano, e a crescente necessidade por água potável intensifica a busca por novos recursos hídricos. As águas subterrâneas representam uma alternativa viável para o abastecimento devido à sua abundância, características físico-químicas favoráveis, fornecimento de íons essenciais à saúde, menor custo de captação e, principalmente, pela qualidade frequentemente inadequada das águas superficiais e pelo alto custo associado ao seu tratamento. O Brasil é o quarto maior produtor de água mineral envasada no mundo, com um crescimento anual de 7,6%. A legislação brasileira estabelece normas para a produção de água mineral; contudo, muitas dessas águas subterrâneas contêm isótopos radioativos, exigindo um melhor entendimento sobre a presença de radionuclídeos naturais dissolvidos, especialmente aqueles pertencentes às séries de decaimento do urânio e do tório, como o rádio e o radônio. A introdução de radionuclídeos nos recursos hídricos pode ocorrer por diversas causas, incluindo fatores geogênicos, como a interação da água com materiais portadores desses elementos, rochas, solos, sólidos em suspensão e sedimentos de fundo. Além disso, há fatores antrópicos, como o crescimento de processos tecnológicos, a mineração e o processamento de minerais radioativos, bem como o uso de fertilizantes fosfatados. Diante desse cenário, a Organização Mundial da Saúde recomenda o monitoramento de diversos radionuclídeos para garantir a qualidade da água destinada ao consumo humano. Além das implicações para a saúde, os isótopos naturais de rádio possuem grande relevância científica, sendo amplamente utilizados como traçadores naturais para investigar mecanismos de transferência de constituintes em processos de interação água-solo/rocha e transporte de elementos dissolvidos em aquíferos. Nos diferentes compartimentos ambientais, os isótopos de rádio podem ser separados geoquimicamente devido às suas distintas meias-vidas, sendo transferidos para a água subterrânea por diversos processos, como decaimento de radionuclídeos precursores, adsorção na superfície do aquífero, dissolução de sólidos, troca iônica e lixiviação. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia eficiente para detectar a presença desses isótopos em águas subterrâneas, considerando suas diferentes meias-vidas. A metodologia proposta foi aplicada a amostras de águas subterrâneas com distintas características geoquímicas, oriundas de diferentes sistemas aquíferos. O método baseia-se na espectrometria gama de alta resolução, utilizando um detector HPGe instalado no Laboratório de Radiações Ionizantes (LARIN) do UNESPetro – Centro de Ciências Naturais Aplicadas, IGCE-UNESP, campus de Rio Claro. O sistema espectrométrico foi devidamente calibrado em energia, concentração e atividade, permitindo a análise precisa da presença de radionuclídeos em águas subterrâneas, e os resultados foram comparados com valores estabelecidos pela legislação vigente.

Palavras-chave: Rádio; Água potável; Geoquímica; Espectrometria gama; Monitoramento ambiental, Dosimetria.

ABSTRACT

Radium is present in many waters intended for human consumption, and the growing demand for potable water intensifies the search for new water resources. Groundwater represents a viable alternative for supply due to its abundance, favorable physicochemical characteristics, provision of essential ions for human health, lower capture cost, and, primarily, due to the often inadequate quality of surface waters and the high cost associated with their treatment. Brazil is the fourth largest producer of bottled mineral water in the world, with an annual growth rate of 7.6%. Brazilian legislation sets standards for mineral water production, however, many of these groundwater sources contain radioactive isotopes, necessitating a better understanding of the presence of dissolved natural radionuclides, particularly those from the uranium and thorium decay series, such as radium and radon. The introduction of radionuclides into water resources can occur due to various causes, including geogenic factors such as water interaction with materials carrying these elements, such as rocks, soils, suspended solids, and bottom sediments. Additionally, anthropogenic factors such as the growth of technological processes, mining, and processing of radioactive minerals, as well as the use of phosphate fertilizers, contribute. In this context, the World Health Organization recommends monitoring several radionuclides to ensure the quality of drinking water. Apart from health implications, natural radioisotopes of radium hold great scientific relevance, being widely used as natural tracers to investigate mechanisms of constituent transfer in water-soil/rock interactions and dissolved element transport in aquifers. In different environmental compartments, radium isotopes can be separated by their distinct half-lives and are transferred to groundwater through processes such as precursor radionuclide decay, adsorption on the aquifer surface, dissolution of solids, ion exchange, and leaching. In this work, an efficient methodology was developed to detect the presence of these isotopes in groundwater, taking into account their distinct half-lives. The proposed methodology was applied to groundwater samples with different geochemical characteristics from various aquifer systems. The method is based on high-resolution gamma spectrometry using an HPGe detector installed at the Laboratory of Ionizing Radiation (LARIN) of UNESPetro – Center for Applied Natural Sciences, IGCE-UNESP, Rio Claro campus. The spectrometric system was properly calibrated in energy, concentration, and activity, allowing precise analysis of radionuclide presence in groundwater and the comparison of results with values established by the current legislation.

Keywords: Radium; Potable water; Geochemistry; Gamma spectrometry; Environmental monitoring; Dosimetry.

Title in english: NATURAL RADIUM ISOTOPES APPLIED TO WATER RESOURCES

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Séries naturais de decaimento radioativo dos núclídeos ^{238}U ($4n+2$), ^{232}Th ($4n$) e ^{235}U ($4n+3$)	38
Figura 2: Decaimento alfa	40
Figura 3: Decaimento beta	41
Figura 4: Representação do decaimento β para diferentes energias e probabilidades	42
Figura 5: Captura eletrônica e emissão de raio X	43
Figura 6: Decaimento gama	49
Figura 7: Coeficientes de atenuação do chumbo em função da energia	51
Figura 8: Efeito Compton	56
Figura 9: Efeito fotoelétrico	57
Figura 10: Formação de pares	58
Figura 11: Dosagem anual média devido a radioatividade natural	60
Figura 12: Comparação entre os espectros gama efetuados por detectores do tipo NaI, CZT, CdTe e HPGe	65
Figura 13: Composto que continha o elemento rádio como princípio ativo	68
Figura 14: Diagrama de aquífero costeiro não confinado, com as principais vias de descarga de águas subterrâneas submarinas	74
Figura 15: Municípios onde foram coletadas as amostras de águas subterrâneas deste trabalho	86
Figura 16: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná	87
Figura 17: Seis supersequências que constituem a Bacia do Paraná	88
Figura 18: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná	90
Figura 19: Unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo	91

Figura 20: Municípios onde foram coletadas amostras de águas subterrâneas em diferentes sistemas aquíferos aflorantes	92
Figura 21: Mapa geológico simplificado do Maciço Alcalino de Poços de Caldas	94
Figura 22: Faixa Alto Rio Grande com a Nappe Socorro-Guaxupé	96
Figura 23: Representação esquemática de circulação da água junto às fontes de Caxambu (MG), com a existência de brechas alcalinas	98
Figura 24: Espectrômetro HPGe instalado no UNESPetro, IGCE-UNESP- Campus de Rio Claro	106
Figura 25: Esquema geral do sistema que compõe o espectrômetro gama com detector (fora de escala) HPGe	108
Figura 26: Recipiente <i>Marinelli</i> , que é vazado para se encaixar no detector	110
Figura 27: Volumes V_1 e V_2 do recipiente <i>Marinelli</i>	112
Figura 28: Determinação dos volumes V_1 e V_2 do recipiente <i>Marinelli</i> e forma vazada	112
Figura 29: Recipiente <i>Marinelli</i> contendo os volumes: 0,3 L; 0,4 L e 1 L	113
Figura 30: Determinação do volume do recipiente usado para armazenamento dos padrões	114
Figura 31: Comparação entre os recipientes de armazenamento dos padrões e frasco <i>Marinelli</i> nas medidas com o detector HPGe	115
Figura 32: Direção do feixe de fótons gama no recipiente contendo o padrão e frasco <i>Marinelli</i> , colocados no detector HPGe. Vetores vermelhos representam os fótons que saem do detector; em verde as perdas (atenuação)	116
Figura 33: Feixe de fótons gama atuando no frasco <i>Marinelli</i> indicando a geometria bidirecional. Vetores vermelhos representam os fótons que saem do detector; em verde as perdas (atenuação)	116
Figura 34: Curva de calibração em energia do gamaespectrômetro baseado no detector HPGe	122
Figura 35: Curva da eficiência média de detecção (ϵ_f) em função da energia da radiação gama do ^{228}Ac	129

- Figura 36:** Curvas de eficiência de detecção referente ao ^{228}Ac . Em vermelho, os padrões de tório (10.000 a 10 ppm); em azul, a curva de eficiência média, com energias gama de 99 a 409 keV **130**
- Figura 37:** Curva de calibração em concentração de atividade específica (Bq/g) referente ao pico do ^{226}Ra **135**
- Figura 38:** Curva de calibração em concentração de atividade específica (Bq/g) relativa ao pico do ^{223}Ra **136**
- Figura 39:** Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativa ao pico do ^{224}Ra **137**
- Figura 40:** Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativa ao ^{228}Ra , aplicando a energia do isótopo ^{228}Ac (energia = 338 keV) **138**
- Figura 41:** Curva experimental de calibração em concentração de atividade do ^{226}Ra relativo à aos padrões utilizados **141**
- Figura 42:** Curva teórica obtida através de cálculos feitos na curva experimental ^{226}Ra **144**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Orientação para os níveis de ingestão de radionuclídeos que podem estar presentes na água potável	61
Tabela 2: Valores aproximados para alguns radionuclídeos	63
Tabela 3: Concentração média de tório em rochas ígneas	79
Tabela 4: Concentração média de tório em rochas metamórficas	80
Tabela 5: Concentração média de tório em rochas sedimentares	80
Tabela 6: Concentração média de urânio em rochas ígneas	83
Tabela 7: Concentração média de urânio em rochas metamórficas	83
Tabela 8: Concentração média de urânio em rochas sedimentares	84
Tabela 9: Amostras analisadas neste trabalho. No caso dos poços tubulares, para a litologia, os valores entre parênteses correspondem à profundidade (em m)	100
Tabela 10: Coeficientes de atenuação linear (em cm^{-1}) para diferentes materiais com energias de fótons de 100, 200 e 500 keV	111
Tabela 11: Volumes dos frascos usados no trabalho	112
Tabela 12: Cálculo do valor de μ (cm^{-1}) dos materiais usados neste trabalho	117
Tabela 13: Emissões gama referentes ao decaimento β^- das séries do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%	119
Tabela 14: Emissões gama referentes ao decaimento α das séries do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%	120
Tabela 15: Calibração em energia para o sistema utilizado	121
Tabela 16: Dados de atividade (Bq) total (soma das atividades do ^{238}U e ^{235}U) por massa (Bq/g) dos padrões de urânio	122
Tabela 17: Dados de atividade (Bq) e atividade por massa (Bq/g) dos padrões de tório	123
Tabela 18: Dados dos padrões de tório nas leituras do pico do ^{228}Ac (99 a 409 keV), utilizados na calibração de eficiência	127

Tabela 19: Eficiência média de detecção para cada energia da radiação gama associada ao ^{228}Ac	129
Tabela 20: Eficiência de detecção dos isótopos de rádio	131
Tabela 21: Equações aplicadas para determinação da atividade de cada isótopo de rádio	132
Tabela 22: Dados utilizados para a calibração em concentração de atividade do isótopo ^{226}Ra relativo aos padrões de urânio, com proporção isotópica relativa de 99,284% do ^{238}U	133
Tabela 23: Dados utilizados para a calibração em concentração de atividade do isótopo ^{223}Ra , relativo aos padrões de urânio, com proporção isotópica relativa de 0,711% do ^{235}U	134
Tabela 24: Dados obtidos para a calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{226}Ra , utilizando o fator de correção (5,9%) e proporção isotópica relativa de 99,284% do ^{238}U	134
Tabela 25: Dados obtidos para a calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{223}Ra , utilizando proporção isotópica relativa de 0,711% do ^{235}U	135
Tabela 26: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{224}Ra utilizando o fator de correção (0,03%)	137
Tabela 27: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{228}Ra , utilizando a energia do radionuclídeo ^{228}Ac (energia = 338 keV)	138
Tabela 28: Valores usados para obter a curva experimental de calibração em concentração de atividade do ^{226}Ra relativo à diluição do padrão utilizado	140
Tabela 29: Determinação da eficiência para cada isótopo de rádio	142
Tabela 30: Valores usados na curva teórica dos rádio	142
Tabela 31: Determinação dos limite crítico e limite de detecção para as radiações de fundo dos isótopos de rádio a serem aplicados nas amostras	145
Tabela 32 Comparação entre as metodologias para o ^{226}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho)	147
Tabela 33 Comparação entre as metodologias para o ^{224}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho)	150

Tabela 34: Comparação entre as metodologias para o ^{223}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho) **153**

Tabela 35: Comparação entre as metodologias para o ^{228}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho) **156**

Tabela 36: Determinação da precisão das metodologias M1, M2 e M3 **160**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.2 Objetivos	23
2. PRINCÍPIOS DA RADIOATIVIDADE	25
2.1 A descoberta da radioatividade	25
2.2 Instabilidade Nuclear	29
2.3 Decaimento radioativo	31
2.4 Taxa de desintegração, vida-média e meia-vida	32
2.5 Transformações radioativas sucessivas	35
2.6 Equilíbrio secular	36
2.7 Séries radioativas	38
2.8 Decaimento Alfa (α)	39
2.9 Decaimento Beta (β^-)	40
2.10 Captura Eletrônica	42
3. INTERAÇÃO DAS RADIAÇÕES COM A MATÉRIA	44
3.1 Radiação e interação	44
3.2 Interação de fótons com a matéria	45
3.3 Radiações eletromagnéticas ionizantes	46
3.4 Os raios X	47
3.5 Os raios gama γ	48
3.6 Coeficiente de atenuação linear total, μ	49
3.7 Ensaio não destrutivo (NDA)	52

3.8	Interação dos raios gama com a matéria	54
3.9	Efeito Compton	55
3.10	Efeito fotoelétrico	56
3.11	Produção de pares (elétron-pósitron)	57
3.12	Radicais livres produzidos por radiação	58
3.13	Dosagem	59
3.14	Espectrometria gama	64
4.	RÁDIO, TÓRIO E URÂNIO NO MEIO AMBIENTE	67
4.1	Propriedades gerais do rádio	67
4.2	Ocorrência isotópica	69
4.3	O rádio no ambiente	69
4.4	Comportamento geoquímico do rádio	72
4.5	Os riscos relacionados ao rádio no ambiente	75
4.6	Distribuição de rádio na geosfera	77
4.7	Ocorrência natural de tório	78
4.8	Ocorrência natural de urânio	81
5.	ÁREA DE ESTUDO	85
5.1	Contexto geológico e aquíferos da bacia do Paraná	86
5.2	Província Hidrogeológica Escudo Oriental do Sudeste	92
5.2.1	O maciço alcalino de Poços de Caldas	93
5.2.2	Faixa Alto Rio Grande	95
5.3	Amostras analisadas	99

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	105
6.1 Levantamento bibliográfico e desenvolvimento do projeto	105
6.2 Gamaespectrometria com HPGe	105
6.3 Atenuação e geometria das amostras e padrões	110
6.4 Volume das amostras e padrões	111
6.5 Geometria e atenuação	114
6.6 Limite de Detecção e Limite crítico	117
6.7 Radiação de Fundo (BG)	118
6.8 Calibrações	118
6.8.1 Calibração do sistema em energia	121
6.8.2 Calibração do sistema em concentração	122
6.8.3 Calibração do sistema em concentração de atividade	123
6.8.4 Eficiência de detecção do espectrômetro gama	123
6.8.5 Concentração de atividade das amostras	124
7. METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS	126
7.1 M1 - Metodologia 1: eficiência de detecção	127
7.2 M2 - Metodologia 2: padrões de U e Th	132
7.2.1 Calibração em concentração de atividade	133
7.2.2 ^{226}Ra	134
7.2.3 ^{223}Ra	135
7.2.4 ^{224}Ra	136
7.2.5 ^{228}Ra	138
7.3 M3 - Metodologia 3: redução do efeito matriz nas amostras	139

8. RESULTADOS	147
9. CONCLUSÕES	164
REFERÊNCIAS	166
Anexo A	181
Anexo B	185

1. INTRODUÇÃO

O rádio é um elemento radioativo, sendo o mais pesado dos metais alcalino-terrosos e possui características geoquímicas semelhantes às do bário e do cálcio. No ambiente, suas propriedades químicas são governadas por processos de troca iônica e adsorção, mecanismos que controlam sua taxa de transporte em sistemas aquáticos e no solo.

As trocas iônicas são orientadas por interações coulombianas entre cátions com diferentes estados de oxidação, sendo essa uma característica bem definida do elemento. Contudo, se apenas as forças eletrostáticas fossem consideradas, todos os cátions alcalino-terrosos tenderiam a se adsorver ou a realizar trocas iônicas (LANGMUIR; REISE, 1985).

A relevância dos estudos que caracterizam esses isótopos deve-se à sua acentuada periculosidade. Quando ingeridos por longos períodos, podem liberar intensas doses de radiação para as estruturas ósseas, onde tendem a se acumular. Além dos riscos associados à ingestão de rádio, há também a preocupação com a inalação de radônio (produto de decaimento do rádio) e a ingestão de outros membros das séries de decaimento (BAYES *et al.* 1996).

A Organização Mundial de Saúde colocou em sua legislação vigente uma lista com vários radionuclídeos que devem ser monitorados para garantir a qualidade das águas ingeridas, que inclui vários radionuclídeos naturais pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th (WHO, 2011). Diversos estudos apontam que os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn têm sido encontrados em concentrações de atividade que podem ser preocupantes para a saúde humana (DESIDERI *et al.* 2007).

Os radionuclídeos regularmente monitorados em águas para a avaliação da qualidade radiológica são o ^{226}Ra e o ^{228}Ra , em função de suas meias-vidas mais longas. Os limites recomendados pelas legislações brasileira e da OMS para a ingestão de ^{226}Ra e ^{228}Ra em água potável são de 1 Bq/L e 0,1 Bq/L, respectivamente (BRASIL. Ministério da Saúde, 2011; WHO, 2011).

A agência United States Environmental Protection Agency (USEPA) instituiu o valor limite de 0,185 Bq/L para a concentração de atividade combinada de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas destinadas ao consumo humano, pois diversas fontes de água mineral ultrapassam esse valor (KITTO *et al.* 2005).

O Comitê das Nações Unidas pesquisa os impactos da radioatividade e avalia a exposição dos seres vivos a agentes naturais de radiação. As fontes naturais são responsáveis por aproximadamente 80% da radiação emitida (UNSCEAR, 2010).

A taxa de radiação pode variar consideravelmente de um lugar para outro devido a diversos fatores, como a concentração e o tipo de radionuclídeos presentes nos solos, rochas e sedimentos, e a quantidade de água incorporada pelo homem por meio da ingestão, dos alimentos, da imersão e da inalação (DESIDERI *et al.* 2007).

As águas minerais utilizadas para consumo humano, após o engarrafamento, normalmente são de origem subterrânea e frequentemente contêm mais de 1 g/L de sólidos totais dissolvidos (STD). Águas consideradas medicinais são potáveis, podendo ser envasadas e comercializadas e fornecem íons essenciais à saúde humana, sendo amplamente utilizadas para consumo. Elas são classificadas de acordo com a concentração total de sais dissolvidos (STD < 1 g/L) como águas doces ou minerais e apresentam componentes benéficos ao organismo humano (CRUZ & FRANÇA, 2006; KOZLOWSKA *et al.* 2007).

Aquíferos fraturados contêm alguns tipos de rochas com concentrações relativamente altas de urânio e tório, como granitos e rochas alcalinas, que podem colaborar para a liberação de níveis elevados de rádio nas águas. Além desses fatores geogênicos, atividades antropogênicas como mineração de minérios, produção de fertilizantes e geração de eletricidade por usinas nucleares também podem aumentar a presença de rádio nos recursos hídricos (MANCINI ; BONOTTO, 2022).

Os radionuclídeos naturais que ocorrem em águas minerais e potáveis têm como origem a dissolução de gases e minerais presentes nas rochas que formam os aquíferos. As características geológicas dos aquíferos, propriedades físico-químicas e condições hidrológicas são fatores que determinam a qualidade das águas. O abastecimento de radionuclídeos em águas subterrâneas tem sido estudado por áreas de pesquisa como Física Médica, Hidrologia e Geoquímica Ambiental (GODOY, J.; GODOY, M., 2006).

Os radioelementos tório e urânio quando estão dissolvidos em águas superficiais sofrem a ação de fatores como pH e variação da concentração devido a salinidade, o que pode causar a sua precipitação ou adsorção em sedimentos. A infiltração é o mecanismo responsável pelo reabastecimento de aquíferos, podendo levar esses radioelementos para as águas subterrâneas (MAZZILLI *et al.* 2013).

O Brasil é o quarto maior produtor de água mineral engarrafada no mundo, com um crescimento médio anual de 7,6%. Atualmente, o país possui cerca de 1.700 concessões de lavra de água mineral. O aumento da produção deve-se a diversos fatores, como regulamentações e certificações de qualidade, crescimento do turismo e do setor de spas, mudanças nos hábitos de consumo, expansão do mercado e maior acessibilidade, crescimento populacional e variações nas condições climáticas (ANM, 2018; ABINAM, 2025).

A Agência Nacional de Mineração (ANM) publicou recentemente a Resolução ANM nº 193, de 27 de dezembro de 2024 que consolida as especificações técnicas para o aproveitamento das águas minerais e potáveis de mesa, revogando atos normativos anteriores. Essa resolução atualiza e consolida a norma referente ao envasamento e à rotulagem de águas minerais no país. De acordo com essa norma, o rótulo deve conter as seguintes informações obrigatórias: identificação e origem, composição e qualidade, informações regulatórias e legais, além de advertências e recomendações (BRASIL, 2024).

Este trabalho descreve uma metodologia eficaz desenvolvida para calibrar um espectrômetro gama de alta resolução, utilizando um detector germânio hiperpuro (HPGe), para medir as atividades dos isótopos naturais de rádio (^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra e ^{228}Ra) em águas destinadas ao consumo humano. A aplicação do método considerou a concentração de atividade de rádio em amostras de águas subterrâneas provenientes de diferentes sistemas aquíferos nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul, várias delas consideradas águas minerais.

1.2 Objetivos

Desenvolver e validar uma metodologia analítica baseada em espectrometria gama de alta resolução com detector HPGe para a determinação simultânea dos quatro isótopos naturais de rádio (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra) em amostras de águas destinadas ao consumo humano, dispensando o uso de reagentes químicos que geram resíduos e impactos ambientais.

Especificamente, o método visa superar limitações da literatura quanto à quantificação precisa dos isótopos ^{223}Ra (descendente do ^{235}U) e ^{224}Ra (descendente do ^{232}Th), este último com meia-vida curta que dificulta sua detecção sem procedimentos radioquímicos complexos e custosos.

Por fim, aplicar a metodologia a amostras de águas provenientes de diferentes contextos geológicos, quantificando a concentração dos isótopos naturais de rádio e comparando os

resultados obtidos com os limites estabelecidos pelas legislações brasileiras e normas internacionais vigentes para ingestão, avaliando seu potencial impacto à saúde pública e contribuindo para o monitoramento contínuo da qualidade radiológica da água destinada ao consumo humano.

2. PRINCÍPIOS DA RADIOATIVIDADE

2.1 A descoberta da radioatividade

A radioatividade foi descoberta por Henri Becquerel em 1896 e é um fenômeno natural que desempenha um papel fundamental na ciência moderna. Seu estudo teve início com a descoberta dos raios X por Wilhelm Röntgen, em 1895, e avançou significativamente com os experimentos de Becquerel, que observou a emissão espontânea de radiação por sais de urânio.

O termo "radioatividade" foi cunhado por Marie Curie, que, juntamente com Pierre Curie, isolou dois novos elementos radioativos: o polônio e o rádio. As pesquisas pioneiras do casal Curie foram essenciais para a compreensão das propriedades desses elementos e para o desenvolvimento do modelo nuclear da matéria. As conquistas de Marie incluem a teoria da radioatividade (termo que ela mesma introduziu), técnicas para isolar isótopos radioativos e a descoberta dos elementos.

No início do século XX, Ernest Rutherford fez contribuições fundamentais para a teoria da desintegração radioativa e a proposição da estrutura do átomo. Em 1899, Rutherford iniciou seus estudos sobre a radioatividade, classificando os tipos de radiação (alfa e beta) e investigando a desintegração radioativa.

Em 1900, ele descobriu que a taxa de emissão de radiação de uma substância não era constante, mas diminuía exponencialmente com o tempo. Essa dependência exponencial do tempo caracteriza toda a radioatividade e indica que se trata de um processo estatístico.

Em 1911, Rutherford propôs o modelo nuclear do átomo, com base em seus experimentos com partículas alfa, sugerindo que o átomo possui um núcleo denso e carregado positivamente ao redor do qual os elétrons giram.

Essas descobertas foram fundamentais para o avanço da física nuclear e da química, resultando em aplicações como a análise ambiental, a geocronologia, a medicina, a indústria e a geração de energia nuclear. A radioatividade e as técnicas de datação radiométrica transformaram áreas como a arqueologia e a geologia, permitindo estimar idades de fósseis, rochas e artefatos, além de impulsionar o desenvolvimento de tratamentos médicos, como a radioterapia. Assim, a radioatividade não apenas revolucionou a ciência, mas também impactou profundamente a sociedade, trazendo benefícios e desafios que perduram até os dias atuais.

No Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de medida para atividade é o becquerel (Bq), definido como a taxa de um decaimento por segundo: $1 \text{ Bq} = 1 \text{ decaimento/s}$. O curie (Ci), uma unidade de atividade amplamente utilizada no passado, é definido como $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ decaimentos/s}$, o que corresponde a $3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ (TIPLER; LLEWELLYN, 2008).

A adoção do becquerel no Sistema Internacional de Unidades substituiu o curie, refletindo uma transição para um sistema de unidades mais universalmente aceito, além de oferecer uma medida mais prática e acessível para a atividade radioativa.

Além do becquerel (Bq) e do curie (Ci), outras unidades também são utilizadas para medir a atividade radioativa:

- Rad (radiação absorvida), a unidade de radiação absorvida no SI é o gray (Gy), mas, no passado, usava-se o rad, sendo $1 \text{ rad} = 0,01 \text{ gray (Gy)}$.
- Rem (unidade de dose equivalente): A unidade de dose equivalente no SI é o sievert (Sv), sendo o rem amplamente utilizado no passado, com $1 \text{ rem} = 0,01 \text{ sievert (Sv)}$.
- Roentgen (R), utilizado para medir a exposição à radiação ionizante, especialmente para radiação gama e raios-X, 1 R é aproximadamente equivalente a uma dose de $2,58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$ de ar. O roentgen foi amplamente substituído por outras unidades mais precisas, como o coulomb por quilograma (C/kg). Essas unidades, embora mais antigas, podem ainda ser encontradas em literaturas e em alguns contextos históricos ou técnicos específicos.

Atualmente, a unidade utilizada para expressar os efeitos biológicos da radiação ionizante no Sistema Internacional (SI) é o sievert (Sv). Essa unidade considera não apenas a energia depositada por unidade de massa, como faz o gray (Gy), que representa a quantidade de radiação absorvida, mas também os diferentes potenciais de dano associados aos diversos tipos de radiação e à sensibilidade dos tecidos irradiados.

Trata-se, portanto, de uma unidade derivada da dose absorvida, ponderada por fatores de correção específicos. O sievert incorpora fatores que refletem o tipo de radiação incidente e a radiosensibilidade dos tecidos atingidos, oferecendo uma estimativa mais precisa do risco biológico para o ser humano (ICRP, 2007; CNEN, 2014; IAEA, 2011; WHO, 2017).

Logo, as definições são:

- Dose equivalente (H): refere-se à dose associada à exposição a um único tipo de radiação ionizante, considerando uma região específica do corpo (dose local ou pontual). É calculada a partir da dose absorvida, ponderada por um fator de qualidade

ou fator de ponderação da radiação (ω_R) que reflete o potencial de dano biológico do tipo de radiação incidente. Sua unidade no Sistema Internacional é o sievert (Sv).

$$H = D \cdot \omega_R \quad (1)$$

onde:

D: dose absorvida (Gy)

ω_R : fator de ponderação da radiação, adimensional, definido pela ICRP 103 (2007)

- Dose equivalente em um tecido (H_T) é a dose absorvida no tecido T, ponderada pelo fator de ponderação da radiação (ω_R) que leva em conta o tipo de radiação incidente. É expressa em sievert (Sv).

$$H_T = \sum \omega_R \cdot D_{T,R} \quad (2)$$

em que:

$D_{T,R}$: absorvida no tecido T, causada pela radiação do tipo R (tipo específico de radiação ionizante envolvida em uma exposição, como partículas alfa, beta, nêutrons, fótons (raios X ou gama, entre outros)) expressa em Gy

- Dose efetiva: representa o risco biológico global associado à exposição à radiação, considerando todos os tecidos e órgãos do corpo. Corresponde à soma das doses equivalentes recebidas por cada tecido ou órgão, ponderadas pelos fatores de sensibilidade tecidual (ω_T). Também é expressa em sievert (Sv) e representa uma estimativa da dose efetiva no corpo inteiro

$$E = \sum \omega_T \cdot H_T = \sum \omega_T \cdot D_T \cdot \omega_R \quad (3)$$

onde:

E: dose efetiva (Sv)

ω_T : fator de ponderação tecidual, adimensional, definido pela ICRP 103 (2007), reflete o risco relativo de cada órgão

H_T : dose equivalente no tecido

D_T : dose absorvida no tecido

- ICRP 103 (2007), fatores de ponderação ω_R da radiação por tipo de radiação:

Fótons (raios X, raios gama), 1

Elétrons e múons, 1

Nêutrons (depende da energia), 5 a 20

Prótons, 2

Partículas alfa, 20

- ICRP 103 (2007), fatores de ponderação tecidual w_T por órgão ou tecido:

Medula óssea, cólon, pulmões, estômago, 0,12

Fígado, esôfago, tireoide, bexiga, 0,04

Pele, ossos superficiais, 0,01

Restante dos tecidos (distribuído entre vários tecidos), 0,12

A unidade becquerel (Bq) mede a atividade radioativa, ou seja, o número de desintegrações nucleares por segundo, enquanto o sievert (Sv) quantifica a dose efetiva, relacionada ao efeito biológico da radiação no organismo humano. Para relacionar Bq com Sv, é necessário um modelo de exposição que leve em consideração o tipo de radionuclídeo, o tempo de exposição, a via de entrada (ingestão, inalação ou exposição externa), além de fatores biocinéticos específicos.

A conversão entre as unidades becquerel (Bq), gray (Gy) e sievert (Sv) não é direta, pois essas unidades representam grandezas físicas distintas: atividade, energia absorvida e impacto biológico, respectivamente.

Unidade	Símbolo	Grandeza medida	Definição
Becquerel	Bq	Atividade	1 desintegração por segundo
Gray	Gy	Dose absorvida	1 J/kg de energia depositada
Sievert	Sv	Dose equivalente ou efetiva	1 J/kg ponderado por efeitos biológicos

Os fatores necessários para transformar uma atividade (Bq) em uma dose (Gy ou Sv), dentro de uma exposição exige o uso de coeficientes baseados em modelos de exposição e variam conforme o radionuclídeo, via de entrada (inalação ou ingestão), idade, sexo e tipo de composto:

$$\text{Dose efetiva} = \text{atividade ingerida ou inalada (Bq)} \cdot \text{coeficiente de dose (Sv/Bq)}$$

Exemplo: para a ingestão de ^{226}Ra por um adulto, considerando uma atividade ingerida de 5 Bq e um coeficiente de dose por ingestão de $2,8 \cdot 10^{-7}$ Sv/Bq, tem-se:

$$\text{Dose efetiva} = 5 \text{ Bq} \cdot 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Sv/Bq} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ Sv} (1,4 \mu\text{Sv})$$

(ICRP, 2012).

Para converter Bq em gray (Gy), seria necessário conhecer a energia média liberada por desintegração (E), a fração de energia absorvida no tecido-alvo e a massa do órgão ou tecido considerado. Esse tipo de cálculo é geralmente realizado por meio de códigos computacionais ou com o auxílio de tabelas de coeficientes de dose, como as fornecidas pela IAEA (1999), ICRP (2012, 2023). Desta forma:

$$D \text{ (Gy)} = \frac{A \cdot E \cdot f}{m} \quad (4)$$

onde:

A: atividade (Bq);

E: energia por desintegração (J);

f: fração de energia absorvida;

m: massa do tecido (kg).

Referências de exposição (valores típicos), exemplos: radiografia de tórax: 0,1 mSv; tomografia computadorizada 10 a 30 mSv; Limite ocupacional anual (trabalhador, CNEN) 20 mSv, dose letal (50% em 30 dias, sem tratamento) 4 Sv (CNEN, 2014).

2.2 Instabilidade Nuclear

A estabilidade dos núcleos atômicos é um fator fundamental para a existência da matéria tal como a conhecemos. Muitos dos nuclídeos conhecidos são instáveis e, portanto, radioativos. Esses nuclídeos sofrem decaimento espontâneo, liberando energia na forma de radiação gama logo após a emissão de partículas alfa ou beta, resultando na transformação em outro nuclídeo. A taxa de decaimento de uma amostra radioativa é proporcional ao número de nuclídeos instáveis presentes nela (KRANE, 1988).

A origem da radioatividade está diretamente relacionada ao grau de instabilidade interna do núcleo do átomo (nuclídeo pai), que, ao se decair em outro nuclídeo (nuclídeo filho), busca

atingir um estado de maior estabilidade. Para compreender esse fenômeno, é essencial analisar a composição e as forças atuantes no núcleo atômico (TIPLER; LLEWELLYN, 2008).

O núcleo atômico é constituído por prótons, partículas de carga elétrica positiva, e nêutrons, partículas eletricamente neutras. Como a massa dos elétrons é desprezível quando comparada à dos prótons e nêutrons, praticamente toda a massa do átomo encontra-se concentrada no núcleo (KRANE, 1988).

A interação nuclear forte é o mecanismo responsável por manter a coesão entre os núcleons (prótons e nêutrons). Essa interação ocorre entre pares de prótons, pares de nêutrons ou entre um par próton-nêutron. No entanto, devido à repulsão eletrostática entre prótons, é necessária a presença de um número adequado de nêutrons para aumentar a estabilidade do nuclídeo por meio do fortalecimento da interação nuclear forte. Conforme o número atômico (Z) cresce, a repulsão eletrostática entre prótons também se intensifica, exigindo um maior número de nêutrons para manter a estabilidade nuclear (TIPLER; LLEWELLYN, 2008).

De acordo com Tipler e Llewellyn (2008), a força nuclear forte é responsável pela coesão dos núcleons dentro do núcleo atômico. Essa interação atrativa intensa é, no entanto, de curto alcance, restringindo-se às dimensões nucleares.

Os prótons e nêutrons são formados por partículas elementares chamadas quarks. Os quarks são mantidos coesos pela força nuclear forte, mediada por bósons chamados glúons, que atuam como "tubos" conectando os quarks e impedindo sua separação. Essa interação garante a estabilidade dos prótons e nêutrons e, conseqüentemente, a existência dos núcleos atômicos (GRIFFITHS, 2008; SHURYAK, 2004).

A força nuclear forte é a interação fundamental responsável por unir as partículas fundamentais da matéria, permitindo a formação de partículas compostas. Sem essa interação, os núcleos atômicos se desintegrariam, inviabilizando a formação da matéria como a conhecemos (WALECKA, 1995).

A compreensão da força nuclear forte é essencial para explicar a estabilidade nuclear e os processos de decaimento radioativo. Essa interação fundamental, ao equilibrar a repulsão eletrostática dos prótons, garante a existência dos átomos e, por consequência, da matéria. Estudos mais aprofundados sobre a dinâmica das interações nucleares podem contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias, como a fusão nuclear controlada e aplicações em física de partículas.

2.3 Decaimento radioativo

O decaimento radioativo é o processo pelo qual núcleos instáveis de certos elementos químicos perdem energia, emitindo radiação. Essa radiação é liberada, geralmente, na forma de partículas alfa (α) ou beta (β), além de radiação gama (γ).

Esse processo ocorre espontaneamente e é caracterizado por uma taxa de decaimento, que depende da probabilidade de o núcleo sofrer uma transição para um estado mais estável. Ernest Rutherford descobriu que a emissão de radiação de uma substância não ocorre de maneira constante, mas sim diminui exponencialmente com o tempo.

De acordo com Tipler e Llewellyn (2008), essa dependência exponencial do tempo é uma característica fundamental da radioatividade. Trata-se de um processo estatístico, no qual o decaimento de um núcleo individual ocorre de maneira aleatória.

O número de núcleos que sofrem decaimento em um intervalo de tempo é uma variável estatística, proporcional ao número de núcleos presentes e ao intervalo de tempo dt . Se $N(t)$ representa o número de núcleos radioativos em um instante t e dN é a quantidade de núcleos que decaem no intervalo dt , temos:

$$-dN = \lambda N \cdot dt \quad (5)$$

onde:

λ = constante de decaimento, que é específica para cada isótopo radioativo

dN = variação infinitesimal no número de núcleos ($dN < 0$, pois o número de núclídeos decai com o tempo).

N = número de núcleos presentes no tempo t

dt = intervalo infinitesimal de tempo

Integrando essa equação diferencial, obtemos a expressão para o número de núcleos radioativos ao longo do tempo:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (6)$$

logo:

N_0 = número inicial de núcleos radioativos no instante $t = 0$

$N(t)$ = número de núcleos remanescentes no tempo t

t = tempo decorrido

$e^{-\lambda t}$ = fator exponencial que descreve a redução do número de núcleos ao longo do tempo

Rutherford e Soddy formularam a teoria das transformações radioativas com base em observações experimentais, demonstrando que os átomos radioativos (pais) sofrem decaimento

espontâneo, emitindo partículas alfa (α) ou beta (β) e formando novos átomos de elementos diferentes (filhos).

Para qualquer substância radioativa, o número de átomos radioativos N e a atividade A estão relacionados pela equação:

$$A = c \cdot \lambda \cdot N \quad (7)$$

então:

A = atividade, ou seja, a taxa de desintegração dos núcleos por unidade de tempo

c = coeficiente de detecção, que depende da eficiência do instrumento de medição e da natureza da substância radioativa e pode variar consideravelmente de uma substância para outra, pois depende da sensibilidade do detector e das características da radiação emitida.

Para uma mesma substância radioativa, a relação entre o número de átomos e a atividade em dois instantes diferentes pode ser expressa como:

$$\frac{N(t_1)}{N(t_2)} = \frac{A(t_1)}{A(t_2)} \quad (8)$$

Quando se comparam duas substâncias radioativas diferentes, suas atividades são dadas por:

$$A_1 = c_1 \cdot \lambda_1 \cdot N_1 \quad (9)$$

$$A_2 = c_2 \cdot \lambda_2 \cdot N_2 \quad (10)$$

Se o número de átomos que se desintegram em um intervalo de tempo for o mesmo para ambas as substâncias, então:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (11)$$

2.4 Taxa de desintegração, vida-média e meia-vida

A taxa de decaimento expressa a quantidade de eventos de desintegração que ocorrem por unidade de tempo em um sistema sujeito ao decaimento. Em termos matemáticos, ela é representada pela constante de decaimento (λ) em processos exponenciais, como o decaimento radioativo. Tanto o número de núcleos quanto a taxa de decaimento diminuem exponencialmente com o tempo.

A taxa de decaimento pode ser expressa como:

$$R = - \frac{dN}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = R_0 e^{-\lambda t} \quad (12)$$

onde:

R = taxa de decaimento no tempo t

$R_0 = \lambda N_0$ é a taxa inicial de decaimento

Segundo Tipler e Llewellyn (2008), o tempo de vida médio é uma função do número de núcleos entre t e dt , correspondendo ao número de núcleos que decaem no intervalo de tempo dt , assim:

$$f(t) = \frac{\lambda N dt}{N_0} = \lambda e^{-\lambda t} dt \quad (13)$$

sendo $f(t)$ = a distribuição temporal dos decaimentos

A função de distribuição $N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$ descreve a probabilidade de um núcleo permanecer sem decair até um determinado instante t ou a probabilidade de decaimento dentro de um intervalo de tempo específico. Para descrever o decaimento exponencial, podemos calcular o tempo de vida médio de um núcleo, que é a média ponderada dos tempos de vida dos núcleos que decaem.

A função $N(t)$ descreve a quantidade de núcleos remanescentes no tempo t , mas para determinar o tempo de vida média, precisamos calcular a média ponderada considerando todos os tempos t possíveis até o ponto em que o núcleo decai. O tempo de vida média (τ) pode ser obtido pela fórmula:

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot \frac{\lambda N_0 e^{-\lambda t}}{N_0} dt = \int_0^{\infty} t \cdot \lambda e^{-\lambda t} dt \quad (14)$$

onde a expressão $\lambda N_0 \cdot e^{-\lambda t} / N_0$ representa a probabilidade de o núcleo decair no intervalo de tempo t , ou seja, a função de densidade de probabilidade para o decaimento

Essa integral resulta em:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (15)$$

O tempo de vida médio τ é o tempo médio que leva para que um núcleo se desintegre. Ele está inversamente relacionado à constante de decaimento. Quanto maior o valor de λ , menor será o tempo de vida médio, indicando que o núcleo se desintegra mais rapidamente.

A meia-vida ($t_{1/2}$) é o intervalo de tempo necessário para que uma quantidade inicial de núcleos radioativos (N_0) se reduza à metade em decorrência do decaimento exponencial. Essa grandeza é constante para um dado material radioativo e independe da quantidade inicial de núcleos.

Após cada intervalo de meia-vida, a quantidade de núcleos remanescentes é sempre reduzida pela metade. Esse comportamento caracteriza a natureza exponencial do decaimento, sendo fundamental para a datação de materiais, estudos de radioatividade e diversos processos físicos e químicos. Esse conceito é amplamente aplicado em física nuclear, química e processos biológicos, como a eliminação de fármacos no organismo.

A meia-vida é derivada da equação $N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$, e para encontrar $t_{1/2}$, basta determinar o tempo “t” em que $N(t) = N_0/2$:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (16)$$

Dividindo ambos os lados por N_0 e aplicando o logaritmo natural:

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (17)$$

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda t_{1/2} \quad (18)$$

como $\ln(1/2) = -\ln 2$, temos:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (19)$$

ou

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \ln 2 \cdot \tau = \frac{0,693}{\lambda} = 0,693 \cdot \tau \quad (20)$$

onde:

$t_{1/2}$ = meia-vida

λ = constante de decaimento,

τ = tempo de vida média do nuclídeo

$\ln 2 \approx 0.693$, é o logaritmo natural de 2

Após n meias-vidas, o tempo transcorrido é dado por $\tau = n \cdot t_{1/2}$, e a fração da atividade remanescente é $(1/2)^n$. Essa equação não resulta exatamente em zero, mas a atividade decai progressivamente até atingir valores extremamente pequenos. Após sete meias-vidas, a atividade reduz-se para 1/128, correspondendo a menos de 1% da atividade inicial.

Segundo Kaplan (1983), após dez meias-vidas, a atividade reduz-se para 1/1024, ou aproximadamente 0,1% da quantidade original, tornando-se desprezível em comparação com o valor inicial.

2.5 Transformações radioativas sucessivas

Os isótopos radioativos ocorrem na natureza organizando-se em três séries radioativas naturais. Em cada uma dessas séries, um nuclídeo pai sofre decaimento e dá origem a um nuclídeo filho, que, por sua vez, também se desintegra, seguindo esse processo sucessivamente até resultar em um isótopo estável.

O número de átomos de cada nuclídeo presente na série varia ao longo do tempo, sendo influenciado pelas taxas de decaimento de cada etapa da sequência. Considerando três tipos de átomos em qualquer instante de tempo t , denotados por N_1 , N_2 e N_3 , e suas respectivas constantes de desintegração λ_1 , λ_2 e λ_3 , o sistema pode ser descrito pelas seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \quad (21)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (22)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3 \quad (23)$$

Essas equações descrevem a taxa de variação do número de átomos ao longo do tempo, demonstrando como a população de cada nuclídeo evolui em função dos sucessivos processos de decaimento até atingir um estado estável.

Em particular, elas mostram que o nuclídeo pai decai segundo a lei do decaimento exponencial, enquanto os nuclídeos filhos são gerados à taxa $\lambda_{n-1}N_{n-1}$. Esse comportamento pode ser descrito, de forma geral, pela seguinte equação diferencial (KAPLAN, 1983):

$$\frac{dN_n}{dt} = \lambda_{n-1}N_{n-1} - \lambda_n N_n \quad (24)$$

Essa equação expressa a variação do número de núcleos N_n ao longo do tempo, considerando que eles são continuamente gerados pelo decaimento do nuclídeo anterior da cadeia e, ao mesmo tempo, eliminados pelo seu próprio processo de desintegração. Esse modelo é essencial para prever a evolução temporal das concentrações dos nuclídeos em uma cadeia de decaimento, permitindo a descrição quantitativa das séries radioativas naturais, como as do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , que sofrem sucessivos processos de decaimento até atingirem um estado estável.

Entre as aplicações, destacam-se a datação radiométrica, utilizada para estimar a idade de fósseis e rochas, e a dosimetria radiológica, essencial para avaliar os efeitos da radiação em materiais e organismos. Além disso, o entendimento dessas transformações é fundamental em áreas como a energia nuclear, no estudo do comportamento de produtos de fissão e no gerenciamento de resíduos radioativos.

2.6 Equilíbrio secular

O conceito de equilíbrio secular é fundamental para a compreensão das séries radioativas naturais e possui diversas aplicações práticas. No equilíbrio secular, a atividade do isótopo-filho torna-se praticamente igual à do isótopo-pai, mantendo uma relação constante ao longo do tempo. Isso ocorre quando a meia-vida do isótopo-pai é significativamente maior que a do isótopo-filho, resultando em uma produção contínua do filho que se equilibra com sua taxa de decaimento. Essa relação pode ser expressa como:

$$dN_1 = \lambda_1 N_1 \cdot dt \quad \text{Eq. 25}$$

Esse equilíbrio ocorre quando a meia-vida do isótopo-pai é significativamente maior do que a do isótopo-filho ($t_{1/2} \text{ pai} \gg t_{1/2} \text{ filho}$), garantindo que a taxa de produção do nuclídeo-filho seja praticamente constante em relação à sua taxa de desintegração.

Bonotto (1986) define essa condição como equilíbrio radioativo ou equilíbrio secular, que ocorre quando a taxa de variação do número de núcleos em função do tempo é igual a zero.

Nesse estado, o número de átomos que decaem por unidade de tempo é igual ao número de átomos formados, mantendo-se um balanço dinâmico dentro da cadeia de decaimento.

O equilíbrio radioativo ocorre em um sistema fechado, onde os membros de uma série de decaimento permanecem confinados, sem perdas ou adições externas. Se o isótopo-pai decai significativamente mais lentamente do que qualquer outro membro da cadeia, ou seja, se sua meia-vida é muito maior em comparação com a de seus produtos de decaimento, a condição de equilíbrio é satisfeita.

Esse regime é denominado equilíbrio secular e pode ser expresso pela relação:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots = \lambda_{n-1} N_{n-1} = \lambda_n N_n \quad (26)$$

Em minerais de urânio, estabelece-se um equilíbrio secular, no qual há um átomo de rádio para cada $2,8 \cdot 10^6$ átomos de urânio. Sendo N_1 o número de átomos de urânio e N_2 o número de átomos de rádio, a relação é dada por: $N_1/N_2 = 2,8 \cdot 10^6$ (KAPLAN, 1983).

Na série radioativa que começa com o isótopo ^{238}U e termina com o ^{206}Pb (isótopo estável), o equilíbrio radioativo entre os membros intermediários é alcançado em diferentes intervalos de tempo. Por exemplo, no caso do ^{226}Ra e ^{222}Rn , o equilíbrio radioativo é atingido após aproximadamente 26 dias (DUARTE, 2002).

O conceito de equilíbrio secular é fundamental em diversas aplicações, como nas séries radioativas naturais, em que nuclídeos como $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$ mantêm um equilíbrio ao longo do tempo. Ele também é relevante na produção de radionuclídeos, como no gerador de ^{99}Tc ($^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc}$), amplamente utilizado na medicina nuclear.

Além disso, em estudos geológicos, a análise de séries radioativas contribui para a determinação da idade de rochas e minerais, fornecendo informações sobre a formação e evolução da Terra. Em contextos ambientais, o equilíbrio secular é útil para monitorar a dispersão de contaminantes radioativos, contribuindo para a avaliação de riscos e a gestão ambiental.

2.7 Séries radioativas

As séries de decaimento se dispõem em quatro grupos: ^{232}Th (série do tório), ^{238}U (série do urânio), ^{235}U (série do actínio), que são naturais (Figura 1), e ^{237}Np (série do netúnio), que é artificial. Essas séries terminam em isótopos estáveis, sendo um exemplo de como os elementos instáveis buscam alcançar a estabilidade por meio de sucessivas transmutações. Cada série tem características distintas, mas todas seguem o princípio de que, ao final do processo, o elemento resultante é estável (Figura 1).

A série do tório inicia com o ^{232}Th e passa por 12 transformações, com 7 decaimentos α e 5 β^- . A fórmula geral dessa série é $4n$, e o último nuclídeo da cadeia é o ^{208}Pb (isótopo estável). Esta série é relevante para as geociências, pois o tório é encontrado em minerais como a monazita, sendo útil em diversos estudos acadêmicos e aplicações científicas.

A série do urânio começa com o ^{238}U e apresenta 14 transmutações, consistindo em 8 decaimentos α e 6 β^- . A fórmula geral dessa série é $4n + 2$, e o elemento final é o ^{206}Pb (nuclídeo estável). Essa série é amplamente estudada em aplicações de datação e no entendimento dos processos nucleares naturais, já que o urânio é um dos radionuclídeos mais estudados na área de radiometria.

A série do actínio se origina com o ^{235}U , passando por 11 transformações, com 7 decaimentos α e 4 decaimentos β^- . A fórmula geral da série é $4n + 3$, e o último nuclídeo da série é o ^{207}Pb (isótopo estável). A série do actínio é particularmente relevante em contextos nucleares, devido à sua associação com a produção de energia e seu uso em reatores nucleares.

Figura 1: Séries naturais de decaimento radioativo dos núclídeos ^{238}U ($4n+2$), ^{232}Th ($4n$) e ^{235}U ($4n+3$).

	U-238				Th-232				U-235					
U	U-238 4,49x10 ⁹ a		U-234 2,48x10 ⁵ a							U-235 7,13x10 ⁸ a				
Pa	↓	Pa-234 1,18 min	↓							↓	Pa-231 3,43x10 ⁴ a			
Th	Th-234 24,1 d		Th-230 7,5x10 ⁴ a			Th-232 1,39x10 ¹⁰ a		Th-228 1,9 a		Th-231 25,6 h	↓	Th-227 18,6 d		
Ac			↓			↓	Ac-228 6,13 h	↓			Ac-227 22,0 a	↓		
Ra			Ra-226 1,622 a			Ra-228 6,7 a		Ra-224 3,64 d				Ra-223 11,1 d		
Fr			↓					↓				↓		
Rn			Rn-222 3,83 d					Rn-220 54,5 s				Rn-219 3,92 s		
At			↓					↓				↓		
Po			Po-218 3,05 min	Po-214 1,6x10 ⁻⁴ s	Po-210 138 d			Po-216 0,16 s	Po-212 3,0x10 ⁻⁷ s			Po-215 1,8x10 ⁻³ s		
Bi			↓	Bi-214 19,7 min	↓	Bi-210 50 d	↓	↓	Bi-212 60,5 min	↓		↓	Bi-211 2,16 min	
Pb			Pb-214 26,8 min	↓	Pb-210 22,2 a	Pb-206		Pb-212 10,6 h	↓	Pb-208		Pb-211 36,1 min	↓	Pb-207
Tl								Tl-208 3,1 min					Tl-207 4,79 min	

Fonte: Ku & Broecker (1976).

2.8 Decaimento Alfa (α)

O núcleo que apresenta um número excessivo de prótons e nêutrons pode se tornar instável devido à repulsão eletrostática entre os prótons, que pode ultrapassar a força nuclear atrativa de curto alcance (da ordem do diâmetro nuclear). Nesse processo, o núcleo pode emitir partículas compostas por 2 prótons e 2 nêutrons (núcleo de $^4\text{He} \rightarrow$ partícula alfa), liberando também uma grande quantidade de energia. Essas partículas saem do núcleo atômico com alta velocidade, cerca de 20.000 km/s, e possibilitam o descarte de 2 cargas elétricas positivas (2 prótons e 2 nêutrons), num total de 4 núcleons. No entanto, uma parcela considerável de energia se perde durante o percurso.

A partícula alfa pode ser absorvida pelo meio, como uma folha de papel ou vários centímetros de ar. A ionização gerada pela partícula alfa, ao interagir com a matéria, depende da quantidade de moléculas atingidas e da forma como interage com elas. Em geral, os núcleos alfa-emissores possuem número atômico elevado, e, em alguns casos, a emissão pode ocorrer espontaneamente.

A massa que se perde no sistema é convertida em energia cinética dos produtos da reação, conforme descrito pela equação $E = m \cdot c^2$, onde a massa é proporcional a uma determinada quantidade de energia (AQUINO, K.; AQUINO, F., 2012; TAUHATA *et al.* 2013) (Figura 2).

Exemplo de atividade alfa, o isótopo-pai ^{228}Th (radioativo) decai e forma o isótopo-filho ^{224}Ra (também radioativo):

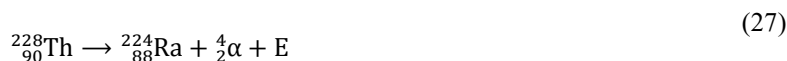
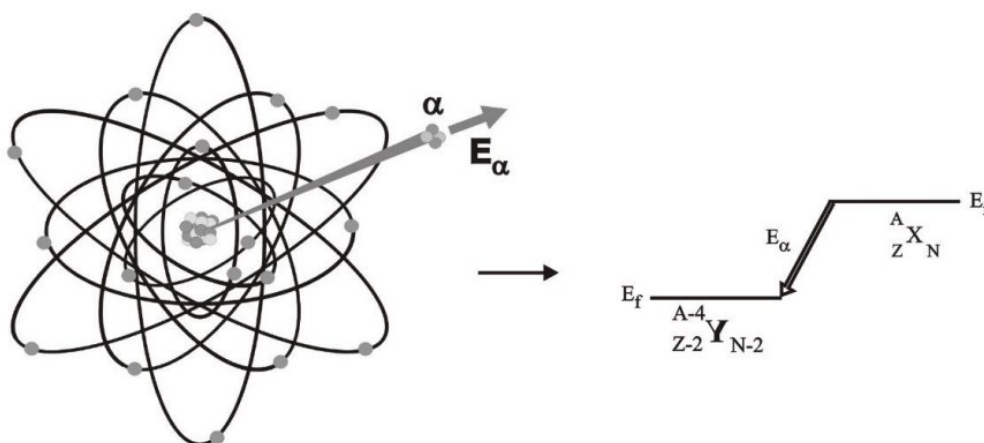


Figura 2: Decaimento alfa.



Fonte: Tauhata *et al.* (2013).

2.9 Decaimento Beta (β^-)

O decaimento beta corresponde à emissão de um elétron (e^-) ou um pósitron (e^+) pelo núcleo atômico. Nesse processo, a massa (A) permanece constante, mas o número atômico (Z) ou o número de nêutrons (N) se modifica. Um núcleo com número excessivo de nêutrons tende à estabilidade, através do decaimento beta negativo, onde ocorre a conversão de um nêutron em um próton, com a emissão um elétron, que é a partícula β^- . Durante o decaimento, um nêutron emite um elétron e um antineutrino e se torna um próton (TIPLER; LLEWELLYN, 2008).

Nas transições beta, ocorrem mudanças de um estado do núcleo-pai para um ou mais estados do núcleo-filho. Esses estados são determinados por parâmetros como energia, momento angular total e paridade, o que pode levar a diferentes tipos de transições. A energia

da transição é definida, mas é dividida entre o elétron e o neutrino. O valor dessa energia pode variar de 0 até um valor máximo, denominado E_{\max} , e o espectro da radiação beta detectada será contínuo (TAUHATA *et al.* 2013) (Figura 3).

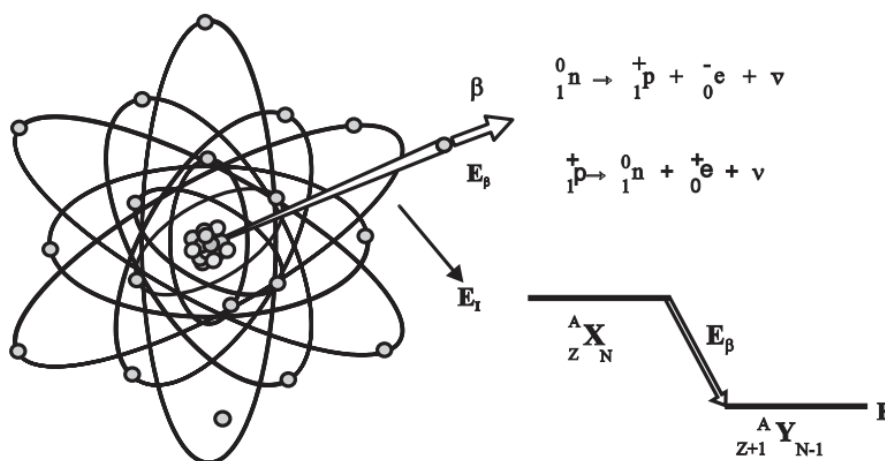


As partículas β^- e β^+ possuem energia menores que a das partículas α no momento da desintegração. Porém, sua velocidade é muito maior, 0,995 de c^2 , são muito mais penetrantes, por serem mais leves, sofrem desvios mais facilmente através dos núcleos, de maneira que suas trajetórias normalmente não são retas (AQUINO, K.; AQUINO, F., 2012).

Quando há excesso de prótons, é emitida uma partícula beta positiva, onde acontece a transmutação de um próton em nêutron. A partícula beta positiva é sua antipartícula (ou antimatéria) sendo denominada de pósitron.



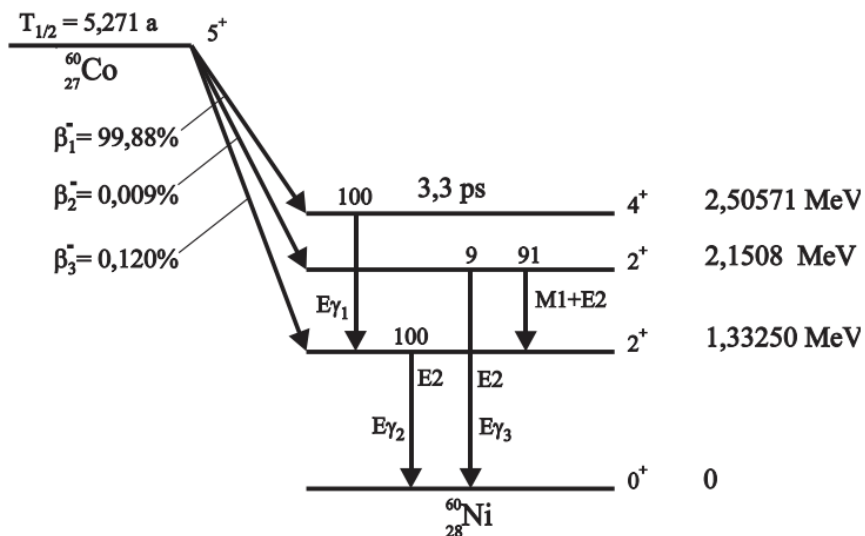
Figura 3: Decaimento beta.



Fonte: IAEA, (2011).

A emissão de mais de uma radiação beta em um decaimento pode acontecer através de processos intercalados, com probabilidades de ocorrência de acordo com o grau de facilidade ou de dificuldade para ocorrer a transmutação e que depende da diferença de energia e das características físicas (números quânticos) entre os estados inicial e final (TAUHATA *et al.* 2013) (Figura 4).

Figura 4: Representação do decaimento β para diferentes energias e probabilidades.



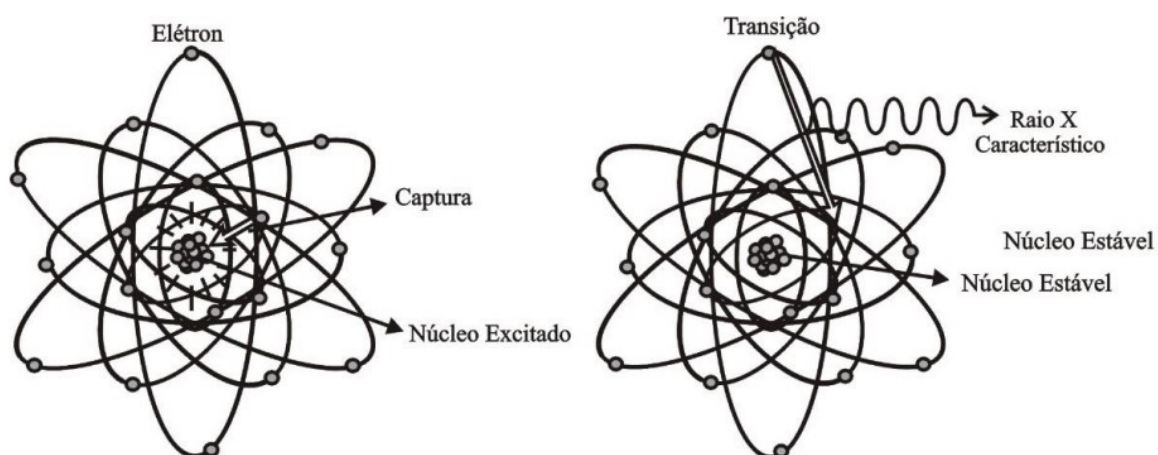
Fonte: Tauhata *et al.* (2013).

2.10 Captura Eletrônica

Pode ocorrer junto com o decaimento β em alguns núcleos, um elétron (e^-) de um orbital mais interno é atraído pelo núcleo instável onde se combina com um próton (Z) para dar origem a um nêutron (N). Para núcleos de número atômico elevado, este tipo de transformação é bem possível e disputa com o processo de emissão β^+ . Na situação não ocorre emissão radioativa, exceto a do neutrino. Entretanto, a captura de um elétron da camada interna da eletrosfera, gera uma vacância que, ao ser completada, ocasiona a emissão de raios X característicos (TAUHATA *et al.* 2013) (Figura 5).



Figura 5: Captura eletrônica e emissão de raio X.



Fonte: Tauhata *et al.* (2013).

3. INTERAÇÃO DAS RADIAÇÕES COM A MATÉRIA

3.1 Radiação e interação

A relevância do estudo da interação das radiações ionizantes com a matéria, se deve aos resultados dessas interações, e na transferência de energia da radiação para o meio. Existindo uma diferença entre interação e radiação ionizante.

Interação representa a ação de uma força e o efeito causado (reação). Radiação ionizante é qualquer radiação, com ou sem massa de repouso e que pode remover elétrons de átomos e moléculas (YOSHIMURA, 2009).

A interação com os materiais, podem ocasionar: excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo.

- a) Excitação atômica ou molecular: os elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio e, ao retornarem, transmitem a energia excedente através da emissão de um fóton de luz ou raio X característico.
- b) Ionização: os elétrons são removidos dos orbitais de equilíbrio por meio das radiações, resultando em elétrons livres de alta energia, íons positivos ou radicais livres quando ocorrem quebra de ligações químicas.
- c) Ativação do núcleo: quando a energia da interação da radiação é superior a energia de ligação dos núcleons com um material, pode ocasionar reações nucleares, resultando num núcleo residual e na emissão de radiação. A absorção de nêutrons de baixa energia (também chamados nêutrons térmicos), pode acontecer com certa periodicidade; dependendo da natureza da matéria irradiada e da probabilidade de captura do nêutron pelo núcleo deixando-o também em um estado excitado.
- d) Radiação de freamento: as radiações geradas por partículas carregadas (alfa, beta e elétrons acelerados), ao se relacionar com a matéria, podem transmutar parte de sua energia de movimento, em radiação eletromagnética (~ 5%). Designada de raios X de freamento, é o produto da interação entre os campos elétricos da partícula incidente, do núcleo e dos elétrons atômicos. Verifica-se a maior probabilidade de interação entre elétrons com átomos de número atômico elevado (TAUHATA *et al.* 2013).
- e) Radiação eletromagnética: fótons com energia acima de 12 eV, de acordo com sua proveniência recebe as denominações; raios X – causados pelas desexcitações atômicas e pela desaceleração de partículas carregadas (Bremsstrahlung), raios

gama – oriundos de desexcitações nucleares, e fótons de aniquilação – resultantes da aniquilação de pares partícula-antipartícula.

- f) Partículas eletricamente carregadas com energia cinética superior as energias térmicas e ligação de elétrons atômicos (partículas carregadas rápidas). Suas origens devem-se a emissão através de núcleos atômicos (partículas alfa e beta e os produtos de fissão nuclear), a ejeção por átomos (elétrons Auger), feixes gerados em aceleradores de partículas (elétrons, pósitrons, prótons, dêutrons, íons em geral, de quaisquer números atômicos ou número de massa), a radiação cósmica primária ou decorrência de seu contato com a atmosfera (múons, píons etc.), produtos de reações nucleares.
- g) Nêutrons livres: com energia cinética variável, e de diversas origens (YOSHIMURA, 2009).

3.2 Interação de fótons com a matéria

O fóton apresenta caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso e pode interagir com o átomo todo, com o núcleo atômico ou com um elétron em um orbital. Este fenômeno probabilístico é denominado como secção de choque. No caso da interação da radiação com a matéria, é empregado o conceito de secção de choque total por átomo. Quando a radiação eletromagnética incide em um meio material, são esperados os seguintes resultados; absorção, espalhamento e transmissão da radiação. Mas quando a radiação eletromagnética é ionizante, ela é capaz de ionizar a matéria em questão (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Fótons interagem com as partículas carregadas (elétron ou pósitron) de um determinado meio, através do campo eletromagnético; partículas carregadas atuam em elétrons por intermédio de interações coulombianas consecutivas e os nêutrons atuam no núcleo atômico sobre os prótons e os nêutrons devido a força nuclear forte (YOSHIMURA, 2009).

As interações com os núcleos atômicos podem ocorrer desta forma: interações diretas fóton-núcleo, (a fotodesintegração, por exemplo) ou interações do fóton com o campo eletrostático nuclear (produção de pares). Podem, também, ocorrer interações entre os fótons e os elétrons orbitais, sendo classificadas como interações com elétrons fracamente ligados, como por exemplo, o espalhamento Thomson, o Efeito Compton e a produção de tripletos, e interações com elétrons fortemente ligados, como o Efeito fotoelétrico.

Radiações eletromagnéticas podem penetrar em um material, percorrendo grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação. Este poder de penetração depende do modo como o fóton atravessa o material. Ele pode penetrar o material sem interagir. Pode interagir e ser completamente absorvido pela deposição de sua energia. Pode, ainda, interagir e ser espalhado de sua direção original, possivelmente depositando parte de sua energia. Como tais processos são randômicos, é necessário, então, falar em termos de probabilidade de ocorrência das interações. Os fenômenos de interação atômica variam de acordo com a energia da radiação, de modo que esta continue sendo absorvida, espalhada ou transmitida (KNOL, 2011; OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Existem algumas interações possíveis com o átomo, com elétrons atômicos ou com o núcleo; através da interação da radiação eletromagnética, que compreende a faixa energética dos raios X e dos raios gama. E a chance de não-interação, isto é, a interação da radiação eletromagnética (REM) pode percorrer trajetórias num dado material sem modificá-lo e sem se modificar. As probabilidades de interação (e de não-interação) baseiam-se nas características do meio e da radiação. A REM ionizante é descrita, em sua maioria, como um agrupamento de partículas, os fótons. A energia de cada fóton $E = h\nu$ ($h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck) corresponde um momento relacionado a $h\nu/c$, e assim, pode acontecer “colisões”, em que o fóton transfere energia e momento para outras partículas. Estas interações ocorrem na faixa de energia correspondente de keV a MeV (YOSHIMURA, 2009).

3.3 Radiações eletromagnéticas ionizantes

A radiação eletromagnética é composta pela vibração simultânea dos campos magnético e elétrico, que são perpendiculares entre si, gerados durante a transição e pela movimentação da carga e momento magnético da partícula, no momento que muda seu estado de energia, caracterizado pelo momento angular, spin e paridade. No momento de transição de estado, a energia da partícula varia de um valor inicial E_i para um valor final E_f , liberando energia:

$$E = E_i - E_f \quad (31)$$

As radiações ionizantes importantes são: os raios X e os raios gama. Estes fótons são capazes de atravessar um material, alcançando grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação. A capacidade de penetração depende da probabilidade ou secção de choque de

interação para a natureza do evento, que pode absorver ou espalhar a radiação incidente. A inserção dos raios X e dos raios gama é superior à das partículas carregadas, e a probabilidade de interação depende muito do valor de sua energia. Raios X se originam na eletrosfera, ou no freamento de partículas carregadas no campo eletromagnético do núcleo atômico ou dos elétrons (TAUHATA, *et al.* 2013).

Quando a energia dos fótons ultrapassa o valor da energia de ligação dos núcleons, cerca de 8,5 MeV, pode ocorrer as reações nucleares. Assim, para radiações eletromagnéticas com energia de valor no intervalo de 0.1 e 10 MeV (comprimento de onda λ de aproximadamente 40 fm) podem ativar a maioria dos elementos químicos com os quais interagir. Nesta região de energia ocorrem as denominadas reações fotonucleares por ressonância gigante. Os principais modos de interação, excluindo as reações nucleares são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares (TAUHATA, *et al.* 2013).

3.4 Os raios X

A descoberta se deve a Röntgen, que observou que os raios X são produzidos quando um feixe de raios catódicos atinge um alvo sólido de metal, como tungstênio ou platina. Em seu experimento, um tubo de raios catódicos produzia fluorescência em um anteparo coberto com cianeto de bário e platina, montado a uma certa distância do tubo.

Observou que, ao serem colocados entre o tubo e o anteparo, materiais opacos reduziam a intensidade dos raios X, mas não a eliminavam completamente, provando que essa radiação pode atravessar substâncias opacas à luz ordinária. Também verificou que os raios X podem escurecer diferentes tipos de chapas fotográficas e ionizar gases. A ionização de gases pelos raios X é usada para medir a intensidade da radiação. A propagação ocorre em linha reta (a partir da fonte) e não pode ser desviada por campos elétricos ou magnéticos, o que levou à conclusão de que os raios X não são partículas carregadas.

Trabalhos posteriores revelaram que os mesmos podem ser refletidos, refratados e difratados, provando que são radiações eletromagnéticas, com um comprimento muito pequeno (KAPLAN, 1983).

Raio X é a designação dada à um fóton de alta energia que se origina na eletrosfera ou no freamento de partículas carregadas no campo eletromagnético do núcleo atômico ou dos elétrons, os raios X característicos se relacionam a fenômenos que retiram elétrons da

eletrosfera do átomo (captura eletrônica, por exemplo), o espaço vago originado pelo elétron é rapidamente preenchido por algum elétron de orbitais superiores. Ao passar de um estado menos excitado para outro mais excitado, a energia excedente do elétron é liberada através de uma radiação eletromagnética; onde, a diferença energética é igual ao estado inicial menos o final.

O nome “característico” se origina dos fótons emitidos que por transição, são monoenergéticos e revelarem detalhes da estrutura eletrônica do elemento químico e, assim, sua energia e intensidade relativa permitem a identificação do elemento de origem. Os raios X característicos são, portanto, dependentes dos níveis de energia da eletrosfera e, dessa forma, seu espectro de distribuição energética é discreta, variam de alguns eV a dezenas de keV (TAUHATA, *et al.* 2013).

3.5 Os raios gama γ

Ao decair por emissão β ou emissão α , um núcleo tem seus prótons e nêutrons em estado diferente da configuração de equilíbrio (fundamental), estando alocados em estados excitados. Para atingir o estado fundamental, emitem o excesso de energia na forma de radiação eletromagnética: radiação gama γ , que consistem em fótons com elevada energia (ordem de até 10 MeV), emitidos pelo núcleo no momento do decaimento (TAUHATA, *et al.* 2013).

No decaimento gama não muda a massa ou o número atômico, pois, trata-se apenas energia de excitação e o núcleo pode ainda ficar num estado excitado de baixa energia, a emissão de fótons se relaciona com um rearranjo de núcleons dentro do núcleo ou elementar excitação de estados energéticos gerais das mais altas para as energias mais baixas (Figura 6).

A espectroscopia gama tem contribuído com informações e princípios fundamentais da estrutura nuclear, de modo que podem ser definidos fundamentos com maiores certezas: spin, paridade e níveis energéticos. Desta forma, elucidar o núcleo como uma carga em movimento que geram campos elétricos e magnéticos (dipolo elétrico e dipolo magnético), de modo que o dipolo elétrico ($L=1$) possuindo paridade negativa e dipolo magnético dispendo paridade oposta (positiva).

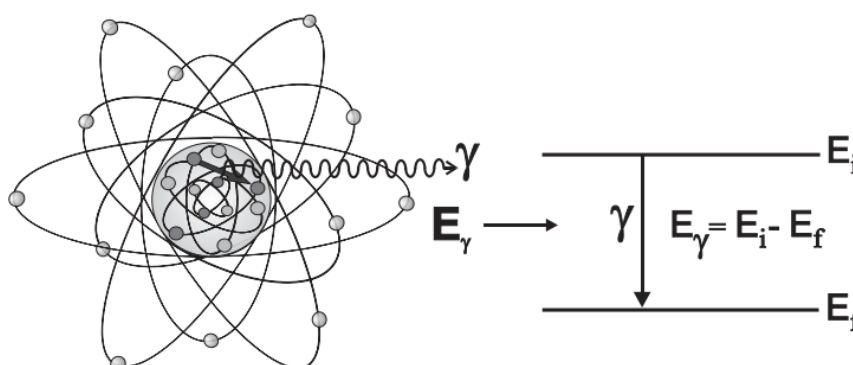
A paridade de um estado depende do seu momento angular orbital (l), $\pi = (-1)^l$. A distinção dos momentos angulares totais dos estados, iniciais e finais ($j_i - j_f = l$) de um núcleon,

é denominada de multipolaridade da transição. Para valores de $l = 0,1,2,3,4\dots$ as transições gama são denominadas de monopolo, dipolo $L=1$, quadrupolo $L=2$, octupolo $L=3$.

Quando a paridade transicional pode ser informada por $\pi = (-1)^l$, a classificação da transição fica: elétrica (dipolo elétrica $L=1$, quadrupolo elétrica $L=2$, octupolo elétrica $L=3\dots$) quando apresentada por $\pi = (-1)^{l+1}$, é definida como do tipo magnética (dipolo magnética = M1, quadrupolo magnética = M2, octupolo magnética = M3...), sendo geralmente as transições elétricas mais intensas que as equivalentes magnéticas com a mesma multipolaridade. (EISENBERG & GREINER, 1970).

A probabilidade de ocorrer as transições pode ser prevista pelos modelos de Partícula Simples e de Camadas. E existem também as transições gama coletivas, provenientes das vibrações ou rotações coletivas nucleares, estas têm intensidades superiores que as transições “convencionais” e são previstas pelos Modelos Nucleares Coletivos.

Figura 6: Decaimento gama.



Fonte: IAEA, (2011).

3.6 Coeficiente de atenuação linear total, μ

A absorção da radiação ionizante pela matéria ocorre por meio da atenuação exponencial da intensidade de um feixe homogêneo de raios γ (ou raios X) ao atravessar uma placa fina de determinado material. Quando um feixe de intensidade I incide sobre uma lâmina de espessura Δx , a variação da intensidade é proporcional à intensidade incidente e à espessura, sendo descrita por:

$$\Delta I = -\mu \cdot I \cdot \Delta x \quad (32)$$

A constante de proporcionalidade μ é denominada coeficiente de atenuação linear e representa a probabilidade de o feixe sofrer processos de interação como espalhamento Compton, absorção fotoelétrica ou produção de pares. Por esse motivo, também é chamado de coeficiente de atenuação linear total (Figura 7).

Se os fótons dos raios γ possuem a mesma energia (feixe monoenergético), o valor de μ independe da espessura x . Assim, a integração da Eq. 32 conduz à equação de atenuação:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (33)$$

A equação (33) descreve a intensidade da radiação I após o feixe de intensidade inicial I_0 atravessar uma espessura x de material.

A intensidade também pode ser expressa em termos da energia dos fótons e do fluxo:

$$I = B \cdot h \cdot \nu \quad (34)$$

sendo:

B = é o número de fótons gama que atravessam uma unidade de área por unidade de tempo (fluxo de fótons)

$h\nu$ = é a energia de cada fóton

De acordo com Kaplan (1983), o fluxo de fótons também sofre atenuação ao atravessar o material, obedecendo à relação:

$$\frac{B}{B_0} = e^{-\mu x} \quad (35)$$

Para que as equações (33, 34 e 35) sejam aplicáveis, é necessário que as seguintes condições sejam satisfeitas:

- o feixe de raios gama seja monoenergético, ou seja, que os fótons tenham a mesma energia (feixe homogêneo)
- o feixe seja colimado, isto é, direcionado com um pequeno ângulo sólido;
- o absorvedor seja suficientemente fino, de modo a garantir atenuação tênue e sem múltiplas interações;
- seja utilizada uma montagem experimental adequada para a análise da atenuação de um feixe de radiação ionizante

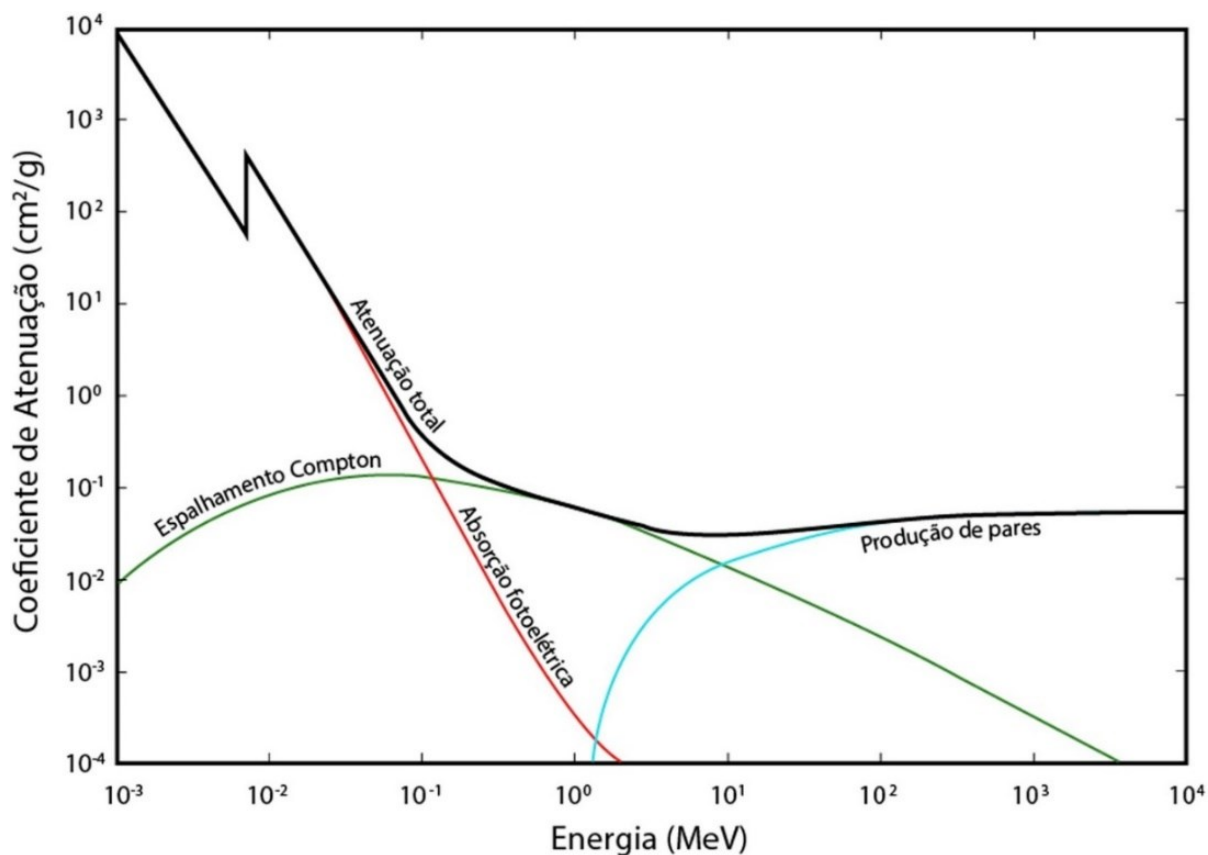
Esta montagem proporciona um feixe colimado fino e resulta uma “boa geometria”, que pode ser verificada experimentalmente pelas equações (34) e (35). Blindagens espessas de

chumbo, separadas por um espaço estreito atuam como um colimador, os fótons são retirados do feixe através de absorção ou espalhamento. A diminuição na intensidade do feixe ao atravessar o acesso na placa, mede os efeitos dos fenômenos de absorção direta e deflexão simultaneamente.

Após diversas análises experimentais, foi determinado que o coeficiente de absorção μ , depende da natureza do absorvedor e da energia inicial dos raios gama. Para alguns elementos, o coeficiente de absorção decresce de modo que a energia dos raios γ cresce. Assim como μ muda em função dos elementos, cujo valor, geralmente é maior em núcleos pesados e menor em núcleos leves (KAPLAN, 1983).

Na Figura 7, observam-se os coeficientes de atenuação do chumbo por energia: azul (efeito fotoelétrico), vermelha (Compton) e verde (produção de pares). Modificado de Knol (2011), com base em Sá *et al.* (2017).

Figura 7: Coeficientes de atenuação do chumbo em função da energia



Fonte: Sá *et al.* (2017).

3.7 Ensaio não destrutivo (NDA)

Conforme descrito na equação (33), quando um feixe de radiação gama ou X incide sobre um material de espessura x , parte do feixe é espalhada, parte é absorvida pelos processos já descritos, e uma fração atravessa o material sem interagir. A intensidade I do feixe emergente está relacionada à intensidade inicial I_0 do feixe incidente (TAUHATA *et al.* 2013).

O ensaio não destrutivo (NDA) de material nuclear envolve desafios como amostras de grandes volumes e significativa autoatenuação. Os recipientes típicos variam desde garrafas de 2 L até tambores de 220 L, e mesmo pequenas amostras com alta concentração de material nuclear podem apresentar considerável atenuação interna. Embora a autoatenuação de raios gama possa, muitas vezes, ser desprezada em papéis de filtro ou pequenos frascos utilizados em aplicações radioquímicas, ela geralmente não pode ser ignorada em medições NDA de material nuclear (PARKER, 1991). Recomenda-se, ainda, que os padrões de calibração sejam escolhidos de forma que suas massas do(s) nuclídeo(s) de interesse abranjam a faixa de massa esperada para os itens a serem analisados.

O fato mais importante na aplicação da espectroscopia de raios gama é que a taxa de contagem bruta para um determinado raio gama geralmente não é proporcional à quantidade emitida pelo nuclídeo. Razões para a falta de proporcionalidade devem-se a processos eletrônicos relacionados ao tempo morto, empilhamento de pulsos e auto-atenuação na amostra. Ensaio de raios gama precisos exigem configurações precisas tanto para perdas eletrônicas quanto perdas causadas pela auto-atenuação na amostra (PARKER, 1991).

O uso de padrões de calibração reduz ou elimina a necessidade de se conhecer com precisão a eficiência do detector, a geometria de contagem e atividade específica. Os padrões de calibração devem ser escolhidos de forma que a energia dos nuclídeos de interesse abranja a faixa de massa esperada para os itens a serem ensaiados.

A precisão do NDA dos raios gama é geralmente determinada mais pela uniformidade e homogeneidade da amostra do que pela precisão dos cálculos dos fatores de correção de auto atenuação. As formas especificadas melhores são: a forma real da amostra, um ponto, uma linha.

O fator de correção para auto atenuação varia em função de alguns parâmetros. Os mais significativos estão em ordem decrescente de importância:

- μ do material da amostra
- o volume e a forma do material da amostra
- μ do recipiente da amostra
- o tamanho e a forma do recipiente da amostra
- a posição e a orientação da amostra em relação ao detector
- o tamanho a forma e a eficiência do detector

Raios gama são radiações eletromagnéticas e não possuem carga elétrica e não podem ser desviados por campos elétricos ou magnéticos, por consequência medidas diretas de sua energia com um espectrômetro magnético não são possíveis. O mecanismo de absorção (e interação) de raios gama pela matéria também é diferente do mecanismo das partículas carregadas, como indicado pelo poder de penetração muito maior dos raios gama.

A propriedade básica da absorção de raios gama é o decréscimo exponencial na intensidade da radiação quando um feixe de raios γ homogêneo passa através de uma placa fina de matéria. Quando um feixe de raios γ de intensidade I incide sobre uma placa fina de espessura Δx , a mudança na intensidade do feixe ao passar através da placa é proporcional à espessura e intensidade incidente, como visto na equação (32).

O coeficiente de atenuação pode variar com sua massa, seu estado físico ou fase. A água por exemplo, pode ter valores diferentes de acordo com seu estado físico; de vapor, líquido ou sólido (gelo). Devido a isto, se estabelece os valores de μ divididos pela densidade do material, ρ , tornando-os independentes de sua fase, cuja denominação é Coeficiente Mássico de Atenuação ou Coeficiente de Atenuação em Massa (μ/ρ). Assim o coeficiente de atenuação pode ser descrito em função da massa μ_m (TAUHATA, *et al.* 2013).

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (36)$$

3.8 Interação dos raios gama com a matéria

Raios γ são radiações eletromagnéticas, não possuem carga elétrica, seu poder de penetração é superior ao das partículas, a interação dos raios γ com a matéria é muito diferente da interação das partículas (α e β , por exemplo) com meios materiais. Os raios gama provém do núcleo, enquanto os raios X são radiações de alta energia resultantes dos saltos dos elétrons extranucleares em átomos, ou produzidos por fontes artificiais.

Quando um feixe de fótons gama precipita-se sobre um absorvedor, fótons podem ser removidos do feixe e absorvidos, ou espalhados para fora do feixe. O número de fótons que podem ser retirados na abertura por meio de uma espessura Δx do absorvedor, é proporcional a Δx . Esta relação prediz a lei de absorção exponencial, como mostrado nas equações (32) e (33) (KAPLAN, 1983).

A intensidade resultante do feixe I está relacionada à intensidade I_0 do feixe incidente; é dada pela equação (33) e sendo μ a possibilidade de sofrer atenuação; proveniente dos fenômenos: espalhamento Compton, absorção fotoelétrica ou formação de pares. Assim μ é designado como Coeficiente de Atenuação Linear Total, então (TAUHATA, et al. 2013):

$$\mu = \sigma + \kappa + \tau \quad (37)$$

σ : Compton total (espalhamento e absorção)

κ : Efeito fotoelétrico

τ : Formação de par.

E cada um destes coeficientes de absorção (ou atenuação total) se relacionam com a sessão de choque correspondente.

As reações nucleares podem acontecer quando a energia dos fótons supera a energia de ligação dos núcleons, em torno de 8,5 MeV. Quando o valor da energia se encontra no intervalo de 10 MeV a 50 MeV, é capaz de ativar muitos elementos químicos com os quais interage e é nesta região energética que acontecem as reações fotonucleares por ressonância gigante (TAUHATA, et al. 2013).

3.9 Efeito Compton

O efeito Compton trata-se do espalhamento de um fóton por um elétron fracamente ligado ao orbital, (ou livre) do material onde ocorre uma colisão elástica entre um fóton de radiação gama (γ) e um elétron livre (ou de baixa ligação), uma vez que a energia do fóton é muito maior que a energia do elétron, que se encontra inicialmente em repouso. O fóton transfere parte da energia ao elétron e este é espalhado, fazendo um ângulo com a direção do raio gama incidente o fóton espalhado tem sua energia reduzida (Figura 8).

O elétron que recebe uma parte da energia, denominado de elétron de recuo; permanece dentro do material, se deslocando em outra direção e com menor energia. A transferência energética é variável depende da direção do elétron emergente, sendo esta aleatória. Os valores da energia transferida vão de zero até um valor máximo. O ângulo de espalhamento do fóton pode ir de $\theta = 0^\circ$ (espalhamento frontal) até $\theta = 180^\circ$ (retro espalhamento), passando por $\theta = 90^\circ$ (espalhamento lateral). A energia do fóton espalhado E'_γ se relaciona da energia do fóton incidente E_γ , do ângulo de espalhamento θ em relação à direção do fóton incidente, (MONTANHEIRO *et al.* 1977; TAUHATA, *et al.* 2013; YOSHIMURA, 2009), então:

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \alpha (1 - \cos\theta)} \quad (38)$$

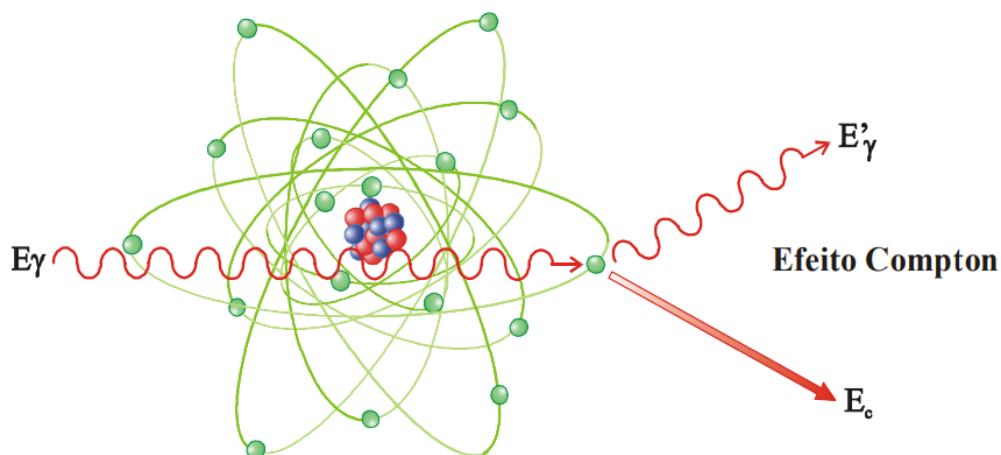
onde

$$\alpha = \frac{E_\gamma}{m_0 \cdot c^2} \quad (39)$$

Sendo as energias do fóton espalhado; para $\theta = 0^\circ$ energia máxima e para $\theta = 180^\circ$ energia mínima. A energia cinética máxima \mathcal{T} do elétron de recuo será:

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_{\max} = E_\gamma \cdot \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha} \quad (40)$$

Figura 8: Efeito Compton.



Fonte: Tauhata *et al.* (2003).

3.10 Efeito fotoelétrico

No efeito fotoelétrico ocorre a transferência total da energia ionizante, radiação X ou radiação gama (que desaparecem). O processo de interação acontece entre um fóton e um elétron orbital fortemente ligado a estrutura atômica, o fóton é completamente absorvido e o elétron é ejetado com energia cinética; sendo liberado para se mover no material. Este elétron expelido é denominado fotoelétron (TAUHATA, *et al.* 2013; YOSHIMURA, 2009).

A energia cinética adquirida por esse elétron é a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron ao átomo:

$$E_c = h\nu - B_e \quad (41)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência e B_e é a energia de ligação do elétron ao orbital.

A energia cinética E_c difere da energia do fóton B_e (valor constante); podendo ser utilizada como método de identificação da origem do fóton e de sua energia em um detector. (TAUHATA, *et al.* 2013; YOSHIMURA, 2009),

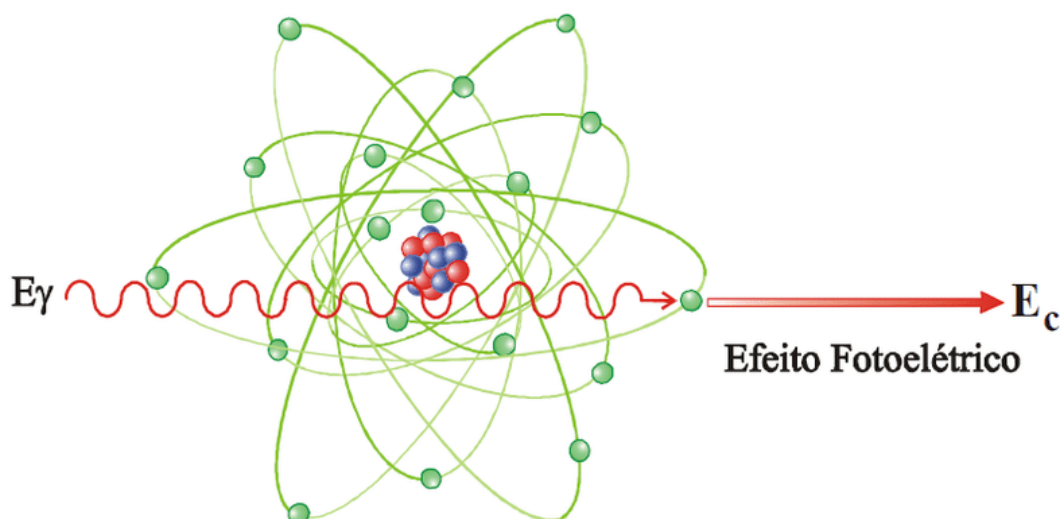
A energia ($h\nu$) do fóton incidente excede a energia de ligação dos elétrons nas camadas do mesmo átomo; onde a probabilidade de acontecer o efeito fotoelétrico, é superior para os elétrons que possuem maior energia de ligação, ou seja, os elétrons das camadas K, L e M. E ainda, a possibilidade é que ocorra na camada K (~ 80%). A energia cedida ao fotoelétron não é o bastante para ejetá-lo fora do átomo, mas é o suficiente para ionizar o átomo. Nesta situação,

o fotoelétron adquire uma posição em uma órbita superior, deixando o átomo excitado (Figura 9).

Quando o fóton incide no átomo, a orientação de saída do fotoelétron depende da energia recebida. Para altas energias (acima de 3 MeV), o elétron tende a sair na direção e no sentido do fóton; para baixas energias (abaixo de 20 keV), a probabilidade é que o elétron saia com um ângulo de 70° , devido à ação dos campos elétrico e magnético. O efeito fotoelétrico é predominante para átomos com número atômico (Z) elevado e para baixas energias. (TAUHATA, *et al.* 2013).

O alcance de um fotoelétron com energia de 1 MeV é aproximadamente 1,8 mm no NaI(Tl) e 0,8 mm no Ge; substâncias usadas para a fabricação de detectores de radiação.

Figura 9: Efeito Fotoelétrico.



Fonte: Tauhata *et al.* (2003).

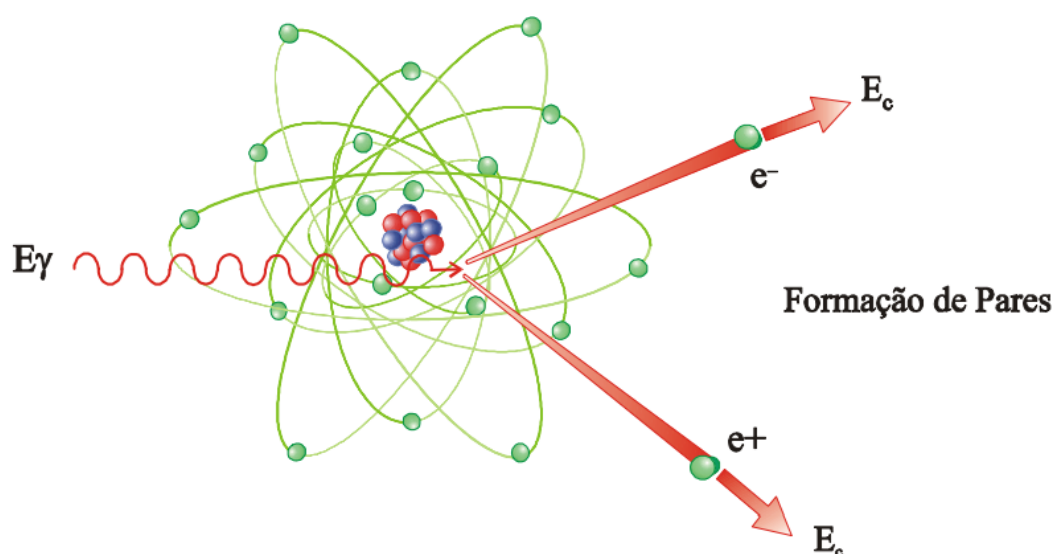
3.11 Produção de pares (elétron-pósitron)

Dentre os processos de absorção da radiação de alta energia, a produção de pares elétron-pósitron é predominante. Nesse fenômeno, um fóton com energia superior a 1,022 MeV (equivalente ao dobro da massa de repouso do elétron) interage com o campo elétrico de um núcleo atômico, preferencialmente de número atômico elevado (Z). Nessa interação, toda a energia do fóton é absorvida e convertida em massa de repouso, originando um par elétron-pósitron (partícula-antipartícula), que gradualmente perde sua energia cinética por meio de excitação e ionização. Ambas as partículas transferem essa energia cinética à matéria, sendo

que o pósitron eventualmente se aniquila com um elétron, dando origem a dois fótons de 511 keV cada. Para que o fenômeno ocorra, as grandezas energia, carga e momento devem ser conservadas (TAUHATA *et al.* 2013; YOSHIMURA, 2009).

Caso ocorra a formação de par num detector, dependendo de suas dimensões, a possibilidade de escapar um fóton (ou dois) com energia de 511 keV, pode ser considerável. No espectro, pode se observar 3 picos de contagem, correspondentes à energia do fóton incidente (TAUHATA, *et al.* 2013) (Figura 10).

Figura10: Formação de pares

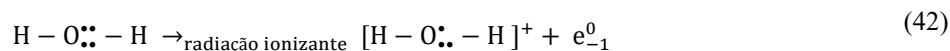


Fonte: Tauhata *et al.* (2003).

3.12 Radicais livres produzidos por radiação

A radiação, mesmo em pequenas doses absorvidas, pode ser nociva ao organismo. A periculosidade não está associada à energia calorífica da dose, que geralmente é muito baixa, mas sim à capacidade da radiação ionizante de produzir íons instáveis ou espécies neutras com elétrons desemparelhados (radicais livres), os quais podem desencadear reações químicas prejudiciais no organismo.

O fenômeno é denominado radiólise da água (BRADY; RUSSEL; HOLUM, 2003).



O novo cátion $[H - \cdot O \cdot - H]^+$ é instável devido à sua dissociação, que ocorre pela separação em um íon hidrogênio (H^+) e um radical hidroxila ($HO\cdot$):



Um próton poderá encontrar um elétron livre, se tornando um átomo de hidrogênio, “ $H\cdot$ ”; este hidrogênio e o radical hidroxila são espécies de radicais livres; que são partículas neutras ou com carga, possuindo um ou mais elétrons não-emparelhados e são geralmente denominados radicais. Na situação da radiólise da água, a transferência energética da radiação ionizante é a excitação e ionização de moléculas de H_2O , com a geração de elétrons no meio irradiado.

Os radicais são intensamente reativos quimicamente. Os processos seguintes à reação, depende essencialmente dos elementos químicos próximos o que na maioria das situações, estes radicais começam uma série de reações químicas extremamente nocivas dentro de uma célula. Este fato é o responsável das patologias das doenças relacionadas a radiação (BRADY, *et al.* 2003).

A sucessão na radiólise da água acontece em três etapas: estágio Físico, estágio Físico-Químico e estágio Químico. As consequências na geração de produtos podem ser avaliadas pelo método de Monte Carlo, que equivale na separação das etapas citadas e experiência evolucionar no tempo do sistema aplicado (KREIPL, *et al.* 2009).

3.13 Dosagem

A contribuição da água potável para a exposição total a radionuclídeos é pequena em circunstâncias normais e não representa risco imediato para a saúde. No entanto, em determinadas condições locais, pode ser necessária uma investigação mais aprofundada para identificar os radionuclídeos responsáveis e avaliar os possíveis riscos, considerando as atividades alfa e beta totais (Tabela 1).

A Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP, 2012) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelecem um limite de dose anual de 1 mSv/ano para a ingestão de radionuclídeos, considerando um ano de consumo de água potável, independentemente da origem dos radionuclídeos.

A radiação interage de maneira diferente com os tecidos e órgãos do corpo humano. A dose de radiação recebida depende de diversos fatores, como o tipo de radiação, a parte do corpo afetada, o tempo de exposição e a via de exposição. Assim, 1 Bq de radioatividade não resultará na mesma dose para todas as situações.

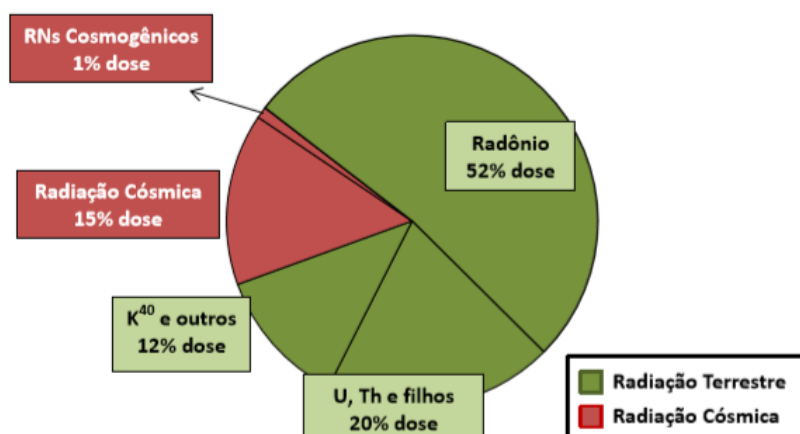
O conceito de dose efetiva foi desenvolvido para levar em consideração as diferenças entre os tipos de radiação e a sensibilidade dos órgãos do corpo humano, permitindo que o impacto biológico seja comparado com a dose de referência (1 Sv = 1000 mSv) (IRD, 2014).

A ingestão é o meio de exposição avaliado no cálculo da dose efetiva, devido à exposição interna resultante do consumo de água contendo radionuclídeos. A dose efetiva associada a essa via depende da quantidade de água consumida e da concentração de atividade dos radionuclídeos presentes. Assim, a avaliação da dose é diretamente influenciada pela ingestão e pela composição radioativa da água consumida (CNEN, 2024).

A base do cálculo utilizou a atividade alfa bruta e a atividade beta bruta de 0,1 Bq/L e 1 Bq/L, respectivamente. Esse valor representa menos de 5% da dose média anual atribuível à radiação de origem natural (Figura 11). A experiência subsequente indicou que, na prática, a dose anual de 0,1 mSv não seria excedida se a atividade alfa bruta fosse igual ou inferior a 0,5 Bq/L. Por esse motivo, as diretrizes estabeleceram níveis de rastreio de 0,5 Bq/L para a atividade alfa total e de 1 Bq/L para a atividade beta total (WHO, 2011).

Os níveis de orientação para os radionuclídeos recomendados nas diretrizes não se aplicam ao abastecimento de água potável contaminada em emergências decorrentes de liberações acidentais de substâncias radioativas no ambiente (WHO, 2011).

Figura 11: Dosagem anual média devido a radioatividade natural.



Fonte: WHO, (2011).

Tabela 1: Orientação para os níveis de ingestão de radionuclídeos que podem estar presentes na água potável.

Isótopo	(Bq/L) ^a	Isótopo	(Bq/L) ^a	Isótopo	(Bq/L) ^a	Isótopo	(Bq/L) ^a	Isótopo	(Bq/L) ^a	Isótopo	(Bq/L) ^a
³ H ^b	10000	⁹⁰ Sr	10	¹³² Te	100	¹⁸⁵ Os	100	²³¹ U	1000	²⁵³ Es	10
⁷ Be	10000	⁹⁰ Y	100	¹²⁵ I	10	¹⁹¹ Os	100	²³² U	1	²⁵⁴ Es	10
¹⁴ C ^b	100	⁹¹ Y	100	¹²⁶ I	10	¹⁹³ Os	100	²³³ U	1	^{254m} Es	100
²² Na	100	⁹³ Zr	100	¹²⁹ I	1	¹⁹⁰ Ir	100	²³⁴ U ^b	1		
³² P	100	⁹⁵ Zr	100	¹³¹ I	10	¹⁹² Ir	100	²³⁵ U ^b	1		
³³ P	1000	^{93m} Nb	1000	¹²⁹ Cs	1000	¹⁹¹ Pt	1000	²³⁶ U ^b	1		
³⁵ S	100	⁹⁴ Nb	100	¹³¹ Cs	1000	^{193m} Pt	1000	²³⁷ U	100		
³⁶ Cl	100	⁹⁵ Nb	100	¹³² Cs	100	¹⁹⁸ Au	100	²³⁸ U ^{b,c}	10		
⁴⁵ Ca	100	⁹³ Mo	100	¹³⁴ Cs	10	¹⁹⁹ Au	1000	²³⁷ Np	1		
⁴⁷ Ca	100	⁹⁹ Mo	100	¹³⁵ Cs	100	¹⁹⁷ Hg	1000	²³⁹ Np	100		
⁴⁶ Sc	100	⁹⁶ Tc	100	¹³⁶ Cs	100	²⁰³ Hg	100	²³⁶ Pu	1		
⁴⁷ Sc	100	⁹⁷ Tc	1000	¹³⁷ Cs	10	²⁰⁰ Tl	1000	²³⁷ Pu	1000		
⁴⁸ Sc	100	^{97m} Tc	100	¹³¹ Ba	1 000	²⁰¹ Tl	1000	²³⁸ Pu	1		
⁴⁸ V	100	⁹⁹ Tc	100	¹⁴⁰ Ba	100	²⁰² Tl	1000	²³⁹ Pu	1		
⁵¹ Cr	10000	⁹⁷ Ru	1000	¹⁴⁰ La	100	²⁰⁴ Tl	100	²⁴⁰ Pu	1		
⁵² Mn	100	¹⁰³ Ru	100	¹³⁹ Ce	1 000	²⁰³ Pb	1000	²⁴¹ Pu	10		
⁵³ Mn	10000	¹⁰⁶ Ru	10	¹⁴¹ Ce	100	²¹⁰ Pb ^b	0.1	²⁴² Pu	1		
⁵⁴ Mn	100	¹⁰⁵ Rh	1000	¹⁴³ Ce	100	²⁰⁶ Bi	100	²⁴⁴ Pu	1		
⁵⁵ Fe	1000	¹⁰³ Pd	1000	¹⁴⁴ Ce	10	²⁰⁷ Bi	100	²⁴¹ Am	1		
⁵⁹ Fe	100	¹⁰⁵ Ag	100	¹⁴³ Pr	100	²¹⁰ Bi ^b	100	²⁴² Am	1000		
⁵⁶ Co	100	^{110m} Ag	100	¹⁴⁷ Nd	100	²¹⁰ Po ^b	0.1	²⁴³ Am	1		
⁵⁷ Co	1000	¹¹¹ Ag	100	¹⁴⁷ Pm	1000	²²³ Ra ^b	1	²⁴² Cm	10		
⁵⁸ Co	100	¹⁰⁹ Cd	100	¹⁴⁹ Pm	100	²²⁴ Ra ^b	1	²⁴³ Cm	1		
⁶⁰ Co	100	¹¹⁵ Cd	100	¹⁵¹ Sm	1000	²²⁵ Ra	1	²⁴⁴ Cm	1		
⁵⁹ Ni	1000	^{115m} Cd	100	¹⁵³ Sm	100	²²⁶ Ra ^b	1	²⁴⁵ Cm	1		
⁶³ Ni	1000	¹¹¹ In	1 000	¹⁵² Eu	100	²²⁸ Ra ^b	0.1	²⁴⁶ Cm	1		
⁶⁵ Zn	100	^{114m} In	100	¹⁵⁴ Eu	100	²²⁷ Th ^b	10	²⁴⁷ Cm	1		
⁷¹ Ge	10000	¹¹³ Sn	100	¹⁵⁵ Eu	1000	²²⁸ Th ^b	1	²⁴⁸ Cm	0.1		
⁷³ As	1000	¹²⁵ Sn	100	¹⁵³ Gd	1000	²²⁹ Th	0.1	²⁴⁹ Bk	100		
⁷⁴ As	100	¹²² Sb	100	¹⁶⁰ Tb	100	²³⁰ Th ^b	1	²⁴⁶ Cf	100		
⁷⁶ As	100	¹²⁴ Sb	100	¹⁶⁹ Er	1000	²³¹ Th ^b	1000	²⁴⁸ Cf	10		
⁷⁷ As	1000	¹²⁵ Sb	100	¹⁷¹ Tm	1000	²³² Th ^b	1	²⁴⁹ Cf	1		
⁷⁵ Se	100	^{123m} Te	100	¹⁷⁵ Yb	1000	²³⁴ Th ^b	100	²⁵⁰ Cf	1		
⁸² Br	100	¹²⁷ Te	1000	¹⁸² Ta	100	²³⁰ Pa	100	²⁵¹ Cf	1		
⁸⁶ Rb	100	^{127m} Te	100	¹⁸¹ W	1000	²³¹ Pa ^b	0.1	²⁵² Cf	1		
⁸⁵ Sr	100	¹²⁹ Te	1000	¹⁸⁵ W	1000	²³³ Pa	100	²⁵³ Cf	100		
⁸⁹ Sr	100	^{129m} Te	100	¹⁸⁶ Re	100	²³⁰ U	1	²⁵⁴ Cf	1		

Fonte: modificado de ICRP (1989, 2006, 2008); WHO (2011).

a = orientação dos níveis são arredondados de acordo com a média dos valores da escala logarítmica (para 10^n se o valor calculado for inferior a $3 \cdot 10^n$, e $3 \cdot 10^{n-1}$ se o valor for superior)

m = isômero nuclear é um estado metaestável de um isótopo, ou seja, o núcleo está em um estado de energia mais alta e leva algum tempo para decair para um estado mais estável, geralmente por emissão de raios gama (γ) ou conversão interna. Exemplo, ^{97m}Tc.

b = radionuclídeos naturais.

c = valor referência para o urânio na água potável é de 30 µg/L, com base na sua toxicidade química para os rins (IRCP, 1989; IRCP, 2006; IRCP, 2008; WHO, 2011).

O valor de referência para a ingestão de radônio em água potável, utilizado para a avaliação de riscos à saúde, é de 100 Bq/L (OMS, 2017). O limite recomendado pela USEPA (2000) é de 11 Bq/L, visando reduzir a exposição ao radônio por meio da água potável.

O limite máximo de ingestão do radônio na água geralmente se refere ao ^{222}Rn , pois esse é o isótopo mais comum e relevante do ponto de vista radiológico. Ele possui uma meia-vida de 3,8 dias, tempo suficiente para ser inalado ou ingerido, especialmente na área fonte, antes de decair. Seu principal risco à saúde vem da inalação, pois há liberação do gás no ar durante o uso da água (por exemplo, durante o banho ou o cozimento de alimentos). Se a concentração na água for alta, pode contribuir para níveis elevados de radônio no ar dentro de ambientes fechados (OMS, 2017).

Algumas fontes localizadas nos municípios de Águas da Prata (SP), Poços de Caldas (MG), Caxambu (MG) e São Lourenço (MG), assim como outras estâncias hidrominerais, apresentam águas notoriamente radioativas, pois seu contexto geológico e geoquímico favorece a introdução de radionuclídeos naturais das séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th na fase líquida. Nesses municípios, há balneários instalados, além do envasamento dessas águas (BONOTTO, 2015).

Diferente de outros radionuclídeos, não há um limite regulatório específico para a ingestão de potássio-40 (^{40}K), pois ele é um elemento essencial para o corpo humano e sua presença no organismo é autorregulada. Entretanto, a dieta humana típica fornece entre 2 e 4 gramas de potássio por dia, o que corresponde a cerca de 60 Bq do elemento ingeridos diariamente.

No caso do potássio (^{40}K), seria necessário ingerir milhares de gramas de potássio puro diariamente, algo fisiologicamente impossível. O potássio é mais tóxico quimicamente do que radiologicamente, pois o corpo humano mantém uma concentração constante de potássio (cerca de 140 g no organismo adulto), excretando o excesso.

A conversão de 0,1 mSv/ano para Bq/L se relaciona com o tipo de radionuclídeo presente na água, pois cada isótopo tem uma toxicidade radiológica diferente. Para essa

conversão, utilizamos o fator de dose ingerida (Sv/Bq) de cada radionuclídeo, fornecido pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) através da equação:

$$C = \frac{D}{F \cdot V} \quad (44)$$

onde:

C = concentração em Bq/L

D = dose máxima permitida (0,1 mSv = 0,0001 Sv)

F = fator de dose por ingestão para adultos (Sv/Bq)

V = volume médio de ingestão de água por ano (730 L, considerando 2 L/dia)

A tabela 2 apresenta a relação entre diferentes radionuclídeos, seus fatores de dose expressos em sieverts por becquerel – Sv/Bq e os respectivos limites estimados de concentração na água em becquerels por litro – Bq/L.

O limite estimado é calculado com base no fator de dose e na dose anual de referência estabelecida para ingestão de radionuclídeos (IRD, 2002; CNEN, 2020). Esse limite é determinado a partir da equação:

$$L = \frac{D_{ref}}{F} \quad (45)$$

onde:

L = limite estimado (Bq/L),

D_{ref} = dose anual de referência (0,1 mSv = $1,0 \cdot 10^{-4}$ Sv),

F = fator de dose do radionuclídeo específico (Sv/Bq).

Tabela 2: Valores aproximados para alguns radionuclídeos

Radionuclídeo	Fator de dose (Sv/Bq)	Limite estimado (Bq/L)
^{222}Rn (Radônio-222)	$1,1 \times 10^{-8}$	12 Bq/L
^{226}Ra (Rádio-226)	$2,8 \times 10^{-7}$	0,5 Bq/L
^{228}Ra (Rádio-228)	$6,9 \times 10^{-7}$	0,2 Bq/L
^3H (Trítio)	$1,8 \times 10^{-11}$	10000 Bq/L
^{131}I (Iodo-131)	$2,2 \times 10^{-8}$	5 Bq/L
^{137}Cs (Césio-137)	$1,3 \times 10^{-8}$	9 Bq/L
^{40}K (Potássio-40)	$1,1 \times 10^{-8}$	12 Bq/L

Radionuclídeos com fatores de dose mais elevados apresentam limites estimados menores, pois uma menor concentração já pode resultar na dose anual de referência. Por exemplo, o trítio (^3H) tem um limite altíssimo, pois sua radioatividade é fraca e tem um limite estimado de 10.000 Bq/L, enquanto ^{228}Ra , com um fator de dose mais alto de $6,9 \cdot 10^{-7}$ Sv/Bq, tem um limite muito menor, de apenas 0,2 Bq/L, devido à sua capacidade de se comportar quimicamente de maneira muito semelhante ao cálcio.

Essa relação é fundamental para avaliar a segurança da água potável e o impacto da presença de radionuclídeos em diferentes ambientes (IRD, 2002; CNEN, 2020).

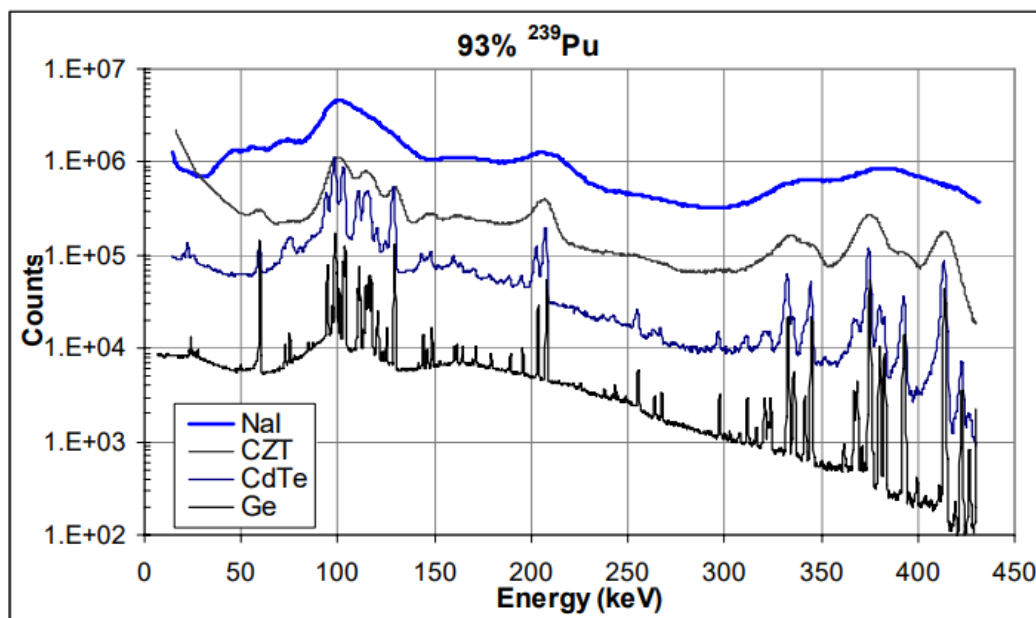
O ^{226}Ra e ^{228}Ra têm limites muito baixos devido ao alto impacto radiológico. As diretrizes da IAEA reforçam que a ingestão de radionuclídeos deve ser controlada para minimizar a dose efetiva anual (USEPA, 2000; IAEA 2011; ICRP, 2012; OMS 2017).

3.14 Espectrometria gama

O princípio básico da espectrometria gama consiste em medir a energia correspondente aos fótons emitidos a partir do decaimento radioativo de núclídeos que possam estar presentes na amostra analisada. Cada fóton tem uma energia discreta, sendo particular de cada isótopo e desta forma viabiliza sua identificação. A interação da radiação gama incidente com a matéria se dá principalmente por três modos, conforme já descrito, isto é, efeito Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares (PRICE, 1958; BIRKS, 1964; MAFRA, 1970).

Os materiais cintiladores e semicondutores são empregados como sensores de radiação a contar da década de 50. A ampliação tecnológica na área de instrumentação nuclear tem possibilitado o aumento na produção de novos detectores, aperfeiçoando processos analíticos e informações importantes sobre a estrutura nuclear, gerando dados cada vez mais precisos (Figura 12). Os primeiros detectores semicondutores vieram a partir dos anos 60, trazendo medições de radioatividade com valores mais precisos que os detectores cintiladores.

Figura 12: Comparação entre os espectros gama de plutônio de baixa queima (93% ^{239}Pu) efetuados por detectores dos tipos: NaI, CZT, CdTe e HPGe.



Fonte: Russo (2025).

Detectores gama são amplamente empregados em Geociências como ferramenta de pesquisas, prospecção mineral, mapeamento geológico, análise quantitativa e qualitativa de amostras como águas, minerais, sedimentos e solos, tendo em vista a alta penetrabilidade e relativa capacidade da detecção de radiações gama. Nesse contexto, os detectores mais utilizados são do tipo inorgânicos sólidos e os semicondutores, representados pelos detectores NaI(Tl) e especialmente os HPGe, devido à sua alta resolução e menor incerteza na medida.

Por consequência das medidas feitas por estes detectores, podem-se calcular a atividade dos radionuclídeos presentes nas amostras, levando em conta os parâmetros de radioproteção e as exigências para protegerem o homem dos efeitos causados pelas radiações ionizantes previstos pela ALARA (As Low As Reasonably Achievable) (SANTOS JÚNIOR *et al.* 2009).

O detector NaI(Tl) apresenta a particularidade de emissão de fótons visíveis (luz) quando exposto à radiação ionizante, sendo considerado apropriado para medir a atividade gama, desenvolvendo alta capacidade de mostrar os fótons incidentes, o que o torna muito sensível à alteração da tensão da fotomultiplicadora e dos ruídos eletrônicos.

O detector HPGe desempenha resultados superiores para métodos absolutos devido a suas características de resolução e número de canais disponíveis, porém, apresenta restrições em relação à temperatura e por operar em condições de resfriamento. Os parâmetros essenciais às análises feitas por espectrometria gama que visam segurança dos resultados são: a eficiência de contagem por energia do fóton (keV), calibração do sistema, fotopico de alta resolução e cálculo da área do fotopico (integral); resultados experimentais que se relacionem com a utilização de padrões conhecidos; auto absorção mínima; padronização das massas, padrões e tempo de aquisição de dados.

4. RÁDIO, TÓRIO E URÂNIO NO MEIO AMBIENTE

4.1 Propriedades gerais do rádio

O rádio é um metal alcalino terroso, o membro mais pesado e radioativo do Grupo 2 (Família dos Metais Alcalino-Terrosos), pertence ao sétimo período com configuração eletrônica $7s^2$ e seu número atômico é 88 e sua massa 226,025 u. Trata-se de um cátion bivalente, com densidade de $5,0 \text{ g.cm}^{-3}$ (17°C) ponto de fusão 700°C e de ebulição 1140°C (CNTP) e sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado.

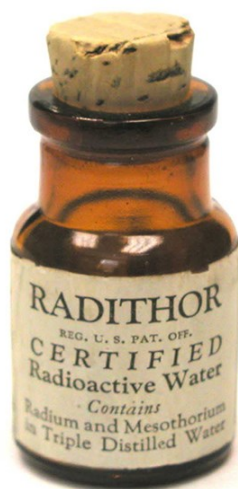
Descoberto por Marie Curie e Pierre Curie em 1898, enquanto o casal manipulava pechblenda (uraninita) em suas pesquisas. O rádio foi identificado devido ao seu decaimento radioativo e às suas propriedades químicas e físicas.

Além disso, o casal Curie constatou que vários minerais apresentavam radioatividade mais intensa do que os óxidos de urânio (U) e tório (Th). Com isso, concluíram que esses minerais continham outros elementos, até então desconhecidos, cuja radioatividade era muito mais intensa do que aquela emitida por U e Th, mesmo em quantidades extremamente pequenas. Assim, em 1898, foram descobertos dois novos elementos: o rádio e o polônio (IAEA, 1990).

O minério utilizado por Marie e Pierre em seus estudos era proveniente da cidade de Joachimsthal, na Boêmia (atualmente Jáchymov, na Chéquia). Para obter uma quantidade mensurável de ^{226}Ra , foi necessário processar enormes quantidades desse minério

A toxicidade do elemento não era conhecida no início do século 20, e durante as décadas de 1920 e 1930, foram inventadas e produzidas tintas radioluminescentes, que originalmente continham ^{226}Ra , sendo amplamente utilizadas em diversos itens, como relógios, instrumentos de aeronaves, numeração de casas e olhos de bonecas. Com o tempo, os efeitos nocivos dessa tinta tornaram-se cada vez mais evidentes. Cosméticos e produtos de beleza contendo o isótopo também foram amplamente disseminados, resultando em sequelas na saúde dos usuários ou envenenamentos fatais (IAEA, 1990) (Figura 13).

Figura 13: Composto que continha o elemento rádio como princípio ativo, foi fabricado entre 1915 e 1928 e era indicado para cura de todos os males.



Fonte: MCientífica.

Sendo um metal alcalino-terroso, é esperado que o rádio apresente características geoquímicas semelhantes às dos outros elementos da Família 2A, com número de oxidação 2+. Existem diversas tendências de comportamento ao longo do grupo, influenciadas pelo aumento do raio iônico com o número atômico. Seu comportamento é semelhante ao do bário devido à similaridade de seus raios iônicos.

Possui um caráter altamente básico, e seu íon bivalente não é facilmente complexado. A maioria dos compostos formados por rádio são sais brancos logo após sua preparação. No entanto, devido à auto decomposição, esses compostos tornam-se amarelados e, posteriormente, acinzentados devido à emissão alfa. Entre os metais alcalino-terrosos, é o elemento com a menor tendência a formar íons complexos (OLIVEIRA, 1993).

Dentre os hidróxidos dos metais alcalino-terrosos, o hidróxido de rádio é o mais solúvel, além de apresentar uma basicidade superior à do hidróxido de bário. O elemento é capaz de formar sais solúveis em água quando combinado com ânions de cloreto, brometo e nitrato; contudo, sua solubilidade diminui com o aumento da concentração de íons ácidos. Esses compostos são frequentemente utilizados em métodos de precipitação para a separação do rádio e do bário.

O isótopo quando se associa aos ânions sulfato, cromato, carbonato, nitrato, iodato; forma compostos insolúveis. Alguns dos sais insolúveis que contêm rádio são uma mistura

bário-rádio, onde ocorre a precipitação da maioria desses compostos. O sal mais insolúvel dos metais alcalino-terrosos é (RaSO_4), possivelmente o composto de rádio mais insolúvel conhecido ($2,1 \cdot 10^{-4}$ g/100 mL de água).

É solúvel em ácido sulfúrico concentrado, mas, se houver diluição do ácido o sal precipita. Por esta razão, a precipitação com o sulfato é a mais frequente para se obter rádio, geralmente feita com a adição de um portador de bário. Por causa da alta insolubilidade, o RaSO_4 é o composto que contém rádio a oferecer o menor risco biológico (OLIVEIRA, 1993).

4.2 Ocorrência isotópica

Existem quatro isótopos naturais: ^{226}Ra (meia-vida de 1.600 a), emissor de partículas α , membro da série do ^{238}U ; ^{223}Ra (meia-vida de 11,4 d), emissor de partículas α , integrante da série do ^{235}U ; ^{224}Ra (meia-vida de 3,66 d), emissor de partículas α , presente na série do ^{232}Th e ^{228}Ra (meia-vida de 5,75 a), emissor de partículas β^- , também membro intermediário da série de decaimento radioativo do ^{232}Th (BONOTTO, 2004).

São conhecidos aproximadamente 25 isótopos, com números de massa variando entre 206 u e 230 u. A meia vida da maioria dos isótopos é curta, sendo que os isótopos ^{225}Ra (14,8 dias) e ^{227}Ra (41 minutos), são subprodutos de reações em reatores nucleares e seu surgimento no meio ambiente é devido algum tipo de acidente ou manuseio inadequado destas instalações (MANCINI, 2002).

4.3 O rádio no ambiente

O rádio em água doce pode ter origem em fontes naturais, como a intrusão de águas subterrâneas, a ressuspensão de sedimentos, a ressolubilização de radionuclídeos associados a sedimentos e a deposição atmosférica de partículas radioativas.

Os isótopos com meias-vida mais longas apresentam grande variabilidade nas concentrações de atividade em águas subterrâneas, sendo essa variação influenciada pelas características litológicas da região e pela força iônica da água. Em contrapartida, nas águas

superficiais, as atividades desses isótopos são baixas e apresentam um intervalo relativamente restrito de concentração.

As atividades nas águas dos rios normalmente variam entre 0,5 e 20 mBq/L para ^{226}Ra ou ^{228}Ra . Em outras áreas superficiais, como lagos, as concentrações também estão dentro de uma faixa estreita (0,5 – 15 mBq/L), semelhante à observada para a água dos rios (VANDENHOVE *et al.* 2010).

Os isótopos de rádio podem ser transferidos para a água subterrânea por diversos processos, incluindo: decaimento de radionuclídeos precursores, recuo alfa, reações de desorção das superfícies do aquífero, dissolução de sólidos do aquífero, troca iônica e lixiviação, interação da água com materiais geológicos, como rochas, solo, minérios e outros materiais de origens diversas (VARGAS, 1995)

E a concentração dos isótopos de rádio e seus descendentes em águas subterrâneas resulta da solubilidade e mobilidade dos radionuclídeos nas rochas por onde a água percola. Esse processo é influenciado por diversos fatores, incluindo a permeabilidade da rocha, a presença de íons dissolvidos, a acidez do meio, características físico-químicas, entre outros.

Devido à alta variabilidade desses parâmetros, as concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra podem resultar em atividades radioativas elevadas (IAEA, 1990). Em águas subterrâneas, as concentrações de rádio podem variar entre 0,01 e 38 Bq/L (GASCOYNE, 1989).

Normalmente, as razões de atividade dos isótopos de rádio em água subterrânea estão relacionadas às razões de atividade Th/U contidos na rocha hospedeira. Este fator é um indicador das propriedades do aquífero e das reações físicas e químicas que ocorrem no sistema rocha-água (ADAMS e GASPARINI, 1970).

Águas subterrâneas que são empregadas no fornecimento de água potável podem exibir variações em sua composição, pH (valores de 2 a 11) e salinidade maior que 250 mg/L. Em águas que contenham quantidade relevante de sais dissolvidos, a disposição de complexos com ânions ou ligantes orgânicos pode aumentar significativamente o transporte de rádio (IYENGAR 1990).

A separação dos isótopos de rádio em rochas contendo urânio ocorre devido à diferença no raio iônico do cátion rádio (1,4 Å) em comparação ao U^{4+} (1,04 Å), que é metaestável em minerais como a uraninita e a coфинita.

A perda dos isótopos nestes minerais também ocorre por difusão, na qual os radionuclídeos migram do mineral hospedeiro para a camada de água, onde o rádio pode ser adsorvido na superfície dos grãos minerais em contato com a solução (BROOKINS, 1984).

Os isótopos de rádio possuem relevância científica como traçadores dos processos de transferência rocha-água, do transporte de diversos constituintes em aquíferos e da descarga de águas subterrâneas em regiões costeiras, onde ocorrem reações de troca associadas a processos geoquímicos.

Além disso, esses isótopos desempenham um papel fundamental em estudos ambientais, incluindo poluição e hidrogeologia, constituindo, assim, uma ferramenta essencial para a investigação de processos hidrogeoquímicos (BENES, 1984).

Os isótopos de rádio que apresentam meia vida curta (3,66 dias e 11,4 dias respectivamente), são importantes traçadores para estudos ambientais, os quais acontecem em escala de tempo pequena (dias). Seu curto tempo de decaimento é reparado por seu aporte constante na massa de água logo que os sedimentos, ricos em isótopos de tório no meio, proporcionam a regeneração quantitativa do rádio a curto prazo. O ^{224}Ra é importante traçador em sistemas hídricos.

No oceano aberto, os principais processos que influenciam a distribuição dos isótopos de vida longa incluem o aporte de materiais provenientes dos continentes e do fundo do mar, bem como sua remoção por decaimento radioativo e sedimentação de partículas.

A vida média desses nuclídeos é da mesma ordem de grandeza que o tempo de mistura do oceano, o que permite sua distribuição ao longo de toda a coluna d'água. No entanto, apesar da longa meia-vida do ^{226}Ra , ocorrem mudanças significativas em sua distribuição devido à decomposição e sedimentação de partículas, processos que se sobrepõem ao padrão global da circulação oceânica.

Dessa forma, a presença do ^{226}Ra é mais evidente em regiões próximas às fontes de aporte, especialmente em águas superficiais e em áreas próximas ao fundo, onde ocorre interação com sedimentos (OSTLUND *et al.* 1987).

Em estuários, lagoas e águas costeiras, a concentração se deve geralmente a descarga dos rios, sedimentos e descargas subterrâneas submarinas. Nestas regiões normalmente encontram-se maiores concentrações do que nas regiões marinhas. Quase sempre, os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra são mais enriquecidos nos estuários se comparados à superfície dos oceanos (MOORE e SHAW, 2008).

Dessa forma, estuários, manguezais e descargas de águas subterrâneas são fontes significativas de rádio para os oceanos. Os isótopos podem ser transferidos para as águas oceânicas por meio da dessorção, facilitada por trocas iônicas com cátions como cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}). Esse processo ocorre à medida que o material particulado em suspensão presente na água doce entra em contato com a água salgada, promovendo a liberação do rádio para o meio marinho (RAMA e MOORE, 1996).

4.4 Comportamento geoquímico do rádio

O isótopo é facilmente adsorvido por argilas e óxidos minerais presentes no solo, especialmente em condições de pH neutro a alcalino. Nas condições normais da maioria das águas naturais (geralmente sob temperatura ambiente e pressão atmosférica, CNTP), ele estará predominantemente na forma não-complexada. O comportamento de adsorção esperado para cátions +2 ocorre em função do pH, sendo insignificante em valores muito ácidos e aumentando conforme o pH se eleva (BENES, 1985).

Verifica-se também, que o rádio se adsorve em hidróxidos de ferro (especialmente na fase oxidada), com uma dependência significativa do meio. Em valores de $\text{pH} \geq 8$, a taxa de adsorção ultrapassa 50%. Esses hidróxidos são amplamente encontrados como produtos de meteorização em superfícies de rochas, solos e aquíferos. Além disso, está presente em diversos minerais primários, formando partículas de grãos finos e revestimentos superficiais em rochas e solos (BENES *et al.* 1984).

Os processos de troca iônica e adsorção são importantes mecanismos que influenciam a taxa de transporte de rádio em sistemas de água subterrânea/solo. O processo de troca iônica é dominado por interações coulombianas entre cátions, com variados estados de hidratação, sendo uma característica bem definida do elemento. Se somente forças eletrostáticas fossem importantes, todos os cátions alcalino-terrosos tenderiam a adsorver ou fazer trocas iônicas (EISENMANN 1962).

Nos compartimentos ambientais, a concentração de rádio pode se diferenciar da concentração de seus pais e de seus filhos por diversas causas, indicando que há variação do equilíbrio secular. Essas variações acontecem por influência do comportamento geoquímico dos isótopos. Embora o acúmulo do isótopo-filho seja função do acúmulo do isótopo-pai, pode ocorrer desvios no percurso geoquímico (MOLINARI e SNODGRASS, 1990).

Os isótopos de rádio podem ser geoquimicamente separados em diversos ambientes devido às suas meias-vidas muito distintas, que variam de poucos dias a milhares de anos. Nesses compartimentos, o elemento químico análogo ao rádio é o bário (VARGAS, 1995).

Em água doce, o rádio se apresenta adsorvido ao material particulado enquanto na água do mar expõe um comportamento conservativo, sendo a concentração dos isótopos governada pelos processos de diluição e difusão, assim como pelo decaimento radioativo. Os isótopos, por mostrarem um comportamento conservativo, ficam na massa de água sem se precipitar, mantendo constante seu nível de aporte (BENES, 1984).

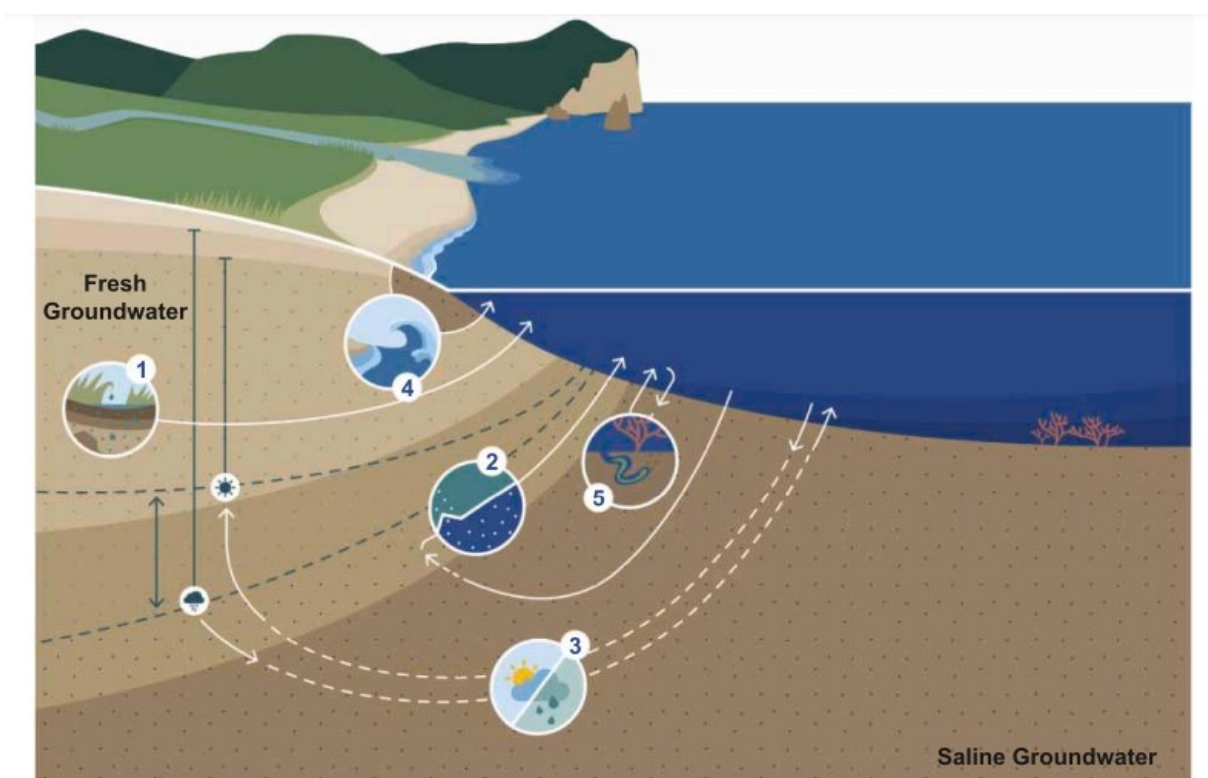
O motivo pelo qual o rádio aparece adsorvido em sedimentos de fundo de águas doces e dissolvido em águas oceânicas se relaciona com a força iônica da solução. Como ocorre a mistura de águas, o elemento é desorvido das partículas em suspensão uma vez que a força iônica aumenta e a concentração de partículas diminui (Figura 14).

A mistura entre as águas está associada a diversos fatores físicos, químicos e biológicos, sendo as características da mistura controladas por forças iônicas, pH, composição química, floculação, adsorção ou desorção de elementos, os quais influenciam o fluxo de elementos químicos para os oceanos (LEE *et al.* 2005).

Em um aquífero costeiro não confinado, há diversas vias de descarga de águas subterrâneas submarinas (SGD), que podem ser classificadas segundo seus mecanismos de condução. As principais incluem: (1) descarga de águas subterrâneas terrestres, geralmente

doces; (2) circulação da água do mar impulsionada por diferenças de densidade; (3) troca sazonal da água do mar; (4) circulação costeira da água do mar; e (5) troca de águas residuais em escala centimétrica (PEX). Em sistemas com unidades confinadas, as vias 1, 2 e 3 podem se estender além da linha costeira (GARCIA-ORELLANA *et al.* 2021).

Figura 14: Diagrama de aquífero costeiro não confinado, com as principais vias de descarga de águas subterrâneas submarinas.



Fonte: Garcia-Orellana *et al.*, (2021).

Nos estuários, o rádio se encontra adsorvido nos materiais particulados e nos sedimentos, característica que se deve ao aumento da força iônica da água (LAURIA, 1999).

Os isótopos com meia vida mais longa, podem ocorrer nas águas do mar mais profundas sendo criados na coluna d'água por causa do decaimento de tório espalhados na maior parte nos sedimentos marinhos. Após o decaimento do isótopo-pai, o rádio tende a se dispersar em águas intersticiais encontradas nos sedimentos de fundo marinho e migrar para as águas oceânicas, podendo ser usados como traçadores, por exemplo, em processos de mistura de águas entre estuários e oceanos (PENTREATH, 1984).

O ^{226}Ra quando dissolvido em águas oceânicas pode ser acumulado por determinadas espécies marinhas, como fitoplâncton e zooplâncton (zooplâncton em menor concentração). A concentração ocorre devido a afinidade geoquímica entre rádio e bário e este acúmulo pode ser transferido para sedimentos em zonas biologicamente férteis (PENTREATH, 1984).

O isótopo de rádio, quando agregado ao plâncton, tende a permanecer relativamente imobilizado. No entanto, estudos indicam que por meio de processos de difusão, ele pode se depositar lentamente em sedimentos marinhos profundos (GOLDBERG e KOIDE, 1963; KOIDE *et al.* 1976).

4.5 Os riscos relacionados ao rádio no ambiente

As indústrias de fosfogesso e os processos industriais que envolvem a combustão de minérios metálicos, óleo, gás e carvão podem gerar quantidades elevadas de rádio, contribuindo para sua liberação no ambiente, como solos e corpos d'água (Guogang JIA e Jing JIA, 2012).

As determinações dos isótopos em amostras ambientais são importantes através da perspectiva da saúde humana, dos processos e proteção do meio ambiente, uma vez que se encontra o elemento rádio em todos os minerais que contém tório e urânio, pois, os isótopos-pai decaem formando toda a série radioativa (RANKAMA, 1954).

A importância dos estudos que envolve estes isótopos provém de sua extrema toxicidade, pois, se ingeridos durante prolongados períodos, chegam a liberar intensas doses de radiação para os ossos, onde tendem a se acumular. Além disso, há riscos à saúde humana associados tanto com a ingestão do Ra, quanto à inalação do Rn (isótopo-filho do rádio) e seus produtos de decaimento (BAYES *et al.* 1996).

O rádio é naturalmente incorporado nos ossos e dentes de mamíferos através da ingestão de água e alimentos. Sua natureza química assemelha-se às mesmas do cálcio nos organismos, sendo ambos metais alcalinos-terrosos (Guogang JIA e Jing JIA, 2012).

Os riscos referentes à ingestão de rádio ou inalação de radônio levaram ao estabelecimento de recomendações internacionais pelos organismos de fiscalização e vigilância

sanitária quanto às concentrações máximas permissíveis de Ra em águas destinadas ao abastecimento público.

A atividade total combinada de ^{226}Ra e ^{228}Ra (isótopos com maiores meia vida) não deve exceder 0,026 mSv/ano. Há também limites máximos permissíveis para as concentrações de ^{222}Rn e seus produtos de decaimento em ambientes residenciais e solos (LAURIA, *et al.* 2014).

A periculosidade do rádio também se deve ao seu produto de decaimento, o radônio. No solo os isótopos ^{222}Rn e ^{220}Rn apresentam um risco quando inalados, diretamente do ambiente ou quando o material é empregado em obras de construção civil. Além disso, o gás nobre ^{222}Rn , pode ser facilmente dissipado antes do decaimento em materiais não retentivos, no entanto, em minerais ou organismos grandes, o radônio pode não escapar, portanto, gerará uma cadeia de núclídeos filhos de vida curta (IAEA, 1990).

As concentrações de rádio em alimentos e água potável sempre foram tema de diversos estudos. O rádio na água potável pode ter origem em fontes naturais e artificiais, sendo sua presença influenciada principalmente pela interação da água subterrânea ou superficial com materiais portadores de radionuclídeos. As concentrações de radionuclídeos naturais nos alimentos podem variar consideravelmente em escala global e até mesmo dentro de um mesmo país, como no caso do Brasil. Além disso, observa-se que os produtos de origem animal apresentam concentrações de rádio ligeiramente inferiores às encontradas em produtos de origem vegetal (IAEA, 1990).

As plantas podem absorver do solo quantidades significativas de rádio, pois este possui grande afinidade química com o cálcio. No caso das gramíneas, os isótopos são transferidos aos animais por meio da alimentação e tendem a se acumular no leite. A transferência de radionuclídeos para o ser humano e outros seres vivos ocorre por meio das cadeias alimentares. Alguns estudos indicaram que a matéria orgânica pode adsorver até 10 vezes mais rádio do que as argilas adsorvem (IAEA, 1990).

As concentrações de rádio no leite e na carne variam de 0,4 a 200 Bq/kg e 30 a 220 Bq/kg, respectivamente. Esses valores são mais amplos para vegetais (0,7-5.200 Bq/kg), grãos (5-9.400 Bq/kg), raízes e folhas (2,2-1.150 Bq/kg). Para peixes o valor é de 7.400 Bq/kg.

O UNSCEAR (2008) adotou os seguintes valores de referência para as concentrações de dose em alimentos ao redor do mundo: 5 Bq/kg no leite, 15 Bq/kg na carne, 80 Bq/kg em grãos, 50 Bq/kg em vegetais folhosos, 30 Bq/kg em raízes vegetais e 100 Bq/kg em peixes.

Entretanto, em algumas circunstâncias, as concentrações de radionuclídeos naturais presentes nos alimentos e na água ingeridos podem superar consideravelmente esses valores de referência.

4.6 Distribuição de rádio na geosfera

A crosta terrestre é a principal provedora de rádio no ambiente, através de processos naturais e antropogênicos, carrega elemento para o solo, água e atmosfera e dispersando-o em todo globo e em ambientes particulares. Geralmente, em nível local, o equilíbrio secular entre os isótopos-pai e isótopos-filho não ocorre, diferentemente da escala global, onde o equilíbrio secular acontece (MANCINI, 2002).

Nas rochas da crosta terrestre, as concentrações de atividade características dos isótopos ^{238}U e ^{232}Th são, respectivamente, 33 mBq/g e 36 mBq/g, com variação de 0,37 mBq/g para rochas ultrabásicas a 67 mBq/g para rochas ácidas. Na crosta oceânica, os valores são de $^{238}\text{U} = 7 \text{ mBq/g}$ e $^{232}\text{Th} = 8 \text{ mBq/g}$ (TAYLOR, 1964).

A abundância natural de rádio em rochas é em torno de 10^{-12} g/g , é um elemento litófilo que não forma seus próprios minerais. Substitui outros elementos em minerais recém-formados por estar muito disperso no meio (OLIVEIRA, 1993).

Rochas sujeitas a processos de intemperismo modificam significativamente o equilíbrio radioativo, onde acontece a movimentação dos nuclídeos, ocasionando alteração nas razões Ra/U ou Ra/Th. Através do intemperismo, o rádio se desloca da rocha para o solo, sendo carregado como material particulado e posteriormente depositado como silte ou sedimento. A parcela solúvel do elemento pode se deslocar nas águas superficiais e se alocar no solo por meio de reações químicas ou biológicas (IYENGAR, 1990).

As maiores concentrações de ^{226}Ra foram notadas em: xisto, ardósia betuminosa, rochas vulcânicas e fosfáticas, seguidas de granitos, rochas argilosas e arenitos e, por fim, rochas

sedimentares, calcárias e carbonáticas. Os altos níveis de rádio em xisto e ardósia betuminosa são possivelmente devidos a associações de materiais orgânicos ricos em argila. Nas rochas fosfáticas de origem sedimentar, a concentração é devido a grande quantidade de minerais ricos em urânio. Em granitos e basaltos tendem a ter concentrações semelhantes de rádio (IYENGAR, 1990; UNSCEAR, 2008).

4.7 Ocorrência natural de tório

O tório é um metal radioativo que pertence à família dos actinídeos. Na tabela periódica, integra o grupo III B, sétimo período, com configuração eletrônica $7s^2 6d^2$, número atômico 90 e massa de 232,04 u. Foi descoberto em 1828 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius.

Trata-se de um cátion com estado de oxidação predominante +4 (Th^{4+}), caracterizado por alta estabilidade química. Apresenta densidade entre 11,5 e 11,9 g/cm^3 (a 17°C), ponto de fusão entre 1.740°C e 1.760°C e ponto de ebulição entre 4.780°C e 4.800°C (CNTP). Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC).

Do ponto de vista geoquímico, o tório possui comportamento semelhante ao do urânio, mas pode ser separado deste por processos sedimentares e superficiais. É mais abundante na crosta terrestre (~9,6 ppm) do que o urânio (~2,8 ppm) e menos suscetível à mobilidade em ambientes supérgenos, o que favorece sua concentração em certos tipos de depósitos minerais (DNPM, 1973; ROGERS; ADAMS, 1969).

O tório é altamente insolúvel em águas naturais, adsorvendo-se em argilas e superfícies minerais. Possui grande afinidade com ácidos húmicos e outros ácidos orgânicos, podendo se concentrar em depósitos orgânicos ou ser transportado em coloides. Em comparação com o urânio hexavalente (U^{6+}), o tório é menos móvel em ambientes superficiais. No entanto, sob condições oxidantes, torna-se altamente solúvel (IAEA, 1990).

O tório ocorre como elemento traço em fosfatos, óxidos e silicatos, além de se adsorver em argilas e coloides nos solos. É um constituinte da torianita, mineral isomórfico com o urânio ($\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$), de natureza refratária e comumente encontrado em veios hidrotermais. Além disso, está presente em minerais ígneos como a uraninita (UO_2) e a torita, sendo isomórfico com o zircão (ThSiO_4), mineral típico de ambientes graníticos. Assim, parte das ocorrências naturais de tório está relacionada à sua substituição no arranjo cristalino do zircão.

As concentrações de tório em rochas ígneas tendem a ser relativamente maiores do que em rochas sedimentares. No entanto, processos mecânicos podem favorecer a concentração de minerais enriquecidos em tório, como a monazita. Em rochas metamórficas, a presença do tório depende da matriz original da rocha (GASCOYNE, 1992; LANGMUIR; HERMAN, 1980; ROGERS; ADAMS, 1969) (Tabelas 3 a 5).

A principal fonte econômica de tório é a monazita ($[\text{Ce,La,Nd,Th}]\text{PO}_4$), um mineral fosfatado cuja composição é dominada por terras-raras leves, com teores de tório que podem atingir até 35% (ABRÃO, 1994). As maiores reservas de monazita encontram-se nas praias da Índia, onde os depósitos contêm cerca de 9% de ThO_2 . No Brasil, os teores variam entre 5 e 6% de ThO_2 , destacando-se os depósitos do Morro do Ferro, adjacente ao planalto de Poços de Caldas (MG), onde o tório está associado a elementos terras-raras (DNPM, 1973).

Tabela 3: Concentração média de tório em rochas ígneas.

Rochas Ígneas	Th (ppm)
Graníticas	21,5
Ultramáficas	0,05
Eclogitos	0,37
Alcalinas Intrusivas	17,1
Basálticas	1,58
Gabróicas	3,84

Fonte: Rogers e Adams (1969)

Tabela 4: Concentração média de tório em rochas metamórficas.

Rochas Metamórficas	Th (ppm)
Anfibolito	5
Gnaiss	6,4
Paragnaisse	21
Granulito	5,5
Ortognaisse	21,8
Cordierita Gnaiss	0,03
Mármore	5,5
Filito	7,5
Xisto	10

Fonte: Rogers e Adams (1969)

Tabela 5 : Concentração média de tório em rochas sedimentares.

Rochas Sedimentares	Th (ppm)
Arenitos	0,7
Areia de Praia Atlântica	9,5
Grauvaca Vulcânica	2,6
Arcóseos	5
Folhelhos	11,8
Bauxita	48,9
Bentonita	24
Calcários	1,75
Fosfáticas	1 a 5

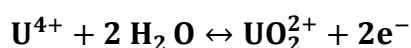
Fonte: Rogers e Adams (1969)

4.8 Ocorrência natural de urânio

O urânio é um metal radioativo pertencente à família dos actinídeos. Na tabela periódica, está localizado no grupo III B, sétimo período, e possui configuração eletrônica $5f^3 6d^1 7s^2$. Seu número atômico é 92, e sua massa atômica é 238,03 u. Foi descoberto em 1789 pelo farmacêutico alemão Martin Klaproth. Apresenta grande importância científica, tecnológica e geológica, especialmente devido ao seu papel como combustível nuclear e sua abundância na crosta terrestre.

É o elemento natural com o núcleo atômico mais pesado, e seu estado de oxidação pode apresentar diferentes valências: +2, +3, +4, +5 e +6, sendo +4 e +6 as mais comuns na crosta terrestre, e U^{6+} o mais móvel, U^{4+} o mais estável em minerais. Suas principais propriedades físicas incluem: densidade de $19,05 \text{ g.cm}^{-3}$ (20°C), ponto de fusão 1132°C e de ebulição 3818°C (CNTP) e sua estrutura cristalina é ortorrômbica. O mineral mais abundante contendo urânio na crosta terrestre é a uraninita (UO_2 - U_3O_8), cuja composição química pode variar entre UO_2 e U_3O_8 , devido a processos de oxidação que formam U^{6+} (GOLDSCHMIDT, 1954).

O estado de transição de 4^+ para 6^+ possui um potencial de oxirredução que ocorre nas transições de ambientes geológicos, assim acontece o surgimento das duas espécies na natureza (KRAUSKOPF, 1972).



O urânio é considerado como um elemento litófilo, pois seu enriquecimento na crosta terrestre é relativamente maior (cerca de 230 vezes) do que no manto, sendo mais abundante em camadas mais superficiais (BONOTTO & SILVEIRA, 2006). Não ocorre naturalmente na forma nativa, pois, reage com a água formando óxidos ou hidróxidos.

O urânio dificulta a substituição de outros íons em rochas e depósitos minerais, mesmo quando esses íons apresentam características semelhantes, como raio iônico compatível, alta carga positiva e comportamento de coordenação semelhante. Sua tendência geoquímica é formar seus próprios minerais.

Além disso, devido ao seu raio iônico relativamente grande, o urânio apresenta alta afinidade por flúor, cloro e oxigênio, formando compostos estáveis. Também pode gerar

produtos voláteis a temperaturas relativamente baixas, o que influencia sua redistribuição em sistemas geológicos (GABELMAN, 1977; NASH *et al.* 1981).

Em rochas ígneas, o urânio ocorre principalmente em minerais acessórios, formando soluções sólidas com elementos tetravalentes, como cério (Ce), zircônio (Zr) e tório (Th). Sua ocorrência é mais evidente em rochas ácidas, como pegmatitos graníticos, e em rochas alcalinas (Tabela 4). Atualmente, são conhecidos cerca de 100 minerais que contêm urânio como constituinte essencial, sendo os principais a uraninita (UO_2) e sua variedade não cristalina, a pechblenda (BONOTTO, 2004).

Ainda em rochas ígneas, a distribuição do urânio varia conforme os minerais presentes. A proporção de urânio é maior em minerais como quartzo e feldspato, enquanto a biotita concentra cerca de 19 a 22% do teor total de urânio. Já os minerais pesados, como zircão, monazita, apatita, magnetita, ilmenita e riebeckita, retêm aproximadamente 61 a 65% desse teor (BONOTTO, 1986).

A uraninita ocorre de forma irregular em sienitos, associando-se, em paragênese, a minerais de tório, terras raras, nióbio, tântalo, turmalina e zircão. Além disso, feldspatos e micas podem, ocasionalmente, estar relacionados a compostos uraníferos carbonatados (BETEJTIN, 1970).

O urânio também forma associações paragênicas com carbonatos, fosfatos, vanadatos, silicatos, sulfetos e sulfatos (FRONDEL, 1956; PERTLIK *et al.* 1974). Entre os fosfatos de urânio mais comuns em zonas de oxidação, destacam-se a torbernita ($\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e autunita ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$).

Em depósitos hidrotermais, esses minerais podem se formar em falhas e fraturas, devido à circulação de fluidos ricos em urânio. As Tabelas 6 a 8 apresentam as concentrações típicas de urânio em rochas metamórficas e sedimentares.

Tabela 6: Concentração média de urânio em rochas ígneas.

Rochas Ígneas	U (ppm)
Graníticas	4,19
Gabróides	0,84
Ultramáficas	0,022
Eclogitos	0,2
Intrusivas Alcalinas	9,82
Extrusivas silicáticas	5
Basálticas	0,43

Fonte: Rogers e Adams (1969)

Tabela 7: Concentração média de urânio em rochas metamórficas.

Rochas Metamórficas	U (ppm)
Anfíbolito	3,5
Gnaisse	2,2
Paragnaisse	4,5
Granulito	4,9
Ortognaisse	3,6
Cordierita Gnaisse	5,8
Mármore	0,17
Filito	1,9
Xisto	2,5

Fonte: Rogers e Adams (1969)

Tabela 8: Concentração média de urânio em rochas sedimentares.

Rochas Sedimentares	U (ppm)
Arenitos	1,48
Grauvacas	2,1
Arenitos Arcoseanos	1,5
Folhelhos	3,25
Bauxita	11,4
Bentonita	5
Calcários	2,19
Dolomitos	0,03 - 2
Fosfáticas	Fosfáticas 50 - 300
Evaporitos	<0,1

Fonte: Rogers e Adams (1969)

5. ÁREA DE ESTUDO

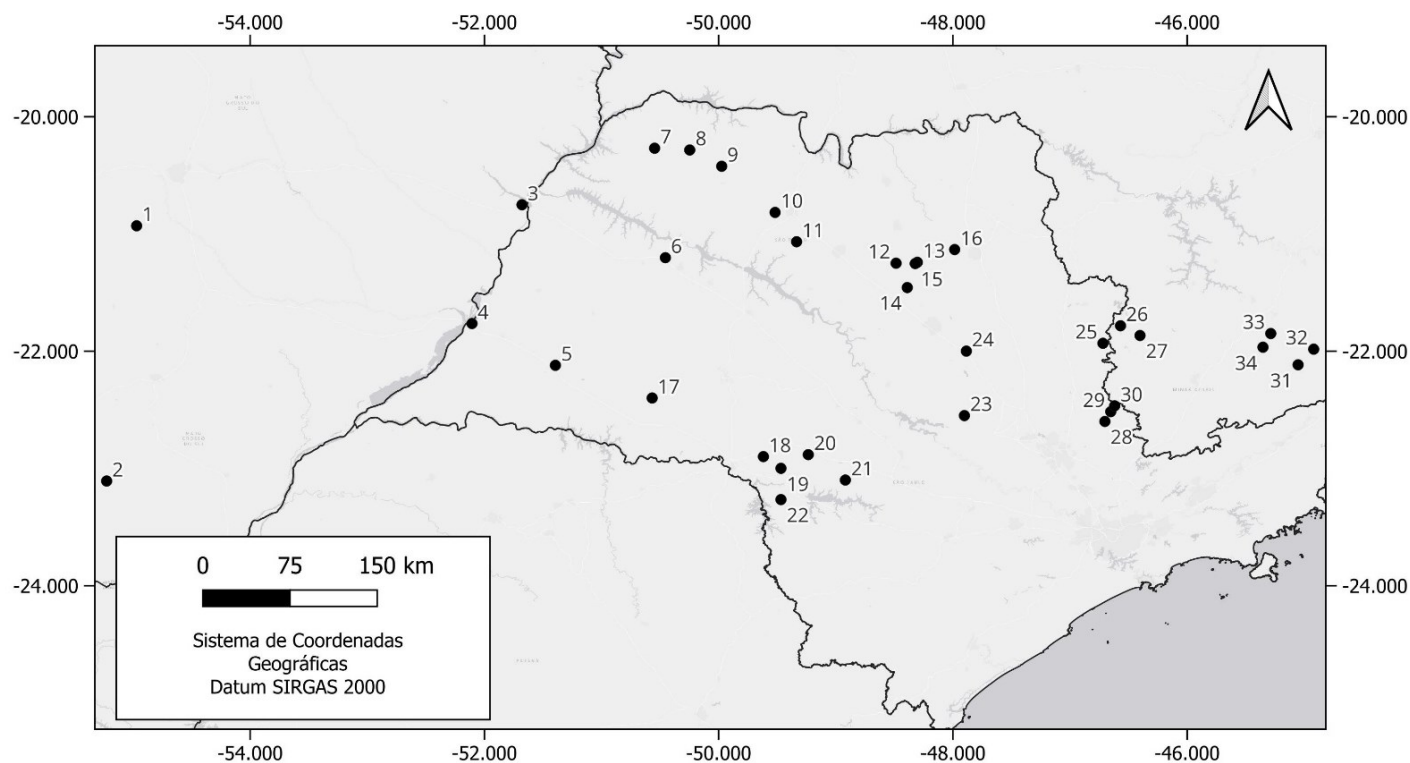
Esta tese utilizou 109 amostras de águas subterrâneas para a aplicação da metodologia desenvolvida as quais, foram coletadas de distintas localidades dos estados de São Paulo, Minas Gerais e do Mato Grosso do Sul (Figura 15), abrangendo diferentes sistemas aquíferos, os quais compreendem: Domínio poroso: Bauru, Guarani, Passa Dois (aquífero), Aquidauana, Itaqueri, Furnas, Itararé, Taubaté, Cananéia, São Paulo; Domínio fraturado: Serra Geral, Fraturado Centro-Sul. As águas estudadas se destinam ao abastecimento e consumo humano.

A localização dos 34 municípios restringe-se ao sul do Estado de Minas Gerais, às porções oeste e central do Estado de São Paulo e ao centro-sul do Mato Grosso do Sul (Figuras 15 e 20). Algumas dessas cidades são reconhecidas como estâncias hidrotermais, pertencentes ao Circuito das Águas Paulista e ao Circuito das Águas de Minas Gerais, que atraem milhares de turistas anualmente em busca da qualidade das águas e tratamentos medicinais proporcionados por suas fontes naturais.

A numeração associada aos municípios, apresentada nas Figuras 15 e 20, corresponde à seguinte relação (sugere-se apresentação em tabela para melhor visualização):

<u>Nº</u>	<u>Município</u>	<u>Nº</u>	<u>Município</u>	<u>Nº</u>	<u>Município</u>
1	Sidrolândia	12	Monte Alto	23	São Pedro
2	Amambaí	13	Taquaritinga	24	São Carlos
3	Três Lagoas	14	Santa Ernestina	25	Águas da Prata
4	Presidente Epitácio	15	Jaboticabal	26	Poços de Caldas
5	Presidente Prudente	16	Sertãozinho	27	Pocinhos do Rio Verde
6	Araçatuba	17	Paraguaçu Paulista	28	Serra Negra
7	Jales	18	Santa Cruz do Rio Pardo	29	Lindóia
8	Fernandópolis	19	Bernardino de Campos	30	Águas de Lindóia
9	Votuporanga	20	Águas de Santa Bárbara	31	São Lourenço
10	Mirassol	21	Avaré	32	Caxambu
11	Termas de Ibirá	22	Sarutaiá	33	Cambuquira
				34	Lambari

Figura 15: Municípios onde foram coletadas as amostras de águas subterrâneas contidas neste trabalho.



Localização das cidades

- | | | | |
|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| ● 1 - Sidrolândia | ● 9 - Votuporanga | ● 18 - Santa Cruz do Rio Pardo | ● 27 - Pocinhos do Rio Verde |
| ● 2 - Amambaí | ● 10 - Mirassol | ● 19 - Bernardino de Campos | ● 28 - Serra Negra |
| ● 3 - Três Lagoas | ● 11 - Termas de Ibirá | ● 20 - Águas de Santa Bárbara | ● 29 - Lindóia |
| ● 4 - Presidente Epitácio | ● 12 - Monte Alto | ● 21 - Avaré | ● 30 - Águas de Lindóia |
| ● 5 - Presidente Prudente | ● 13 - Taquaritinga | ● 22 - Sarutaiá | ● 31 - São Lourenço |
| ● 6 - Araçatuba | ● 14 - Santa Ernestina | ● 23 - São Pedro | ● 32 - Caxambu |
| ● 7 - Jales | ● 15 - Jaboticabal | ● 24 - São Carlos | ● 33 - Cambuquira |
| ● 8 - Fernandópolis | ● 16 - Sertãozinho | ● 25 - Águas da Prata | ● 34 - Lambari |
| | ● 17 - Paraguaçu Paulista | ● 26 - Poços de Caldas | |

Fonte: Dados da pesquisa.

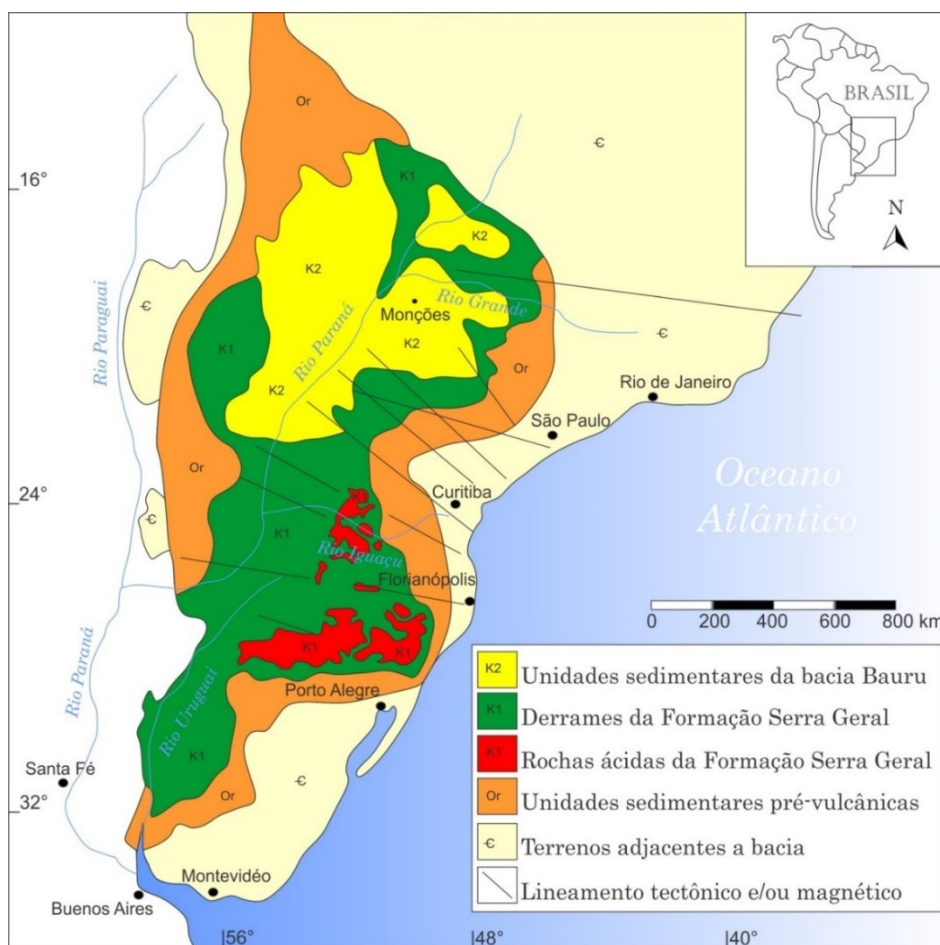
5.1 Contexto geológico e aquíferos da bacia do Paraná

Na Província Hidrogeológica Paraná está localizada a maioria dos poços amostrados, especialmente em cidades localizadas no oeste do Estado de São Paulo.

A bacia intracratônica (com sua localização no interior de placas continentais) do Paraná está localizada na porção centro-leste da América do Sul e abrange área de aproximadamente 1.500.000 km², dentre estes, 1.100.000 km² se encontram em território brasileiro. Possui forma ovalada, com semi-eixo maior a norte-sul, e seu perímetro atual caracterizado por limites

erosivos relacionados em grande parte à história geotectônica meso-cenozoica do continente (Milani *et al.* 2007). Abrange a porção centro-sul do Brasil, estados do Centro-Oeste, Sul, Minas-Gerais e São Paulo até partes do norte da Argentina, Paraguai e Uruguai (Figura 16) A espessura da bacia atinge aproximadamente 7 mil metros na região do canal do rio homônimo, com períodos de deposição contínua, separada por períodos de descontinuidade e seqüências sedimentares e magmáticas (SCHNEIDER *et al.* 1974; MILANI *et al.* 2007).

Figura 16: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná.



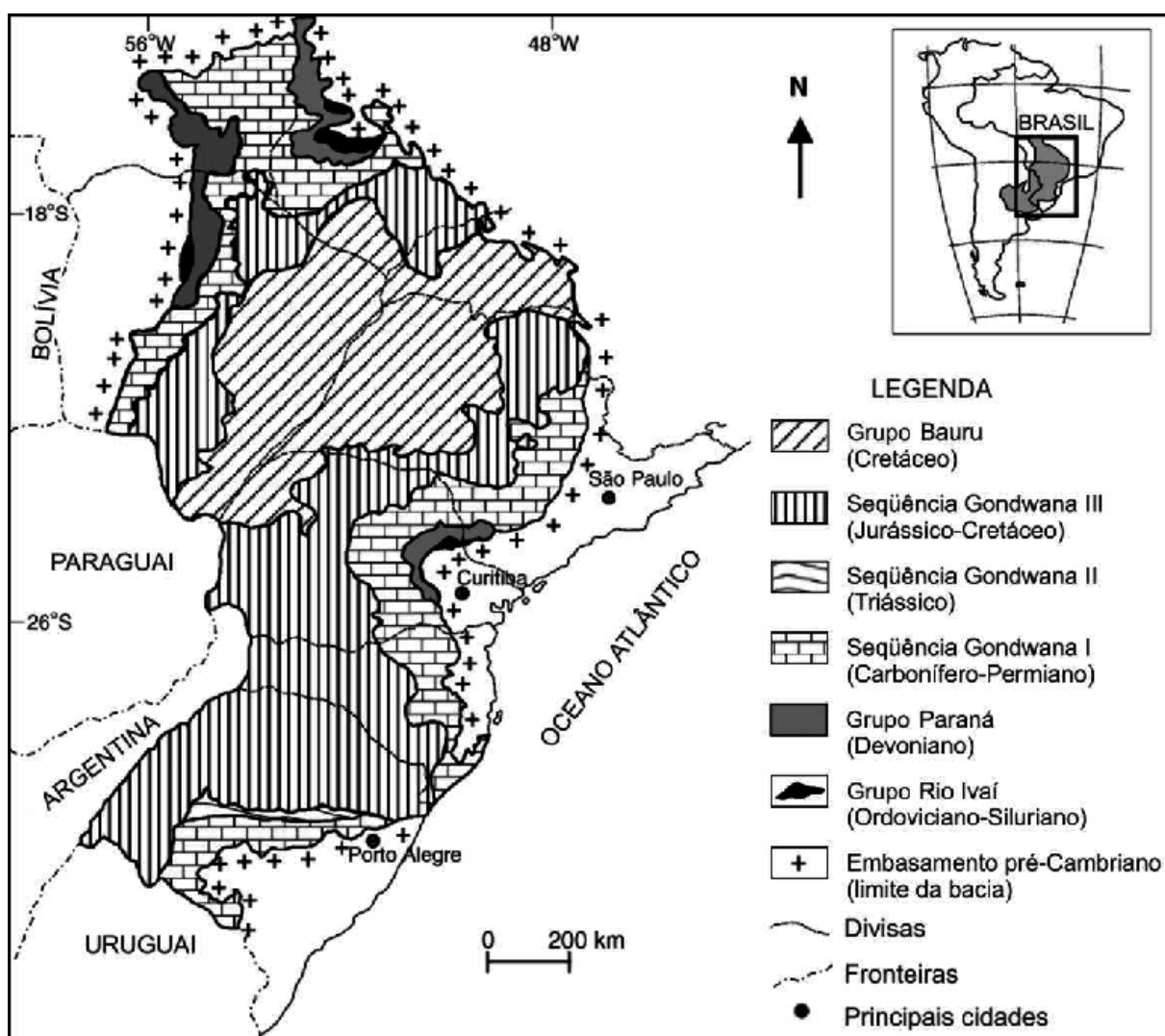
Fonte: modificado Machado (2009).

Sua origem é contestável, aconteceram poucas ações tectônicas durante sua época de evolução que está compreendida entre os períodos Ordoviciano (~ 460 Ma) até Cretáceo Inferior (~120 Ma). Os eventos tectônicos estão associados ao reativamento de estruturas do embasamento sedimentar e arcos marginais onde os processos de sedimentação que foram controlados por ações orogênicas externas à área da bacia e o magmatismo presente relacionado

à abertura do Gondwana. A Bacia do Paraná apresenta os seguintes ambientes deposicionais: marinho costeiro, glacial, eólico, fluvial-deltaico e plataformal clasto-carbonático.

Seis superseqüências constituem a bacia, as três primeiras referem-se à sedimentação definida por ciclos de transgressão e regressão ocasionados pelo nível do mar durante o Paleozóico. Os três últimos correspondem a seqüências sedimentares continentais com rochas vulcânicas associadas (MILANI *et al.* 2007) (Figuras 17 e 18):

Figura 17: Seis superseqüências que constituem a Bacia do Paraná.



Fonte: Milani *et al.* (2007).

Supersequência Rio Ivaí: com as Formações Alto Garças (arenitos e arcósios) , Iapó (diamictitos polimíticos) e Vila Maria (pelitos fossilíferos, ou fósseis-guia). Apresenta uma área extensa com pequena espessura, registros da glaciação neo-ordoviciana e compreende o período Ordoviciano-Siluriano.

Supersequência Paraná, compreende as Formações: Furnas (dispõe de uma homogeneidade litológica com conglomerados basais e arenitos branco amarelados; exhibe estratificações cruzadas acanaladas e o sistema deposicional é o continental fluvial com marinho no topo) e Ponta Grossa (folhelhos, folhelhos silticos, siltitos e arenitos; mostra marcas onduladas na estratificação e o ambiente deposicional é o marinho raso. Apresenta fósseis, abrangendo o período Devoniano.

Supersequência Gondwana I, compõe: Subgrupo Itararé, Formações Lagoa Azul, Campo Mourão, Mafra, Campo do Tenente, Taciba e Aquidauana (possui litologia relacionada à ambiente glacial e forte afluxo sedimentar, diamictitos maciços e estratificados com seixos e blocos, arenitos maciços ou ondulados, relacionados à deposição turbidítica e folhelhos); Subgrupo Guatá (carvão, siltitos e folhelhos), Formações Dourados (arenito fino calcítico a caulínico), Rio Bonito (arenitos, carvão, siltitos e folhelhos, ambiente deltáico), Palermo (siltitos e silito arenoso, ambiente marinho raso). Subgrupo Passa Dois (golfos e baías de profundidade), Formações Irati (folhelhos, argilitos, folhelhos pirobetuminosos e calcários, fósseis importantes ambiente de mar restrito e hipersalino), Serra Alta (folhelhos) , Teresina (argilito e silito, calcário oolítico, ambiente de marés), Rio do Rastro (arenito, silito e folhelho, ambiente deltaico). Fatores tectônicos e climáticos prejudicaram a sedimentação. É a supersequência com maior instabilidade na evolução, trazendo o período Carbonífero-Eotriássico.

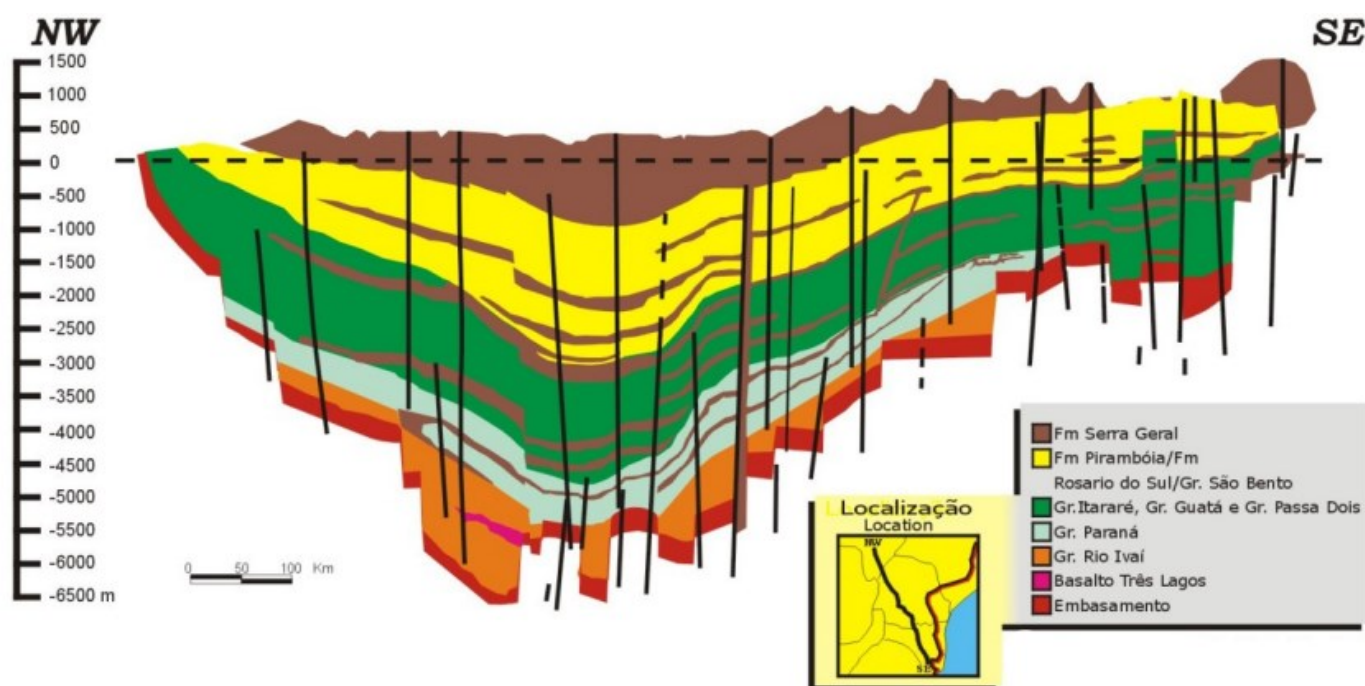
Supersequência Gondwana II: envolve as Formações Rosário do Sul (abundante em fósseis de vegetais e animais vertebrados e invertebrados), Santa Maria e Pirambóia (arenitos flúvio-eólicos, com grãos polidos a subarredondados de granulação média a muito fina). A supersequência apresenta arenitos vermelhos e esbranquiçados e eventualmente arenito conglomerático. O ambiente deposicional é continental fluvial-eólico (com lagos rasos), a estratificação relaciona-se a cruzada plano-acanalada e integra o período Meso a Neotriássico.

Supersequência Gondwana III: abrange as Formações Botucatu (arenitos róseos, arenitos avermelhados com amplas estruturas cruzadas de granulação média a fina, grãos

arredondados, fosco e presença de arenitos argilosos; ambiente desértico com extenso campo de dunas) e Serra Geral (ostenta grande magmatismo em fissuras, com até 2000 m, sendo comuns soleiras e diques de basaltos relacionados ao extravasamento e formação de derrames, no início da abertura do Gondwana). Inclui o período Neojurássico a Eocretáceo.

Supersequência Bauru: apresenta o Subgrupo Bauru (unidade siliciclástica Neocretácea pós-basáltica, cujo paleoambiente é definido como semi-árido a desértico, compreendendo arenitos, arenitos argilosos, arenitos argilosos carbonatados, siltitos, argilitos, em alguns lugares conglomerados e calcários) e Subgrupo Caiuá. A supersequência apresenta depósitos continentais areno-conglomeráticos, seixos de várias litologias e depósitos siltico-argilosos com caliches, estratificações acanaladas ou maciços. Engloba o período Neocretáceo.

Figura 18. Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná.

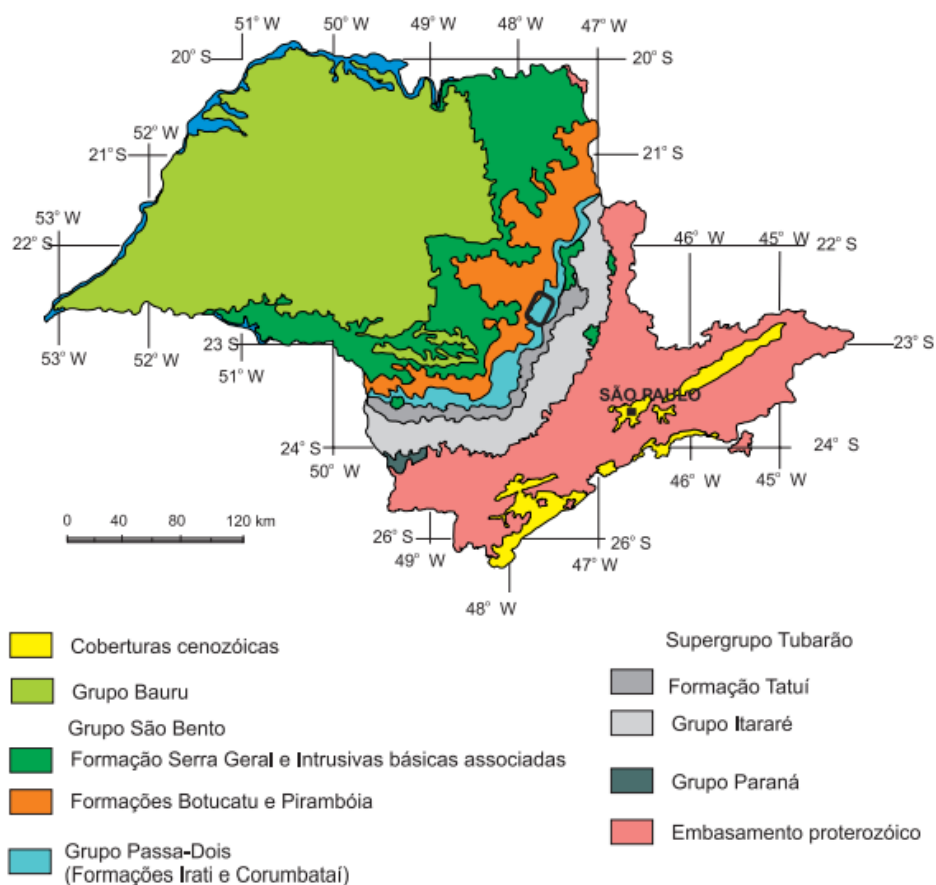


Fonte: Milani e Zalán, (1998).

A maior parte das amostras de águas subterrâneas analisadas nesta tese são provenientes dos poços tubulares profundos localizados em cidades do centro e oeste paulista, compreendendo as regiões geomorfológicas: Planalto Ocidental, Cuestas Basálticas e Depressão Periférica. Alguns poços possuem uma grande profundidade. De uma maneira geral,

estão relacionados ao Grupo Itararé, Grupo Guatá (Formação Tatuí), Grupo Passa Dois (compreendido pelas formações Irati e Corumbataí), Grupo São Bento (formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral) e Grupo Bauru (CASAGRANDE, 2016) (Figura 19).

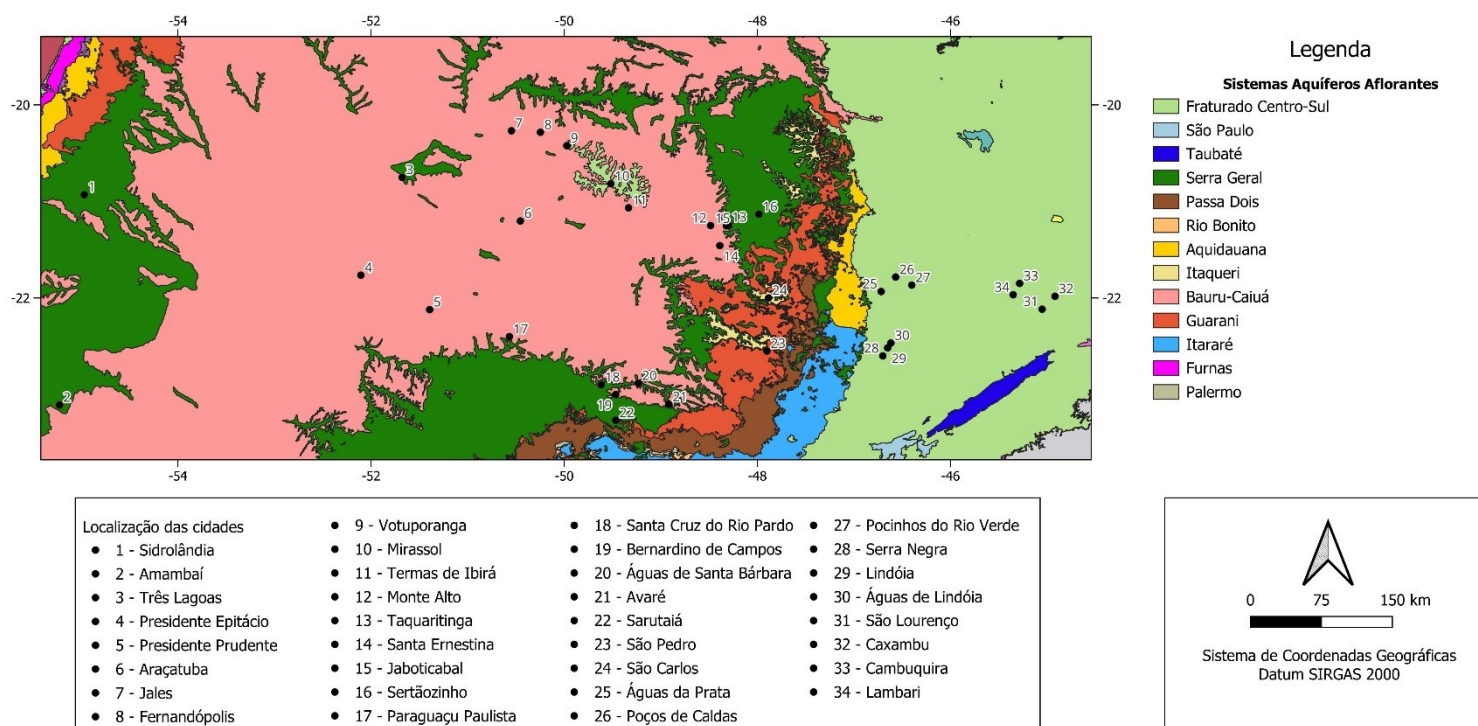
Figura 19: Unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo.



Fonte: IPT (1981), modificado por Perinotto *et al.* (2008).

Os aquíferos da Bacia do Paraná são divididos nos seguintes sistemas: Furnas (Formação Furnas), Tubarão (Grupo Itararé/Formação Aquidauana e Formação Tatuí), Guarani (Formações Pirambóia e Botucatu), Serra Geral (Formação Serra Geral) e Bauru (Grupos Bauru e Caiuá). A agricultura, pecuária e abastecimento público dependem essencialmente dos sistemas aquíferos no Estado de São Paulo, uma vez que na parte oeste as águas subterrâneas são muito aproveitadas. Na Figura 20, os pontos de amostragem neste estudo estão relacionados com os sistemas aquíferos explorados.

Figura 20: Municípios onde foram coletadas amostras de águas subterrâneas em diferentes sistemas aquíferos aflorantes.



Fonte: Mapa base adaptado de ANA (2013).

5.2 Província Hidrogeológica Escudo Oriental do Sudeste

É uma unidade hidrogeológica caracterizada pela predominância de rochas cristalinas, como gnaisses, xistos, migmatitos, granitos, filitos, quartzitos, entre outras, originadas em diferentes contextos geológicos. O aquífero é do tipo fraturado, com fluxo controlado por fissuras e diaclases interconectadas, resultantes de esforços tectônicos. A região compreende uma parte significativa das bacias metassedimentares de idade Proterozoica e apresenta um potencial hidrogeológico favorável, embora moderadamente restrito (MENTE, 2009).

Neste trabalho, alguns dos municípios dos Estados de São Paulo e Minas Gerais que estão inclusos no contexto desta província hidrogeológica são: Águas de Lindóia, Lindóia, Serra Negra, Águas da Prata (SP), Poços de Caldas, Caldas, Lambari, São Lourenço, Cambuquira e Caxambu (MG).

5.2.1 O maciço alcalino de Poços de Caldas

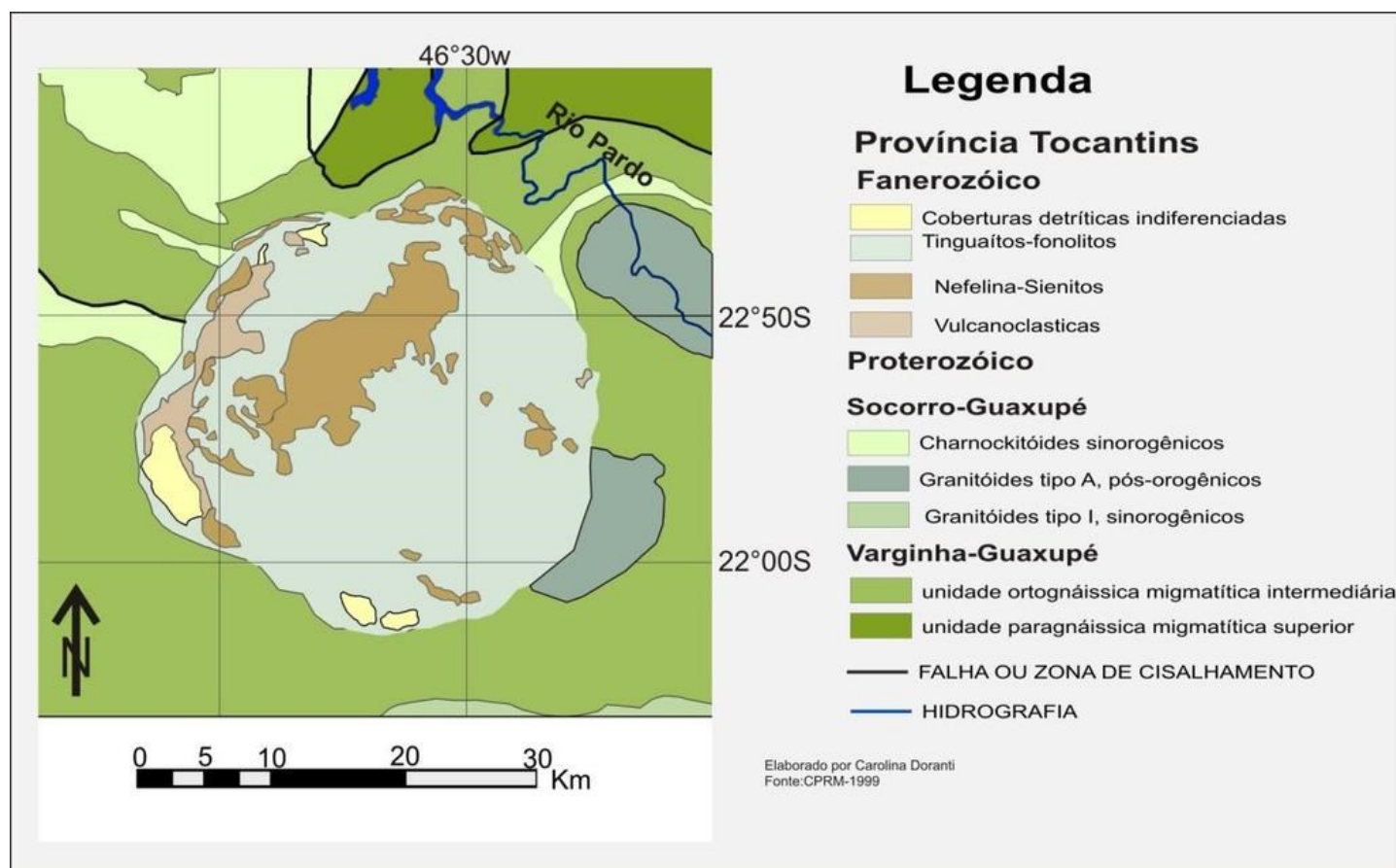
O maciço alcalino de Poços de Caldas (PCAM) é uma estrutura geológica localizada na fronteira entre os estados de Minas Gerais e São Paulo. É um dos maiores maciços alcalinos do mundo. Nesse ambiente estão inclusos os municípios de Poços de Caldas, Águas da Prata e Caldas. O Planalto de Poços de Caldas possui estrutura circular definida por um conjunto de rochas alcalinas vulcânicas e plutônicas do período Cretáceo (THEDESCHI *et al.* 2015).

A região tem sido objeto de diversas pesquisas científicas, cujos primeiros trabalhos remontam ao século XIX (1887). Os projetos de mapeamento executados nas décadas seguintes contribuíram para a compreensão geológica da localidade, assim como os trabalhos desenvolvidos por Ellert *et al.* (1959).

O complexo vulcânico é caracterizado como sendo um dos maiores do mundo, sua localização fica próxima da borda leste da Bacia do Paraná (nas imediações do município paulista de Águas da Prata). A intrusão da suíte alcalina se deu em rochas do embasamento Pré-Cambriano, composto por gnaisses, migmatitos e plútons (HASUI, 2012) (Figura 21).

Na intrusão alcalina predominam rochas como fonólitos isotrópicos, nefelina sienitos, foiaítos e tinguaítos, afaníticos a faneríticos de granulação fina e alterações mineralógicas representadas por aegirina e pseudoleucita. Com menos evidência ocorrem nefelinas sienitos, lujauritos, as rochas nefelina sienitos são ricas em potássio e rochas piroclásticas são representadas por brechas, aglomerados vulcânicos e tufos (THEDESCHI *et al.* 2015).

Figura 21: Mapa geológico simplificado do Maciço Alcalino de Poços de Caldas.



Fonte: Doranti-Tiritan (2013).

Foram analisadas neste trabalho amostras das seguintes fontes situadas no PCAM: Samaritana e Amorosa (distrito de Pocinhos do Rio Verde, Caldas); Frayha, Macacos, XV de Novembro e Quisisana (Poços de Caldas); e Villela e Vitória (Águas da Prata). Elas correspondem a surgências de aquíferos fraturados relacionados às rochas alcalinas do PCAM, cuja litologia apresenta fonólitos e nefelina sienitos, além de granitóides do embasamento nos arredores do maciço alcalino e depósitos quaternários. A fonte Villela tem sua litologia associada a arenitos silicificados e a fonte Vitória ascende em diabásio. A origem das águas é profunda e aflora pela circulação ascendente por meio das fraturas em fonólitos e diabásios que são envoltos por sedimentos aluvionares (SKIKSZAY & TEISSEDE, 1981, THEDESCHI *et al.* 2015).

5.2.2 Faixa Alto Rio Grande

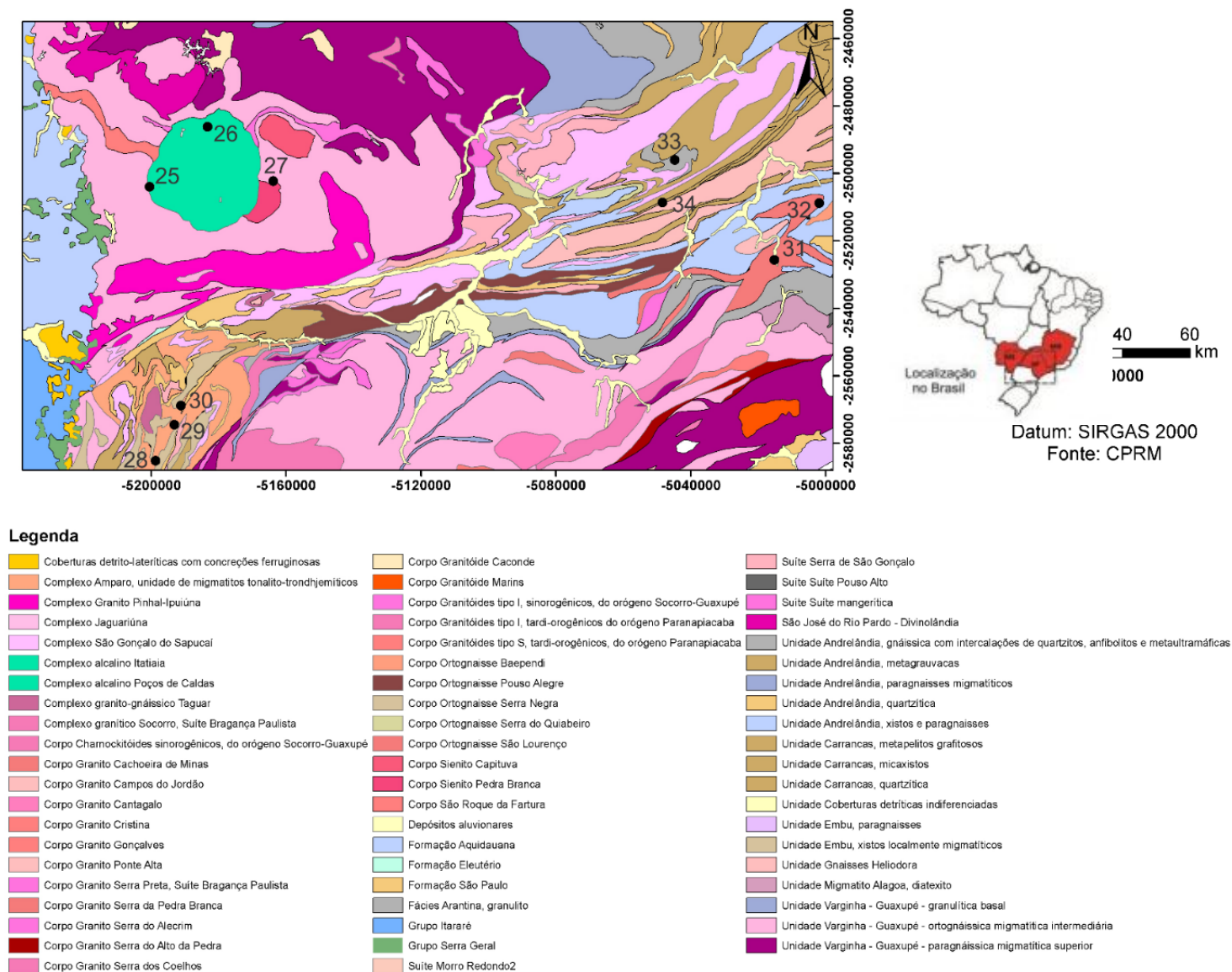
A Faixa Alto Rio Grande (FARG) é uma província tectônica Uruçuana Mesoproterozóica que se encontra na região de Amparo, no estado de São Paulo próxima ao cráton do São Francisco, com elementos arqueanos e paleoproterozóicos retrabalhadas ao longo do Ciclo Brasileiro (Figura 22). A FARG foi estruturada sobre fragmentos de um microcontinente que se agruparam em orógenos sucessivos no Arqueano e no Proterozóico Inferior, cujos terrenos da FARG na região de Amparo exibem dois grupos geológicos principais: rochas ortognáissico-migmatíticas. No domínio do embasamento cristalino foram coletadas águas em poços dos municípios paulistas de Águas de Lindóia, Lindóia e Serra Negra e municípios mineiros de São Lourenço, Cambuquira, Caxambu e Lambari (HASUI e OLIVEIRA, 1984; CAMPOS NETO, 1991).

As porções mais antigas que compõe do Arqueano ao Neoproterozóico, sendo caracterizadas pelos complexos Amparo (migmatitos estromáticos e flebíticos intensamente deformados, cortados por diques de biotita anfíbolitos e ortognaisses) e São Gonçalo do Sapucaí (hornblenda-biotita gnaisses, tonalito-granodioríticos), em condições mais limitadas, pelos Gnaisses Heliódora e Associação Máfico-Ultramáfica de Arcadas. Na porção oriental, sucedem xisto verdes com metabasitos, metaultrabasitos, rochas metassedimentares relacionadas ao Grupo Barbacena e granitóides gnáissicos do Grupo Mantiqueira. Corpos graníticos, como por exemplo o granito-gnaisse Taguar, estão estruturados ao sul da Faixa Alto Rio Grande (oeste da cidade de Águas de Lindóia) (BARBOSA, 1954; MORAIS, 1999; PERROTA, 1991).

Os grupos Andrelândia e São João Del Rei exibem uma cobertura metavulcano-sedimentar mesoproterozóica alóctone, que envolve a superfície do terreno.

A área correspondente à Faixa Alto Rio Grande com a Nappe Socorro-Guaxupé compreende os seguintes municípios de amostragem: Águas da Prata, Poços de Caldas, Pocinhos do Rio Verde, Serra Negra, Lindóia, Águas de Lindóia, São Lourenço, Caxambu, Cambuquira e Lambari (Figura 22), numerados respectivamente de 25 a 34.

Figura 22: Faixa Alto Rio Grande com a Nappe Socorro-Guaxupé.



Fonte: Dados da pesquisa.

O Grupo Itapira desdobra as rochas metavulcano-sedimentares em três grandes sequências: Subgrupo Plataformar Transgressiva Carrancas (composta por quartzitos micáceos e puros, granada-muscovita-biotita xistos, gnaises granolepdoblásticos a oligoclásio e sillimanita, hornblenda-piroxênio gnaises e gnaises bandados básico-intermediário, composições dioríticas alteradas com transições calciossilicáticas e anfibolitos); Subgrupo Grauváquica Andreilândia (contendo granada-biotita-plagioclásio gnaises, gnaises calciossilicáticos, metagrauvascas e anfibolitos, sendo comuns na formação sillimanita, cianita e muscovita); Subgrupo Plataformar Progradante Itapira (caracterizada por muscovita-biotita

gnaisses quartzosos, muscovita quartzito, cianita-sillimanita-granadabiotita-muscovita-quartzoxistos, gonditos, calciossilicáticas e anfíbolitos) (CAMPOS NETO *et al.* 1990).

As cidades de Águas de Lindóia, Lindóia e Serra Negra estão relacionadas ao Grupo Itapira, Granito-Gnaiss Taguar, depósitos aluvionares recentes e às rochas do Complexo Amparo/São Gonçalo do Sapucaí. Recebem influência da Falha de Monte Sião, que associa a ocorrência de fontes a fraturas com áreas de recarga possivelmente restritas a frações topograficamente mais elevadas e com circulação de águas que pode chegar até 2.000 metros de profundidade. Em Águas de Lindóia, as fontes São Roque e Madame Curie apresentam litologia caracterizada por quartzitos e milonitos associados às fraturas (DEL REY 1989; YOSHINAGA, 1990; MORAIS, 1999).

No município de Serra Negra, as fontes Italianos, São Carlos, Santa Luzia, Santo Agostinho, Brunhara, Laudo Natel e Sant'ana se relacionam a gnaisses e migmatitos do Complexo Amparo e a fonte São Carlos possui como litologia pegmatitos associados a fraturas. Na Estância Hidrotermal de Lindóia ocorrem as fontes Bioleve e São Benedito (sua litologia é definida por biotita-gnaisses e migmatitos) e São Jorge (possui biotita-gnaisses e migmatitos) (DEL REY, 1989).

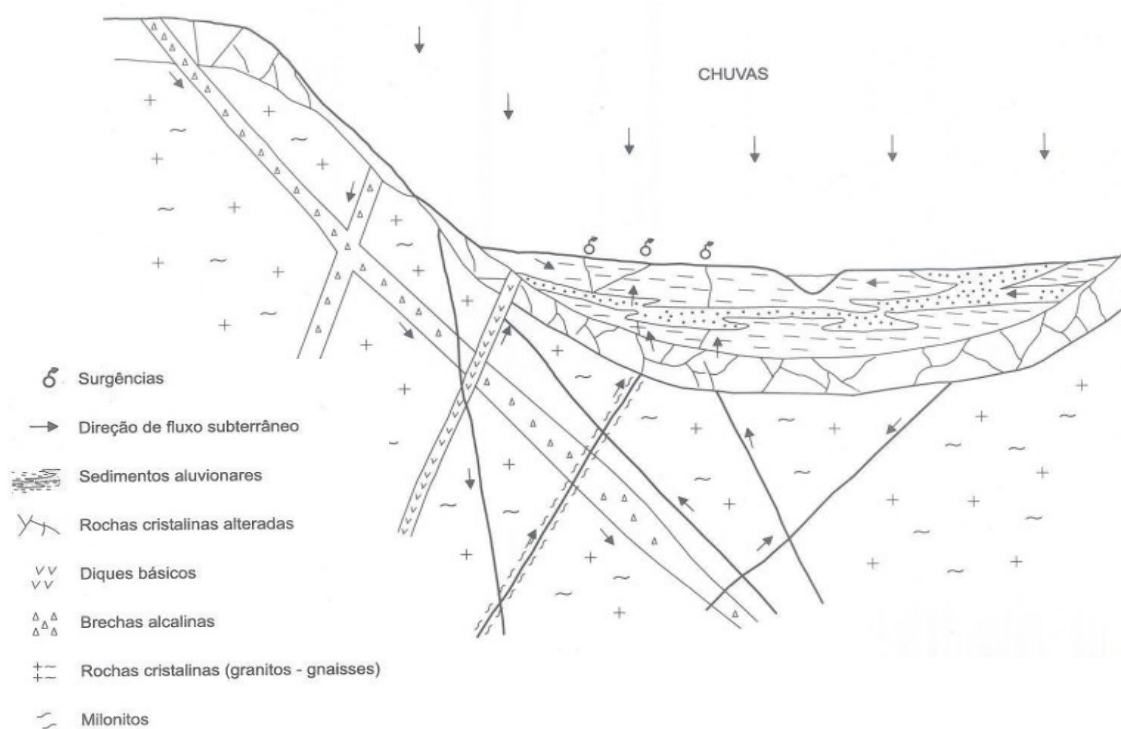
As cidades de São Lourenço, Caxambu, Cambuquira e Lambari, compõe Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais. Suas fontes de água em geral estão associadas aos parques públicos. Sua litologia é descrita por ortognaisses, migmatitos e sequências metavulcanossedimentares da Faixa Alto Rio Grande. Prevaecem aquíferos do tipo fraturado, livres a semiconfinados, aquíferos intergranulares livres e, em parte, confinados; sua distribuição se dá ao longo das principais drenagens da região (BEATO *et al.* 1999).

No município de Cambuquira, as fontes Roxo Rodrigues, Comandante Augusto Ferreira, Fernandes Pinheiro, Souza Lima e Regina Weneck presentes no Parque das Águas se localizam em áreas dominadas por aquíferos fraturados e intergranulares, constituídos por xistos granatíferos e gnaisses saprolizados, quartzitos muscovíticos e raros níveis anfíbolíticos e veios pegmatóides. O complexo hidrogeológico de Lambari se assemelha ao de Cambuquira, contudo, sua litologia é composta por biotita gnaisses intercalados com metabasitos do Grupo Barbacena e quartzitos puros e micáceos intercalados por muscovitas xistos (BEATO *et al.* 1999).

Caxambu apresenta em sua litologia gnaisses em conjuntura de brechas alcalinas no formato de sulcos alterados por ação hidrotermal, envoltos por sedimentos aluvionares, caracterizando um sistema aquífero intergranular (Figura 23). Nos seus arredores, se encontra uma estrutura arredondada composta por traquitos, sienitos muito finos e brecha magmática (BEATO *et al.* 1999; TROUW *et al.* 2013). As fontes amostradas foram: Dona Leopoldina, Dona Isabel/Conde D’Eu, Ernestina Guedes, D. Pedro II, Viotti, Mayrink e Duque de Saxe, localizadas no Parque das Águas (localizado na base do “Morro de Caxambu” no alto da planície aluvionar).

Em São Lourenço, a litologia compõe de gnaisses intercalados por metabasitos e sulcos pegmatóides (semelhante à geologia de Cambuquira) e ampla camada aluvionar; rochas relacionadas ao Grupo Paraíba do Sul da Nappe Socorro-Guaxupé são verificadas próximas à área das fontes, caracterizadas por biotita-gnaisses, granitóides migmatizados passando a protomilonitos e milonito-gnaisses (BEATO *et al.* 1999). Foram coletadas amostras de águas das fontes 7 Bis, Sulfurosa, Alcalina, Primavera, Ferruginosa e Vichy, situadas no Parque das Águas.

Figura 23: Representação esquemática de circulação da água junto às fontes de Caxambu (MG), com a existência de brechas alcalinas.



Fonte: Modificado de BEATO *et al.* (1999)

5.3 Amostras analisadas

As amostras de águas subterrâneas analisadas neste trabalho são algumas daquelas investigadas hidroquimicamente em trabalhos prévios realizados por Bonotto (2006; 2012; 2014).

As litologias associadas às amostras analisadas (Tabela 9) estão descritas pelas siglas a seguir:

M – Manto de intemperismo

DI- sill de diabásio

BA- Grupo Bauru

SG- Formação Serra Geral

BO- Formação Botucatu

PI- Formação Pirambóia

BP- Formação Botucatu– Pirambóia (não diferenciada)

PD – Grupo Passa Dois

TU- Grupo Tubarão; **PA**- Grupo Paraná (Devoniano)

PCAM- Maciço Alcalino de Poços de Caldas

GAP - Grupo Amparo

PBRAM- Grupo Paraíba do Sul + Grupo Barbacena + Grupo São João del' Rey + Grupo Andrelândia + Série Magmática Plutônica

Tabela 9: Amostras analisadas neste trabalho. No caso dos poços tubulares, para a litologia, os valores entre parênteses correspondem à profundidade (em m).

Cidade	Código	Latitude	Longitude	Amostra	Litologia
Sidrolândia – MS	1	20°56'09" S	54°58'07" W	Poço Tubular Profundidade: 95 m	M/SG (0–77); BO (77–95)
Amambaí – MS	2	23°03'50" S	55°15'21" W	Poço Tubular Profundidade: 150 m	M/SG (0–40); BP (40–150)
Três Lagoas – MS	3	20°46'42" S	51°41'46" W	Poço Tubular Profundidade: 86 m	BA (0–86)
Presidente Epitácio – SP	4	21°47'18" S	52°08'23" W	Poço Tubular Profundidade: 80 m	BA (0–80)
	5	21°47'18" S	52°08'23" W	Poço Tubular Profundidade: 80 m	BA (0–70)
	6	21°46'29" S	52°05'27" W	Poço Tubular Profundidade: 3953 m	BA (0–90); SG (90–1623); BO (1623–1976)
Presidente Prudente – SP	7	22°05'52" S	51°26'27" W	Poço Tubular Profundidade: 231 m	BA (0–231)
	8	22°07'13" S	51°26'41" W	Poço Tubular Profundidade: 241 m	BA (0–236); SG (236–241)
	9	22°07'51" S	51°26'17" W	Poço Tubular Profundidade: 272 m	BA (0–256); SG (256–272)
	10	22°06'45" S	51°22'43" W	Poço Tubular Profundidade: 1800 m	BA (0–218); SG (218–1440); BO (1440–1570); PI (1570–1730); PD (1730–1800)
Araçatuba – SP	11	21°08'39" S	50°25'35" W	Poço Tubular Profundidade: 110 m	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)
	12	21°08'39" S	50°25'35" W	Poço Tubular Profundidade: 110 m	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)
	13	21°12'40" S	50°26'21" W	Poço Tubular Profundidade: 969 m	BP (944–969)
Jales – SP	14	20°16'56" S	50°33'18" W	Poço Tubular Profundidade: 102 m	BA (0–96); SG (96–102)
	15	20°16'11" S	50°33'11" W	Poço Tubular Profundidade: 101 m	M (0–2); BA (2–100.5); SG (100,5–101)
	16	20°17'15" S	50°31'57" W	Poço Tubular Profundidade: 1205 m	BA (0–85); SG (85–986); BP (986–1,205)
Fernandópolis – SP	17	20°25'12" S	50°05'07" W	Poço Tubular Profundidade: 95 m	BA (0–92); SG (92–95)
	18	20°25'12" S	50°05'07" W	Poço Tubular Profundidade: 136 m	BA (0–136); SG (136–136)
	19	20°25'12" S	50°05'07" W	Poço Tubular Profundidade: 309 m	BA (0–31); SG (31–390)
	20	20°25'12" S	50°05'07" W	Poço Tubular Profundidade: 309 m	BA (0–12); SG (12–309)
Votuporanga – SP	21	20°25'28" S	49°58'31" W	Poço Tubular Profundidade: 120 m	BA (0–120)

	22	20°27'05" S	49°53'17" W	Poço Tubular Profundidade: 90 m	BA (0-90)
	23	20°25'11" S	49°56'55" W	Poço Tubular Profundidade: 105 m	BA (0-92); SG (92-105)
	24	20°25'50" S	49°56'51" W	Poço Tubular Profundidade: 130 m	BA (0-72); SG (72-130)
	25	20°24'52" S	49°58'27" W	Poço Tubular Profundidade: 1352 m	BA (0-143); SG (143-1188); BO (1188-1296); PI (1296-1345); PD (1345-1352)
	26	20°23'58" S	49°58'26" W	Poço Tubular Profundidade: 1421 m	BA (0-93); SG (93-1,180); PI (1180-1421)
Mirassol – SP	27	20°48'40" S	49°30'50" W	Poço Tubular Profundidade: 170 m	BA (0-170)
Termas de Ibirá – SP	28	21°06'17" S	49°10'46" W	Fonte Ademar de Barros	BA + SG
	29	21°06'17" S	49°10'46" W	Fonte Ademar de Barros	BA + SG
	30	21°06'17" S	49°10'46" W	Fonte Carlos Gomes	BA + SG
	31	21°06'17" S	49°10'46" W	Fonte Saracura	BA + SG
	32	21°06'17" S	49°10'46" W	Fonte Seixas	BA + SG
Monte Alto – SP	33	21°12'44" S	48°26'41" W	Poço Tubular Profundidade: 140 m	BA (0-136); SG (136-140)
	34	21°14'04" S	48°38'28" W	Poço Tubular Profundidade: 145 m	BA (0-74); SG (74-90); BA (90-117); SG (117-145)
	35	21°15'13" S	48°30'00" W	Poço Tubular Profundidade: 581 m	BA (0-55); SG (55-464); BO (464-581)
Taquaritinga – SP	36	21°24'16" S	48°30'14" W	Poço Tubular Profundidade: 75 m	BA (0-75)
	37	21°24'00" S	48°30'06" W	Poço Tubular Profundidade: 92 m	BA (0-92)
	38	21°23'58" S	48°30'35" W	Poço Tubular Profundidade: 658 m	BA (0-102); SG (102-408); BO (408-655); SG (655-658)
Santa Ernestina – SP	39	21°27'50" S	48°23'31" W	Poço Tubular Profundidade: 117 m	BA (0-75); SG (75-117)
	40	21°27'54" S	48°23'30" W	Poço Tubular Profundidade: 108 m	BA (0-72); SG (72-108)
	41	21°27'57" S	48°23'12" W	Poço Tubular Profundidade: 200 m	BA (0-19); SG (19-176); BO (176-200)
	42	21°27'40" S	48°23'14" W	Poço Tubular Profundidade: 234 m	BA (0-14); SG (14-164); BO (164-216); SG (216-234)
Jaboticabal – SP	43	21°14'22" S	48°19'05" W	Poço Tubular Profundidade: 120 m	BA (0-72); SG (72-120)
	44	21°13'59" S	48°18'36" W	Poço Tubular Profundidade: 206 m	BA (0-40); SG (40-206)
Sertãozinho – SP	45	21°07'36" S	47°59'05" W	Poço Tubular Profundidade: 353 m	M (0-6); SG (6-136); BO (136-186); PI (186-353)
Paraguaçu Paulista – SP	46	22°24'46" S	50°34'20" W	Poço Tubular Profundidade: 90 m	BA (0-90)

	47	22°21'26" S	50°37'47" W	Poço Tubular Profundidade: 72 m	BA (0-72)
	48	22°25'21" S	50°33'38" W	Poço Tubular Profundidade: 3663 m	BA (0-64); SG(64-974); BO (974-1250); PD (1250-2050); TU (2050-3554); PA (3554-3663)
Santa Cruz do Rio Pardo – SP	49	22°54'13" S	49°37'13" W	Poço Tubular Profundidade: 198 m	SG (0-196); BO (196-198)
	50	22°43'00" S	49°34'15" W	Poço Tubular Profundidade: 102 m	SG (0-102)
	51	22°57'57" S	49°32'40" W	Poço Tubular Profundidade: 100 m	M (0-6); SG (6-100)
	52	22°54'56" S	49°39'05" W	Poço Tubular Profundidade: 124 m	SG (0-114); BO (114-124)
Bernardino de Campos – SP	53	23°00'31" S	49°29'01" W	Poço Tubular Profundidade: 102 m	SG (0-102)
	54	23°01'41" S	49°29'05" W	Poço Tubular Profundidade: 509 m	M (0-21); SG (21-327); BO (327-402); PI(402-509)
Águas de Santa Bárbara – SP	55	22°53'08" S	49°19'25" W	Poço Tubular Profundidade: 110 m	SG (0-110)
	56	22°52'51" S	49°14'08" W	Poço Tubular Profundidade: 100 m	SG+BP (0-100)
	57	22°53'42" S	49°14'40" W	Poço Tubular Profundidade: 299 m	SG (0-109); BO (109-128); SG (128-172); BO (172-240); PI (240-293); SG (293-299)
Avaré – SP	58	23°05'57" S	48°56'27" W	Poço Tubular Profundidade: 101 m	BA (0-27); SG (27-101)
	59	23°05'57" S	48°56'27" W	Poço Tubular Profundidade: 92 m	BA + SG (0-92)
	60	23°06'46" S	48°54'33" W	Poço Tubular Profundidade: 100 m	M (0-10); BP (10-100)
	61	23°13'02" S	48°58'18" W	Poço Tubular Profundidade: 150 m	M (0-8); BA (8-12); SG (12-35); BP (35-150)
	62	23°06'03" S	48°55'51" W	Poço Tubular Profundidade: 430 m	SG (0-204); BP (204-426); PD (426-430)
Sarutaiá – SP	63	23°16'03" S	49°29'05" W	Poço Tubular Profundidade: 152 m	M (0-4); SG (4-26); BO (26-145); DI (145-152)
São Pedro – SP	64	22°32'07" S	47°54'33" W	Poço Tubular Profundidade: 150 m	BP (0-150)
São Carlos – SP	65	22°00'00" S	47°53'38" W	Poço Tubular Profundidade: 130 m	M (0-5); SG (5-90); BO (90-130)
Águas da Prata – SP	66	21°55'45" S	46°42'33" W	Fonte Vilela	PCAM
	67	21°56'31" S	46°42'55" W	Fonte Vitória	PCAM
Poços de Caldas – MG	68	21°33'52" S	46°33'52" W	Fonte Frayha	PCAM
	69	21°33'52" S	46°33'52" W	Fonte Macacos	PCAM
	70	21°33'52" S	46°33'52" W	Fonte Quisisana Sulfurosa	PCAM
	71	21°33'52" S	46°33'53" W	Fonte Quisisana Ferruginosa	PCAM

Pocinhos do Rio Verde – MG	72	21°55'60" S	46°25'60" W	Fonte São José	PCAM
	73	21°55'60" S	46°25'60" W	Fonte Samaritana	PCAM
	74	21°55'60" S	46°25'60" W	Fonte Amorosa	PCAM
Serra Negra – SP	75	22°36'21" S	46°42'18" W	Fonte Italianos	GAP
	76	22°36'21" S	46°42'18" W	Fonte São Carlos	GAP
	77	22°36'21" S	46°42'18" W	Fonte Santa Luzia	GAP
	78	22°36'21" S	46°42'18" W	Fonte Santo Agostinho	GAP
	79	22°36'21" S	46°42'18" W	Fonte Brunhara	GAP
	80	22°36'21" S	46°42'18" W	Fonte Laudo Natel	GAP
	81	22°36'21" S	46°42'18" W	Fonte Sant'Anna	GAP
Lindóia – SP	82	22°31'25" S	46°38'24" W	Fonte Bioleve	GAP
	83	22°31'25" S	46°38'24" W	Fonte São Benedito	GAP
Águas de Lindóia – SP	84	22°28'31" S	46°37'31" W	Fonte Curie	GAP
	85	22°28'31" S	46°37'31" W	Fonte Beleza	GAP
	86	22°28'31" S	46°37'31" W	Fonte São Roque	GAP
São Lourenço – MG	87	22°06'52" S	45°03'20" W	Fonte 7 - Bis	PBRAM
	88	23°06'52" S	46°03'20" W	Fonte 6 - Sulfurosa	PBRAM
	89	24°06'52" S	47°03'20" W	Fonte 5 - Alcalina	PBRAM
	90	25°06'52" S	48°03'20" W	Fonte 10 - Primavera	PBRAM
	91	26°06'52" S	49°03'20" W	Fonte 4 - Ferruginosa	PBRAM
	92	22°06'45" S	45°03'20" W	Fonte 3 - Vichy	PBRAM
Caxambu – MG	93	21°59'04" S	44°56'20" W	Fonte Da. Leopoldina	PBRAM
	94	21°59'04" S	44°56'20" W	Fonte Princesa Isabel	PBRAM
	95	21°59'04" S	44°56'20" W	Fonte Ernestina Guedes	PBRAM
	96	21°59'04" S	44°56'20" W	Fonte D. Pedro II	PBRAM
	97	21°59'04" S	44°56'20" W	Fonte Viotti	PBRAM
	98	21°59'04" S	44°56'20" W	Fonte Mayrink	PBRAM
	99	21°59'04" S	44°56'20" W	Fonte Duque de Saxe	PBRAM
Cambuquira – MG	100	21°51'06" S	45°17'33" W	Fonte Roxo Rodrigues	PBRAM
	101	21°51'06" S	45°17'33" W	Fonte Com. Augusto Ferreira	PBRAM
	102	21°51'06" S	45°17'33" W	Fonte Fernandes Pinheiro	PBRAM
	103	21°51'06" S	45°17'33" W	Fonte Souza Lima	PBRAM
	104	21°51'06" S	45°17'33" W	Fonte Regina Werneck	PBRAM
Lambari – MG	105	21°58'08" S	45°20'55" W	Fonte No. 1	PBRAM

	106	21°58'08" S	45°20'55" W	Fonte No. 2	PBRAM
	107	21°58'08" S	45°20'55" W	Fonte No. 3	PBRAM
	108	21°58'08" S	45°20'55" W	Fonte No. 4	PBRAM
	109	21°58'08" S	45°20'55" W	Fonte No. 5	PBRAM

Fonte: Dados da pesquisa.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 Levantamento bibliográfico e desenvolvimento do projeto

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica abrangente, contemplando livros, artigos científicos, periódicos especializados, mapas geológicos, dissertações, teses e fontes institucionais. O objetivo foi embasar a correlação entre os aspectos radiológicos das águas subterrâneas, o comportamento hidrogeoquímico dos isótopos naturais de rádio, os processos de decaimento radioativo e equilíbrio secular, as metodologias analíticas empregadas, bem como as características geológicas das unidades aquíferas estudadas. Adicionalmente, utilizou-se o sistema de espectrometria gama, acoplado ao software de aquisição e análise, para a quantificação das atividades específicas das amostras provenientes de diferentes sistemas aquíferos.

Assim, as seguintes etapas que foram executadas:

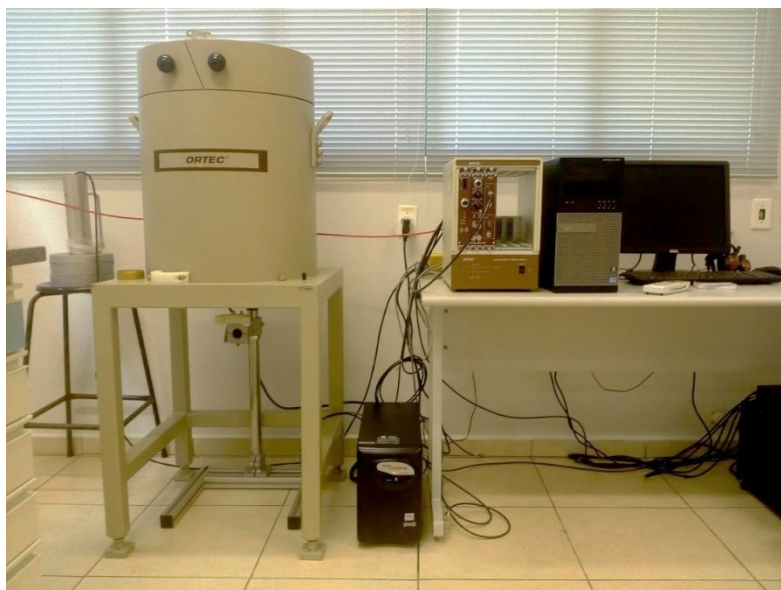
- releitura das amostras que foram coletadas entre os anos de 2010 e 2015 (amostras de águas subterrâneas provenientes de diversas localidades, abrangendo distintos sistemas aquíferos);
- estudo comparativo entre a metodologia M1 desenvolvida no mestrado e as metodologias M2 e M3 que foram implementadas no doutorado;
- aplicação dos métodos para a aquisição de dados da concentração de atividade dos isótopos naturais de rádio dissolvidos nas águas de diferentes sistemas aquíferos;
- tratamento estatístico dos dados obtidos. Comparação entre as metodologias desenvolvidas, comparação dos resultados com valores vigentes da OMS e Legislação Brasileira para ingestão máxima de isótopos de rádio nas águas.

6.2 Gamaespectrometria com HPGe

O método desenvolvido neste trabalho é uma adaptação de Bonotto (2004) e Bonotto *et al.* (2009), com aprimoramento de Patricio e Bonotto (2021).

O equipamento usado neste trabalho se encontra instalado no LARIN-Laboratório de Radiações Ionizantes do UNESPetro-Centro de Ciências Naturais Aplicadas, IGCE-UNESP-Campus de Rio Claro (Figuras 24 e 25).

Figura 24: Espectrômetro HPGe instalado no UNESPetro, IGCE-UNESP- Campus de Rio Claro.



Fonte: Elaboração da autora.

O detector cintilador coaxial HPGe do tipo P, modelo PopTop da EG&G ORTEC, apresenta uma configuração com contato externo de lítio difundido e contato interno de boro implantado por íons, o que contribui para seu excelente desempenho espectral. Suas principais características são:

- Comprimento de 8,4 cm e diâmetro de 6,7 cm;
- Voltagem de operação negativa de 4500 V;
- Sistema de resfriamento X-Cooler III, que mantém o detector a 77 K (CNTP);
- Faixa de operação para raios gama de aproximadamente 40 keV até 10 MeV;
- Aquisição de dados realizada por meio do buffer multicanal ORTEC ASPEC-927 de 16 k canais;
- Eficiência relativa de 63% e resolução (FWHM) de 2,1 keV no pico de 1,33 MeV do ^{60}Co ;
- Razão Pico-Compton de 72:1 no pico de 1,33 MeV.

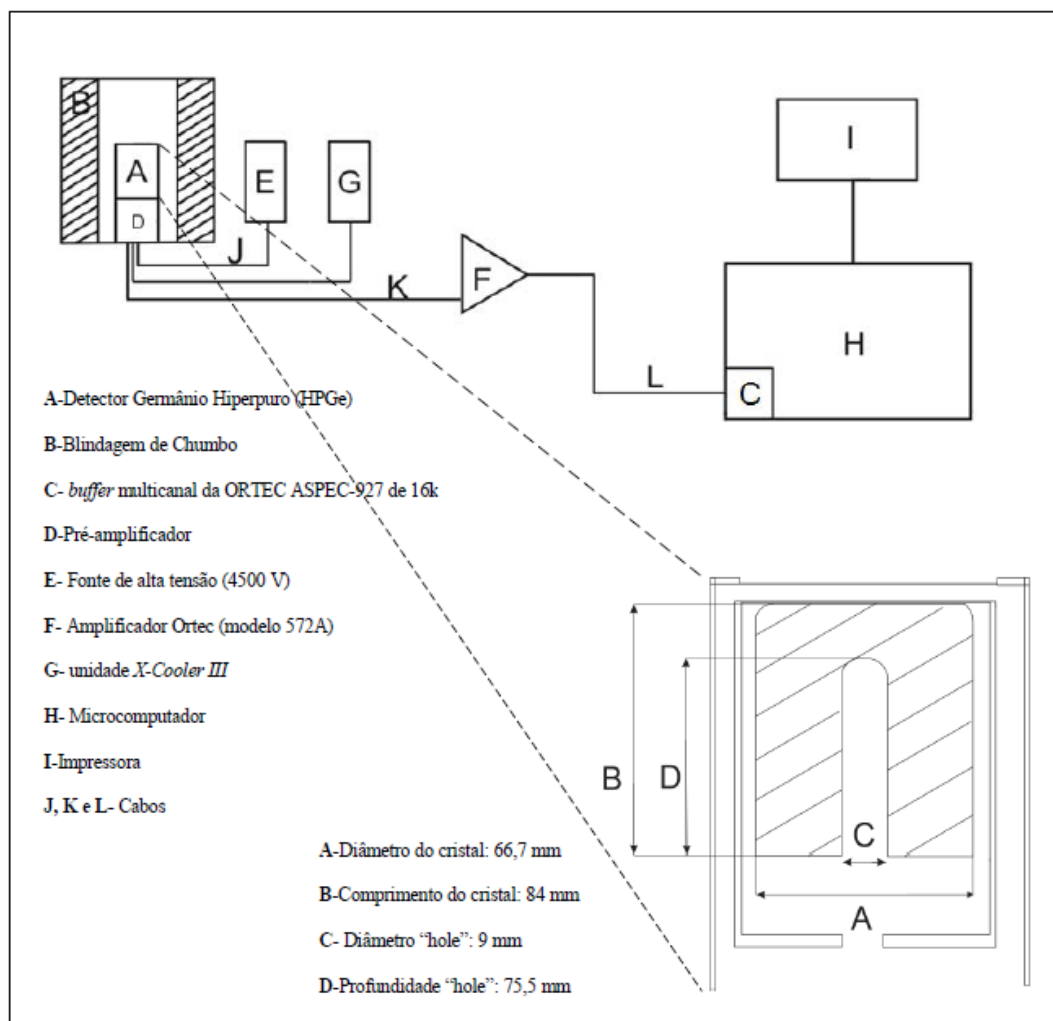
A base do sistema de detecção PopTop consiste no arranjo do elemento detector HPGe, criostato, pré-amplificador e filtro de alta tensão em uma única "cápsula" com vácuo próprio, acoplada a um criostato apropriado (ORTEC, 2020).

O sistema de resfriamento utilizado foi o ORTEC X-Cooler III, assegurando temperatura próxima a 77 K, condição essencial para o bom desempenho espectrométrico. A tensão de operação adotada foi de aproximadamente ~ 4500 V. Os pulsos provenientes do pré-amplificador foram encaminhados a um amplificador EG&G ORTEC 572 A e, em seguida, registrados em um analisador multicanal (MCA) ORTEC ASPEC-927, de 16 k canais, controlado pelo software Gamma Vision.

A calibração em energia do sistema foi realizada com base nas seguintes emissões características de raios gama:

- 661,66 keV (de uma fonte de ^{137}Cs);
- 1173,24 e 1333 keV (de uma fonte de ^{60}Co);
- 1461 keV (^{40}K , a partir de KCl puro contendo 52% de K);
- 2447,86 keV (^{214}Bi , presente em um padrão de pechblenda com eU equivalente a ^{226}Ra , com concentração de 10.000 $\mu\text{g/g}$).

Figura 25: Esquema geral do sistema que compõe o espectrômetro gama com detector (fora de escala) HPGe.



Fonte: Modificado de Duarte (2002).

O HPGe é um detector gama de alta resolução, categoria semiconductor que opera relacionado ao princípio de geração de pares elétron-lacuna para a detecção da radiação ionizante. A radiação incide no detector, cria uma dada quantidade destes pares e o campo elétrico ajustado no sistema propicia a migração deles para o ânodo e cátodo, gerando um sinal elétrico análogo. Dado que, os sinais elétricos gerados no detector, se deslocam através do pré-amplificador e amplificador para que sejam captados. Diante de sua resolução superior, os resultados são mais precisos quando comparados aos detectores de cintilação de NaI(Tl).

O software *Maestro* (ORTEC) foi utilizado para a aquisição e visualização em tempo real dos espectros gama gerados durante a contagem das amostras. Esse software permite o

acompanhamento da formação dos picos espectrais e a verificação da estabilidade do sistema de detecção ao longo do tempo.

Após a aquisição, os dados foram processados no software *GammaVision* (ORTEC), versão 6.09, empregado na análise espectrométrica, com foco na identificação dos radionuclídeos e no cálculo das atividades a partir da integração dos picos de interesse. O *GammaVision* também permite a geração gráfica detalhada dos espectros, com 16.383 canais distribuídos no eixo da abscissa e as contagens associadas às transições nucleares no eixo da ordenada. A atividade de um radionuclídeo específico foi determinada a partir da área sob o pico correspondente, corrigida pela eficiência do sistema.

A técnica desenvolvida por Bonotto et al. (2009) empregou um cintilador de NaI(Tl), proporcionando diversos benefícios em relação à técnica gama precursora, tais como baixo custo, identificação de múltiplos radionuclídeos presentes na água e baixa absorção de raios gama pelos sais dissolvidos na própria amostra. Esse último aspecto é particularmente relevante ao se analisar a variação da salinidade das águas, uma vez que a alta absorção de partículas beta é evitada na emissão dos raios gama. Além disso, o sistema gama utilizado foi devidamente calibrado para a determinação da atividade beta total, reduzindo o tempo necessário para a manipulação radioquímica das amostras.

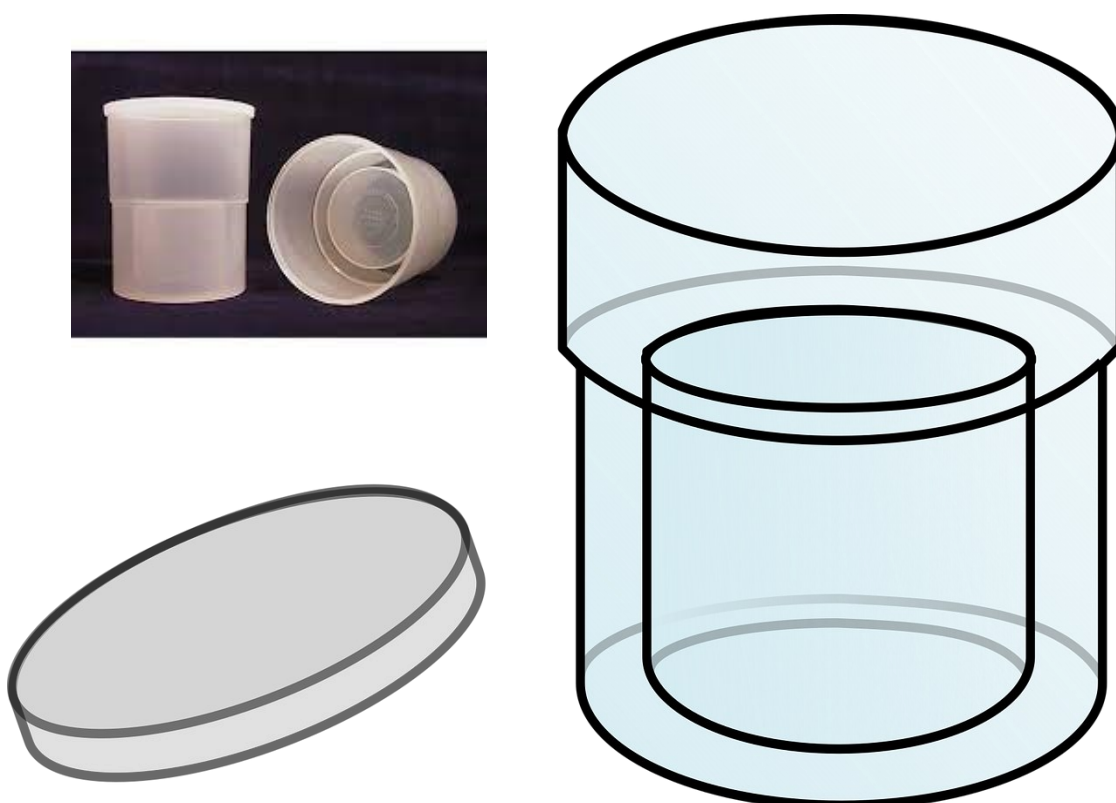
O estudo desenvolvido por Mancini e Bonotto (2002) descreve uma metodologia para quantificar a atividade dos isótopos de ^{228}Ra em águas superficiais e subterrâneas, sólidos em suspensão e sedimentos.

Essa técnica foi implementada no Labidro (Laboratório de Isótopos e Hidroquímica), vinculado ao Departamento de Geologia do IGCE–UNESP. A metodologia envolve a coprecipitação do rádio, separação em coluna de troca aniônica e espectrometria gama utilizando um detector de NaI(Tl), para a avaliação da atividade de ^{228}Ra por meio de seu descendente direto, ^{228}Ac , cuja análise é realizada após aproximadamente 45 horas. Para garantir a precisão das medições, é necessária a utilização de duplicatas, uma vez que o pico do ^{228}Ac se sobrepõe ao pico do radionuclídeo ^{133}Ba .

O procedimento de leitura é relativamente simples. Em laboratório, as amostras são acondicionadas em recipientes do tipo *Marinelli*, com volume de 1 litro, apropriados para espectrometria gama de alta resolução (Figura 26). Esses recipientes foram selecionados por atenderem às especificações técnicas descritas na ficha técnica *Marinelli Beaker Specification Sheet (Sample Containers for Gamma Spectrometry)*, garantindo otimização na geometria de

detecção. Esses recipientes se encaixam adequadamente no detector, sendo submetidos aos ensaios pelo sistema espectrométrico gama. O período de leitura para cada amostra é, em média, de 8 horas para obtenção dos respectivos espectros (o menor tempo de contagem foi 1,4 h e o maior, 36 h), variando conforme a concentração da atividade. As medições foram realizadas utilizando o espectrômetro gama disponível no LARIN – Laboratório de Radiações Ionizantes, vinculado ao UNESPetro – Centro de Ciências Naturais Aplicadas.

Figura 26: Recipiente Marinelli, com formato vazado para encaixe no detector.



Fonte: Imagem composta a partir de Pixabay (2020) e DRCT Nuclear (2025).

6.3 Atenuação e geometria das amostras e padrões

Conforme descrito nos itens 3.6 e 3.7 μ , é o coeficiente de absorção, proporcional a espessura do material e a intensidade incidente, e define a probabilidade do feixe sofrer atenuação devido a eventos de espalhamento Compton, absorção fotoelétrica ou formação de pares.

Ao caracterizar um material absorvente, podemos usar o coeficiente de atenuação da massa (μ_m) que é definido como a razão entre o coeficiente de atenuação linear (μ) e a densidade do absorvedor (ρ), equação (36), (dado por $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Na Tabela 10 consta os valores dos coeficientes de atenuação linear μ (em cm^{-1}) para diferentes materiais absorvedores.

Tabela 10: Coeficientes de atenuação linear (em cm^{-1}) para diferentes materiais com energias de fótons de 100, 200 e 500 keV.

Absorvedor	100 keV	200 keV	500 keV
Ar	0,000195 / cm	0,000159 / cm	0,000112 / cm
Água	0,167 / cm	0,136 / cm	0,097 / cm
Carbono	0,335 / cm	0,274 / cm	0,196 / cm
Alumínio	0,435 / cm	0,324 / cm	0,227 / cm
Ferro	2,72 / cm	1,09 / cm	0,655 / cm
Cobre	3,8 / cm	1,309 / cm	0,73 / cm

Fonte: Radiation Dosimetry, (2025).

6.4 Volume das amostras e padrões

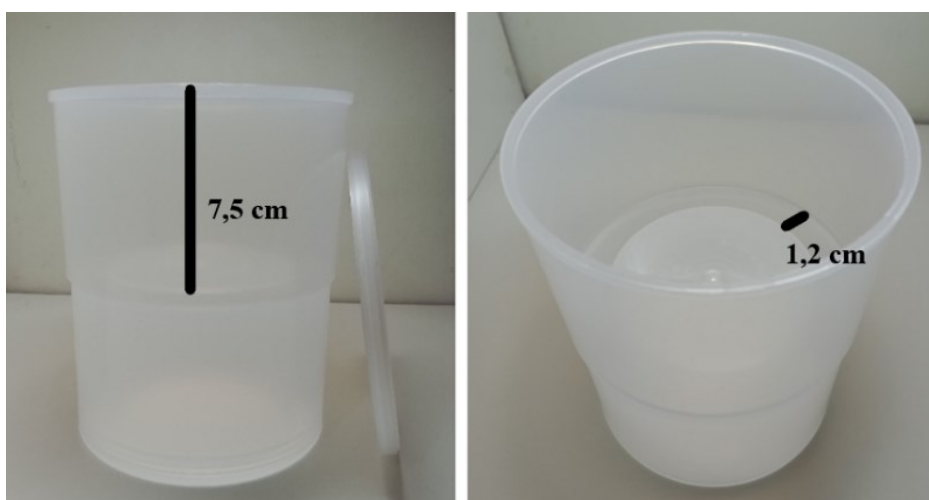
Neste trabalho, foi utilizado o recipiente do tipo Marinelli, no qual foram acondicionadas amostras de águas provenientes de diferentes sistemas aquíferos, com volumes variando entre 0,5 L e 1,0 L. Esse recipiente possui formato cilíndrico com cavidade central, permitindo o posicionamento ao redor do detector HPGe. Seu volume pode ser dividido em duas partes e foi obtido por meio de medições diretas em laboratório (Tabela 11; Figuras 27 e 28).

- V_1 (parte vazada) com capacidade de 0,3 L (30% do volume total)
- V_2 (parte maior) com capacidade de 0,7 L (70% do volume total)

Entre a parte vazada e a borda externa há um espaço (anel), V_1 , possuindo 1,2 cm de largura (volume = 0,3 L). O volume maior V_2 , tem capacidade de 0,7 L e sua altura é de 7,5 cm; $V_1 + V_2$ totaliza 1 L (Fig. 28).

Tabela 11: Volumes dos frascos usados no trabalho

	Blindagem de chumbo	Detector	Marinelli	Recipiente contendo a caixa cilíndrica dos Padrões (U e Th)	Caixa cilíndrica dos Padrões (U e Th)
Volume					
cm ³	25975,25 ± 0,5	1045,35 ± 0,5	1217,84 ± 0,02	109,16 ± 0,02	84,6656 ± 0,02
m ³	2,5975 · 10 ⁻² ± 0,5	1,0453 · 10 ⁻³ ± 0,5	1,2178 · 10 ⁻³ ± 0,02	1,0916 · 10 ⁻⁴ ± 0,02	8,4665 · 10 ⁻⁴ ± 0,02
L	25,975 ± 0,5	1,0453 ± 0,5	1,2117 ± 0,02	0,1009 ± 0,02	0,08466 ± 0,02

Figura 27: Volumes V₁ e V₂ do recipiente Marinelli

Fonte: Elaboração da autora.

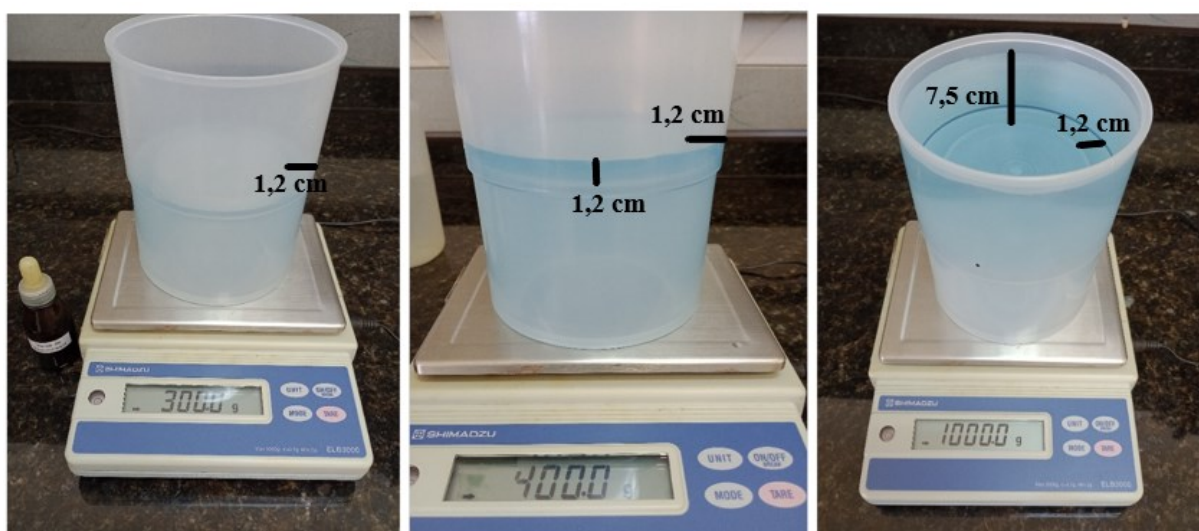
Figura 28: Determinação dos volumes V₁ e V₂ do recipiente Marinelli e forma vazada.

Fonte: Elaboração da autora.

Como se trata de um recipiente vazado, foi necessário determinar o volume efetivo de líquido que preenche de forma uniforme toda a altura útil da geometria. Foram testados volumes de 0,3 L, 0,4 L e 1,0 L, sendo observada a melhor distribuição em 0,4 L, com preenchimento de aproximadamente 1,2 cm nas laterais e acima do encaixe do detector. Nessa condição, a espessura homogênea do líquido garante que o coeficiente de atenuação linear (μ) seja aproximadamente constante em toda a geometria, otimizando a uniformidade da resposta espectrométrica (Figura 29).

Para facilitar a visualização do preenchimento durante os testes, foi utilizado indicador verde de bromocresol, cuja densidade não interfere na medição do volume e que apresenta coloração azulada. As medições foram realizadas com água deionizada, sob condições normais de temperatura e pressão (CNTTP).

Figura 29: Recipiente Marinelli contendo os volumes: 0,3 L; 0,4 L e 1 L



Fonte: Elaboração da autora.

Para realização das medidas de concentração e concentração em atividade, deve-se calibrar o sistema espectrométrico utilizando padrões de urânio e tório com concentrações de: 10000 ppm, 1000 ppm, 500 ppm, 100 ppm e 10 ppm.

O recipiente dos padrões, assim como o frasco do tipo Marinelli, é feito de plástico; a atenuação causada pelo material interfere pouco nos resultados obtidos. O volume do recipiente foi determinado experimentalmente (Figura 30), correspondendo a 108,95 cm³.

Figura 30: Determinação do volume do recipiente usado para armazenamento dos padrões.



Fonte: Elaboração da autora.

6.5 Geometria e atenuação

Feixes de raios gama podem ser considerados monodirecionais quando exibem geometrias simples, por exemplo, na forma de caixas retangulares (paralelepípedos); as geometrias bidirecionais correspondem a formas cilíndricas e as geometrias tridimensionais a formas esféricas.

Qualitativamente, o modelo unidimensional resulta em valores de atenuação um pouco mais baixos se comparados com um modelo tridimensional, isto porque os raios gama passam através de espessuras ligeiramente maiores que o modelo unidimensional. Na amostra cilíndrica menos raios gama devem penetrar na espessura máxima do material, logo a fração que escapa é um pouco maior e o fator de correção para auto atenuação é menor (PARKER, 1991).

As formas e os volumes do recipiente dos padrões e frascos Marinelli são diferentes, porém, como são feitos de plástico, a auto atenuação se deve principalmente à sua forma e geometria dos fótons incidentes. O recipiente contendo os padrões é colocado acima do detector, enquanto o frasco Marinelli se encaixa no detector (Figura 31).

Figura 31: Comparação entre os recipientes de armazenamento dos padrões e frasco Marinelli nas medidas com o detector HPGe.



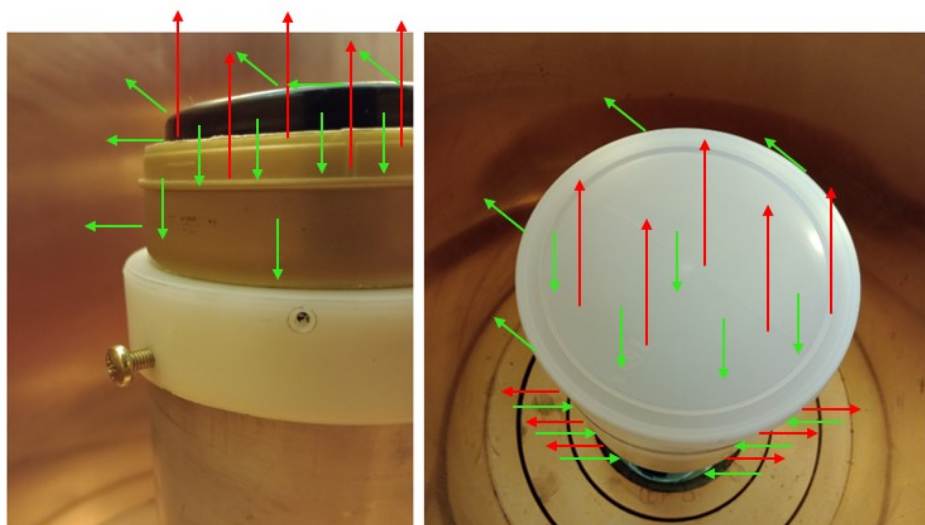
Fonte: Elaboração da autora.

A direção do feixe de fótons gama no recipiente contendo o padrão é predominantemente monodirecional e apresenta uma geometria relativamente simples (Figura 32).

No frasco Marinelli, o feixe de fótons gama se propaga em duas direções predominantes: vertical (de cima para baixo) (parte vazada que se encaixa no detector) e horizontal (laterais do recipiente). A parte lateral do recipiente tem espessura de 1,2 cm e propicia uma boa incidência de radiação gama (Figura 32), enquanto a parte superior do cilindro tem altura de 7,5 cm, implicando num fluxo diferencial de raios gama.

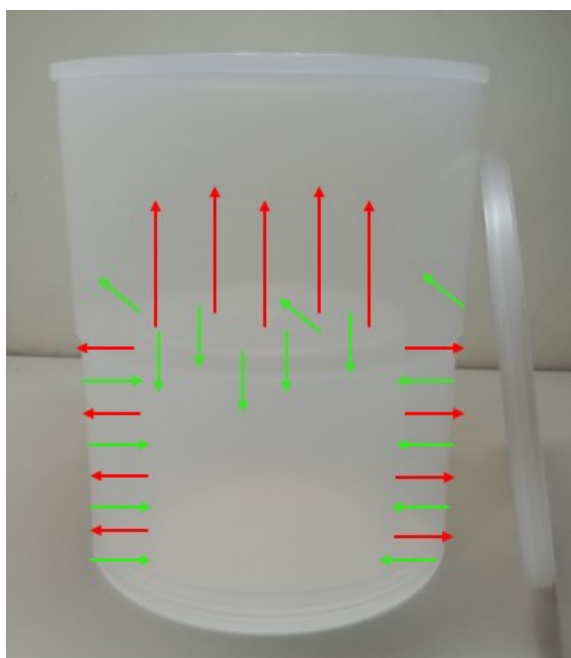
Para que a atenuação seja proporcional, deve-se preencher o frasco Marinelli com 0,4L de água, que corresponde a 1,2 cm nas laterais e 1,2 cm acima do recipiente (Figura 29).

Figura 32: Direção do feixe de fótons gama no recipiente contendo o padrão e frasco Marinelli, colocados no detector HPGe. Vetores vermelhos representam os fótons que saem do detector; em verde as perdas (atenuação).



Fonte: Elaboração da autora.

Figura 33: Feixe de fótons gama atuando no frasco Marinelli indicando a geometria bidirecional. Vetores vermelhos representam os fótons que saem do detector; em verde as perdas (atenuação).



Fonte: Elaboração da autora.

Como pode ser visto na Tabela 12, a atenuação dos materiais plásticos é semelhante. Os valores de μ que variam correspondem aos espaços dos volumes V_1 e V_2 que contém água.

O cálculo da atenuação total é determinado pela equação (37) descrita no capítulo 3 cujo valor obtido se assemelha aos valores encontrados na literatura.

O valor de atenuação obtido corresponde ao μ da água (CNTP) e de energia (100 keV a 500 keV) correspondente ao intervalo dos valores de energia dos isótopos de rádio utilizados neste trabalho:

- ^{226}Ra (energia = 186,10 keV)
- ^{223}Ra (energia = 269 keV)
- ^{224}Ra (energia = 241 keV)
- ^{228}Ra (energia = 338 keV)

Tabela 12: Cálculo do valor de μ (cm^{-1}) dos materiais usados neste trabalho.

Material absorvedor	Espessura	μ (cm^{-1})
Código 1 – PET	0,1 cm	0,1443/ cm
Código 4 – PEBD	0,1 cm	0,1443/ cm
Marinelli	0,1 cm	0,1443/ cm
Água (CNTP)	1,2 cm	1,7316 / cm
Água (CNTP)	7,5 cm	10,8225 / cm

6.6 Limite de Detecção e Limite crítico

A taxa de contagem em algumas amostras pode ser baixa durante as leituras de espectrometria gama. Para determinar se o sinal observado é verdadeiro ou se corresponde a radiação de fundo, pode ser tomada uma decisão conveniente com base em critérios estatísticos através do nível crítico de detecção (L_c), expresso em número de contagens como:

$$L_c = 2,33\sqrt{N_b} \quad (46)$$

onde N_b é o número de contagens da radiação de fundo (background, BG).

O limite de detecção (L_d) é expresso por:

$$L_d = 2,71 + 4,61\sqrt{N_b} \quad (47)$$

sendo utilizado quando as contagens líquidas numa região espectral são inferiores a L_c (CURRIE, 1968).

Estes critérios estatísticos baseiam-se no pressuposto de que o erro de primeira ordem que está associado à aceitação da presença do nuclídeo, quando na realidade ele não está presente. Adicionalmente, é necessário ter em conta o erro σ_B , associado à determinação de um sinal próximo do nível de BG. Se assumir que o nível de BG é normalmente distribuído, então, L_c pode ser expresso a partir de σ_B e k , o desvio normal padronizado pode ser dado por: $L_c = k \sigma_B$.

Quando o sinal da amostra se aproxima de um nível de BG bem conhecido, é possível assumir que as observações experimentais obedecem à distribuição estatística de Poisson. Nesse caso, é possível escrever $\sigma_B = (TB/t)^{1/2}$, em que TB é a taxa de contagem de BG (cpm, contagens por minuto) e t é o tempo de contagem (minutos). Para BGs menos conhecidos ou pares de medições efetuadas apenas uma vez, é possível escrever $\sigma_B = (2 \times TB/t)^{1/2}$.

6.7 Radiação de Fundo (BG)

É fundamental detectar o BG durante os ensaios feitos pelo sistema, pois, seu resultado interfere no valor da atividade nas amostras e, por esta razão é descontado da taxa de contagem nos picos examinados. A radiação de fundo foi medida por um tempo aproximado de 36 horas e, de maneira geral, seu cálculo é de substancial importância nos processos analíticos envolvendo o sistema espectrométrico.

Sua proveniência mais evidente se encontra na própria blindagem do sistema espectrométrico, que é feita de chumbo, em conjunto com a radioatividade ambiental (ar, solo, subsolo) e materiais integrantes da própria sala de medidas. Juntamente com a blindagem, encontram-se outros isótopos das séries de decaimento do urânio e tório que podem afetar a atividade medida nas amostras.

6.8 Calibrações

A calibração do sistema de espectrometria gama é fundamental para tornar a leitura exequível. Para as calibrações em eficiência de detecção e atividade foram utilizados dados das Tabelas 13 e 14:

Tabela 13: Emissões gama referentes ao decaimento β^- das séries do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%.

Nuclídeo	Série de decaimento do ^{238}U		Nuclídeo	Série de decaimento do ^{232}Th		Nuclídeo	Série de decaimento do ^{235}U	
	Energia (MeV)	Intensidade Absoluta %		Energia (MeV)	Intensidade Absoluta %		Energia (MeV)	Intensidade Absoluta %
^{234}Th	0,063	4,8	^{228}Ra	0,014	1,6	^{231}Th	0,026	14,5
^{234}Th	0,092	2,8	^{228}Ac	0,099	1,3	^{231}Th	0,084	6,6
^{234}Th	0,093	2,8	^{228}Ac	0,129	2,4	^{211}Pb	0,405	3,8
^{214}Pb	0,053	1,2	^{228}Ac	0,209	3,9	^{211}Pb	0,427	1,8
^{214}Pb	0,242	7,4	^{228}Ac	0,27	3,5	^{211}Pb	0,832	3,5
^{214}Pb	0,295	19,3	^{228}Ac	0,328	3			
^{214}Pb	0,352	37,6	^{228}Ac	0,338	11,3			
^{214}Pb	0,786	1,1	^{228}Ac	0,409	1,9			
^{214}Bi	0,609	46,1	^{228}Ac	0,463	4,4			
^{214}Bi	0,665	1,5	^{228}Ac	0,772	1,5			
^{214}Bi	0,768	4,9	^{228}Ac	0,794	4,2			
^{214}Bi	0,806	1,2	^{228}Ac	0,836	1,6			
^{214}Bi	0,934	3	^{228}Ac	0,911	25,8			
^{214}Bi	1,12	15,1	^{228}Ac	0,965	5			
^{214}Bi	1,155	1,6	^{228}Ac	0,969	15,8			
^{214}Bi	1,238	5,8	^{228}Ac	1,588	3,2			
^{214}Bi	1,281	1,4	^{228}Ac	1,631	1,5			
^{214}Bi	1,378	4	^{212}Pb	0,239	43,3			
^{214}Bi	1,402	1,3	^{212}Pb	0,3	3,3			
^{214}Bi	1,408	2,2	^{212}Bi	0,04	1,1			
^{214}Bi	1,509	2,1	^{212}Bi	0,727	6,6			
^{214}Bi	1,661	1,2	^{212}Bi	0,785	1,1			
^{214}Bi	1,73	2,9	^{212}Bi	1,62	1,5			
^{214}Bi	1,764	15,4	^{208}Tl	0,277	6,3			
^{214}Bi	1,847	2,1	^{208}Tl	0,511	22,6			
^{214}Bi	2,118	1,1	^{208}Tl	0,583	84,5			
^{214}Bi	2,204	5,1	^{208}Tl	0,763	1,8			
^{214}Bi	2,448	1,6	^{208}Tl	0,86	12,4			
^{210}Pb	0,046	4,2	^{208}Tl	2,614	99			

Fonte: Chu *et al.*, (1999)

Tabela 14: Emissões gama referentes ao decaimento α das séries do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%.

Nuclídeo	Série de decaimento do ^{238}U		Nuclídeo	Série de decaimento do ^{232}Th		Nuclídeo	Série de decaimento do ^{235}U	
	Energia (MeV)	Intensidade Absoluta %		Energia (MeV)	Intensidade Absoluta %		Energia (MeV)	Intensidade Absoluta %
^{226}Ra	0,186	3,6	^{228}Th	0,084	1,2	^{235}U	0,109	1,5
			^{224}Ra	0,241	4,1	^{235}U	0,163	5,1
			^{212}Bi	0,04	2	^{235}U	0,186	57,2
						^{235}U	0,202	1,1
						^{235}U	0,205	5
						^{231}Pa	0,027	10,3
						^{231}Pa	0,284	1,7
						^{231}Pa	0,3	2,5
						^{231}Pa	0,303	2,2
						^{231}Pa	0,33	1,4
						^{227}Th	0,05	8
						^{227}Th	0,08	1,9
						^{227}Th	0,094	1,4
						^{227}Th	0,211	1,1
						^{227}Th	0,236	12,3
						^{227}Th	0,256	7
						^{227}Th	0,286	1,5
						^{227}Th	0,3	2,3
						^{227}Th	0,304	1,2
						^{227}Th	0,33	2,7
						^{223}Ra	0,122	1,2
						^{223}Ra	0,144	3,2
						^{223}Ra	0,154	5,6
						^{223}Ra	0,269	13,7
						^{223}Ra	0,324	3,9
						^{223}Ra	0,338	2,8
						^{223}Ra	0,445	1,3
						^{219}Rn	0,271	10,8
						^{219}Rn	0,402	6,4
						^{214}Bi	0,351	12,9

Fonte: Chu *et al.*, (1999)

6.8.1 Calibração do sistema em energia

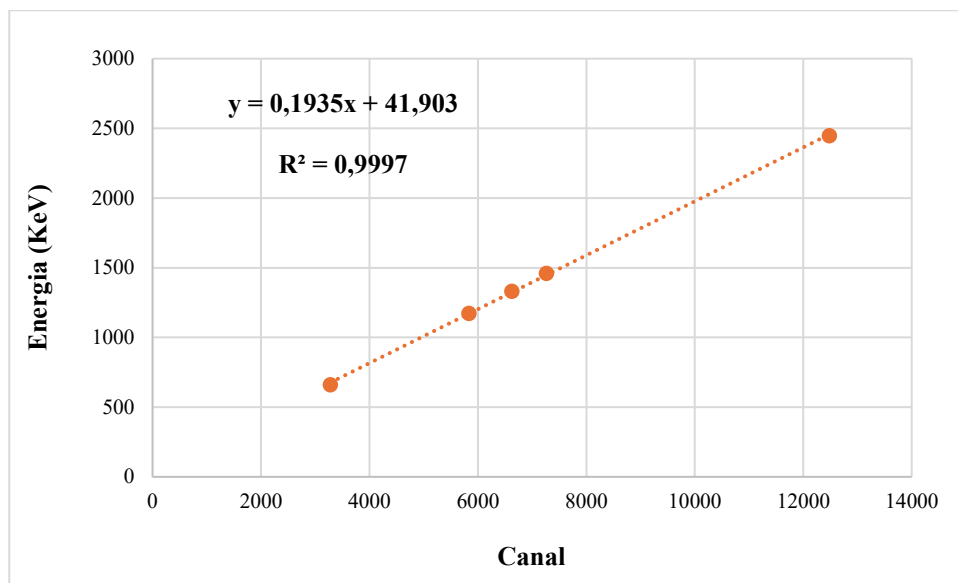
Para a calibração em energia, utilizam-se fontes monoenergéticas com energia devidamente conhecida (relacionando o pico de energia do radionuclídeo com seu respectivo canal). Os picos de energia gama usados na calibração executadas são procedentes de fontes artificiais radioativas, contendo ^{137}Cs e ^{60}Co e fontes radioativas naturais (^{40}K e ^{214}Bi). Por intermédio dos canais relacionados aos picos de ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{40}K e ^{214}Bi , é traçada a curva de calibração em energia do sistema espectrométrico (Tabela 15). A curva representa no eixo da abscissa o número do canal do sistema e no eixo da ordenada o valor da energia gama. A energia correspondente a 2505 keV se relaciona ao “pico soma” pertencente à soma das energias das outras duas transições nucleares associadas ao ^{60}Co (1173,237 e 1332,501 keV) (Fig. 34).

A presença deste pico ocorre devido um nível intermediário de energia quando a meia-vida é curta relativamente ao tempo de resposta do detector HPGe, dado que existem transições nucleares coincidentes (DUARTE, 2002).

Tabela 15: Calibração em energia para o sistema utilizado.

Nuclídeo	Energia keV	Canal
^{137}Cs	661,66	3279
^{60}Co	1.173	5835
^{60}Co	1.333	6628
^{40}K	1461	7266
^{214}Bi	2.447,86	12485

Figura 34: Curva de calibração em energia do gamaespectrômetro baseado nas leituras do detector HPGe.



Fonte: Dados da pesquisa.

6.8.2 Calibração do sistema em concentração

A calibração do sistema gama em concentração é efetuada para diversos radionuclídeos das séries do urânio e do tório. Os padrões de urânio e tório foram adquiridos do “New Brunswick Laboratory” do “U.S. Departamento of Energy, “Argonne”, Illinois, Estados Unidos, composto por pechblenda e areia monazítica.

Tabela 16: Dados de atividade (Bq) total (soma das atividades do ^{238}U e ^{235}U) por massa (Bq/g) dos padrões de urânio.

Código padrão Urânio	Massa (g)	U (ppm)	U (%)	U (g)	Atividade (Bq)	Atividade por massa (Bq/g)
NBL-101-A	50,00	10000	1	0,5	6218,5	124,37
NBL-102-A	50,00	1000	0,1	0,05	621,85	12,437
NBL-103-A	50,00	500	0,05	0,025	310,92	6,2185
NBL-104-A	48,96	100	0,01	0,004896	60,89	1,2437
NBL-105-A	50,00	10	0,001	0,0005	6,21	0,12437

Tabela 17: Dados de atividade (Bq) e atividade por massa (Bq/g) dos padrões de tório.

Código padrão Tório	Massa (g)	Th (ppm)	Th (%)	Th (g)	Atividade (Bq)	Atividade por massa (Bq/g)
NBL-106-A	50,00	10000	1	0,5	2028,50	40,57
NBL-107-A	50,00	1000	0,1	0,05	202,85	4,057
NBL-108-A	50,00	500	0,05	0,025	101,42	2,0285
NBL-109-A	48,96	100	0,01	0,004896	19,86	0,4057
NBL-110-A	50,00	10	0,001	0,0005	2,02	0,04057

6.8.3 Calibração do sistema em concentração de atividade

Para calibrar o sistema espectrométrico em concentração de atividade, são aplicados os mesmos padrões mencionados anteriormente que dispõem de concentrações conhecidas dos núclídeos de interesse. Então, são feitos cálculos da proporção isotópica dos urânios do padrão utilizado. Seguidamente, a concentração de cada um dos padrões, urânio e tório que é associado à massa dos padrões utilizados na calibração (Bq/g).

Com base nessas informações, são geradas as curvas de calibração em concentração de atividade, onde os gráficos exibem, no eixo da abscissa a variável intensidade efetiva (expressa em cps), ou contagem TLC (dada por cps) para cada um dos picos de interesse e, no eixo da ordenada, o valor de atividade obtido de acordo os parâmetros apresentados (Bq/L).

6.8.4 Eficiência de detecção do espectrômetro gama

Para os cálculos relacionando a eficiência de detecção, algumas especificações são empregadas objetivando uma maior confiabilidade nos resultados obtidos: utilização de padrões certificados, trabalhar com a mesma faixa de energia dos isótopos. A eficiência de detecção do sistema espectrométrico depende precisamente da energia da radiação gama incidente no detector e seus valores apresentam uma predisposição a serem inversamente proporcionais ao acréscimo de energia da emissão gama.

Outras causas como atenuação, auto absorção, dispersão da radiação e disposição geométrica da amostra (no cintilador), geometria da amostra, da mesma forma, interferem neste

quesito, especialmente quando são comparadas as eficiências de detecção entre fontes pontuais e recipientes do tipo Marinelli, conforme descrito por RODRIGUES *et al.* (2011) e SANTOS JÚNIOR *et al.* (2009).

A eficiência de detecção (ϵ_f) refere-se à razão entre o número de eventos detectados e o real número de decaimentos efetuados pela fonte radioativa, também conhecida como contagens medidas (cps) pela taxa de desintegração teórica (dps), de acordo com a fórmula:

$$\epsilon_f(\%) = \frac{\text{cps}}{\text{dps}} \quad (48)$$

logo:

$$\epsilon_f(\%) = \frac{(\text{cps} - \text{BG})}{f\% \cdot A} \quad (49)$$

onde:

$\epsilon_f(\%)$ = eficiência de detecção

cps = número de contagens realizadas por segundo

BG = taxa de contagem da radiação de fundo (cps)

f % = porcentagem de raios gama emitidos pelo radionuclídeo (intensidade do pico)

A = Atividade conhecida do padrão (Bq)

6.8.5 Concentração de atividade das amostras

Após ser calculada a eficiência de detecção (ϵ_f), foi necessário o cálculo da atividade (A) das amostras relativo a cada uma das séries de decaimento já citadas, fundamentado na equação a seguir:

$$A = \frac{\text{cps} - \text{BG}}{f\% \cdot \epsilon_f(\%)} \quad (50)$$

ou

$$A = \frac{T_S - T_B}{f \cdot \epsilon_f(\%)} \quad (51)$$

A partir de “V”, o volume da amostra em litros, pode-se obter o valor final em concentração de atividade (atividade por volume, Bq/L), também designada como atividade específica (As):

$$As = \frac{A}{V} \quad (52)$$

7. METODOLOGIAS DESENVOLVIDAS

As metodologias desenvolvidas utilizam o conceito de equilíbrio secular. No decaimento radioativo, os isótopos-pai geram constantemente os isótopos-filho, que, por sua vez, também decaem e formam o próximo radionuclídeo da série. O equilíbrio radioativo (ou equilíbrio secular) na amostra é alcançado após certo tempo.

Uma vez que os decaimentos acontecem, os isótopos se acumulam, formando as séries. Por essa razão, é possível determinar a atividade dos isótopos de rádio (^{228}Ra e ^{224}Ra), a partir de um período constante de decaimento do isótopo-pai, o tório (^{232}Th). A probabilidade de um nuclídeo decair é independente do estado físico ou químico, temperatura, pressão, concentração ou da presença de outros átomos.

Os isótopos naturais de rádio se originam pelo decaimento alfa do isótopo-pai, tório: $^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra}$ (série de decaimento ^{238}U), $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{228}\text{Ra}$ (série de decaimento ^{232}Th), $^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra}$ (série de decaimento ^{232}Th), $^{227}\text{Th} \rightarrow ^{223}\text{Ra}$ (série de decaimento ^{235}U). As meias-vida correspondem a: ^{226}Ra ($5,844 \times 10^5 \pm 0,025 \times 10^5$ dias ou 1622 anos), ^{224}Ra ($3,627 \pm 0,007$ dias), ^{223}Ra ($11,43 \pm 0,05$ dias) e ^{228}Ra (2100 ± 11 dias ou 6,7 anos) (PEARCE, 2008).

A maior parte dos trabalhos acadêmicos levam em conta apenas os isótopos de rádio de meia vida mais longa, isto é, ^{226}Ra (série do ^{238}U) e ^{228}Ra (série do ^{232}Th). Assim, para conseguir mensurar a atividade nas amostras de água, foi necessário trabalhar com decaimentos distintos e proporções isotópicas específicas. Dentre eles, os isótopos ^{224}Ra e ^{223}Ra são os mais difíceis de medir a atividade, pois, a meia vida do primeiro é de $\sim 3,66$ dias e a porcentagem isotópica do segundo é muito menor que a dos demais rádios.

No trabalho de Mancini e Bonotto (2002), "o ^{228}Ra foi quantificado pelo seu descendente direto, o ^{228}Ac , ambos emissores beta". O ^{228}Ra possui energia de decaimento gama igual a 14 keV, e a resolução do equipamento compreende leituras na região de energia de aproximadamente 40 keV até 10 MeV, o que inviabiliza as leituras do isótopo. A energia de decaimento gama do ^{228}Ac pode acontecer em 16 maneiras distintas, sendo propício para fazer a calibração em energia e calibração em eficiência dos isótopos de rádio: 186 keV - ^{226}Ra a 338 keV - ^{228}Ac (CHU, 1999).

As energias adotadas nas metodologias são as seguintes: ^{226}Ra (185,54 - 189,56) keV, ^{224}Ra (238,51 - 243,53) keV, ^{223}Ra (267,60 - 271,41) keV e ^{228}Ra (336,01 - 340,02) keV.

7.1 M1 - Metodologia 1: eficiência de detecção

Empregou-se a eficiência de detecção detalhada por Patricio e Bonotto (2021) para a determinação da atividade, a qual foi desenvolvida durante o mestrado.

Foi utilizado o radionuclídeo ^{228}Ac para fazer a calibração de eficiência de detecção (ϵf), gerar curvas de eficiência versus energia e obter uma equação que fosse adequada para avaliar a atividade em amostras de água. Foram usadas as energias associadas ao ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.

A energia dos raios- γ associada aos isótopos naturais de rádio está no intervalo de 186 keV (^{226}Ra) a 338 keV ($^{228}\text{Ac} = ^{228}\text{Ra}$), que está contido no intervalo de 99 – 409 keV das energias selecionadas do radionuclídeo ^{228}Ac . Os dados empregados na Tabela 18 referem-se aos padrões de tório utilizados: NBL-106-A (10000 ppm), NBL-107-A (1000 ppm), NBL-108-A (500 ppm), NBL-109-A (100 ppm), NBL-110-A (10 ppm) (vide Tabela 17).

As leituras realizadas estão relacionadas na Tabela 18, sendo TLC = taxa de contagem líquida (cps), f = Intensidade Absoluta (%) do pico correspondente à energia gama, A = Atividade (em Bq), $\epsilon f\%$ = eficiência obtida (Tabela 19) (PATRICIO, 2020).

Tabela 18: Dados dos padrões de tório nas leituras do pico do ^{228}Ac (99 a 409 keV), utilizados na calibração de eficiência.

Tempo de contagem (s)	Canal	Contagens	Taxa de contagem (cps)	BG (cps)	TCL (cps)	$\epsilon f = \text{TCL}/f \cdot A$
E = 99 keV						$f = 0,013$
197,78	460-495	1967	9,95	0,024	9,92	0,37
757,18	460-495	975	1,29	0,024	1,26	0,48
1204,34	460-495	710	0,59	0,024	0,56	0,43
6049,86	460-495	1016	0,16	0,024	0,14	0,56
20585,60	460-495	1026	0,05	0,024	0,026	0,98
E = 129 keV						$f = 0,024$
197,78	599-644	2788	14,09	0,040	14,05	0,29
757,18	599-644	1152	1,52	0,040	1,48	0,30
1204,34	599-644	1034	0,86	0,040	0,82	0,33
6049,86	599-644	1408	0,23	0,040	0,19	0,40
20585,60	599-644	1519	0,073	0,040	0,033	0,69
E = 209 keV						$f = 0,039$
197,78	1004-1053	2565	12,97	0,029	12,94	0,16
757,18	1004-1053	1080	1,42	0,029	1,39	0,17
1204,34	1004-1053	904	0,75	0,029	0,72	0,18

6049,86	1004-1053	1258	0,21	0,029	0,17	0,23
20585,60	1004-1053	1340	0,065	0,029	0,035	0,45
E = 270 keV						f = 0,035
197,78	1303-1355	1756	8,86	0,017	8,84	0,12
757,18	1303-1355	689	0,90	0,017	0,89	0,12
1204,34	1303-1355	584	0,48	0,017	0,46	0,13
6049,86	1303-1355	780	0,12	0,017	0,11	0,16
20585,60	1303-1355	1106	0,042	0,017	0,024	0,35
E = 328 keV						f = 0,03
197,78	1592-1636	1257	6,35	0,013	6,34	0,10
757,18	1592-1636	495	0,65	0,013	0,64	0,10
1204,34	1592-1636	420	0,35	0,013	0,33	0,11
6049,86	1592-1636	457	0,075	0,013	0,062	0,10
20585,60	1592-1636	525	0,025	0,013	0,012	0,19
E = 338 keV						f = 0,0013
197,78	1650-1700	2888	14,60	0,014	14,58	0,063
757,18	1650-1700	1109	1,46	0,014	1,45	0,063
1204,34	1650-1700	867	0,72	0,014	0,70	0,061
6049,86	1650-1700	879	0,14	0,014	0,13	0,058
20585,60	1650-1700	905	0,044	0,014	0,03	0,13
E = 409 keV						f = 0,019
197,78	2010-2036	520	2,75	0,0082	2,73	0,071
757,18	2010-2036	210	0,27	0,0082	0,27	0,070
1204,34	2010-2036	135	0,11	0,0082	0,10	0,054
6049,86	2010-2036	199	0,033	0,0082	0,024	0,065
20585,60	2010-2036	221	0,010	0,0082	0,0025	0,065

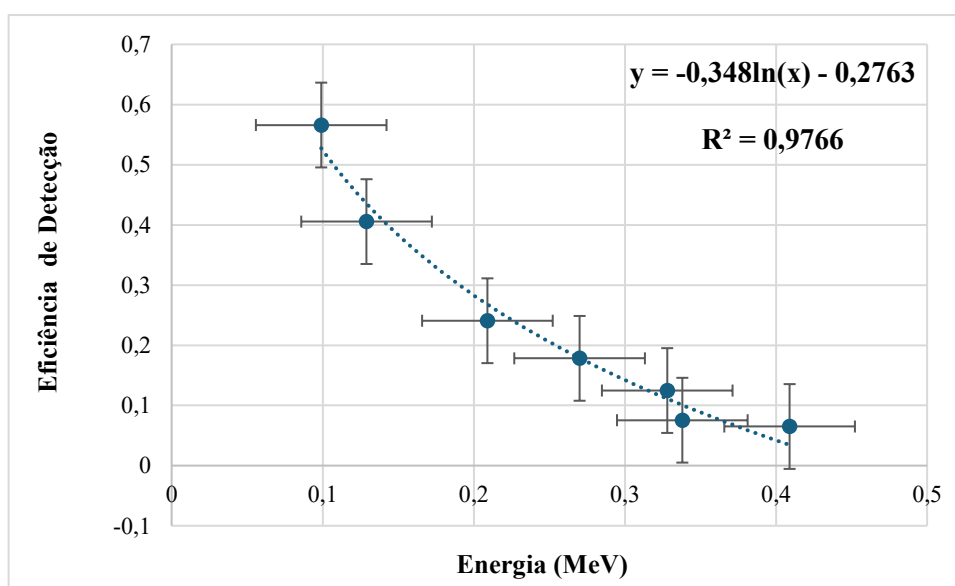
Tabela 19: Eficiência média de detecção para cada energia da radiação gama associada ao isótopo ^{228}Ac .

Energia (keV)	Energia (MeV)	ϵ_f
99	0,099	0,566
129	0,129	0,405
209	0,209	0,241
270	0,27	0,178
328	0,328	0,125
338	0,338	0,075
409	0,409	0,065

Foi traçada a curva de eficiência média de detecção para cada energia da radiação gama (Figura 35), com base nos dados apresentados na Tabela 19. Observa-se que a eficiência de detecção decresce com o aumento da energia, o que está relacionado à dificuldade de detecção à medida que a energia da radiação gama aumenta, pois o detector perde eficiência nesse intervalo energético (TZORTZIS *et al.* 2003; RODRIGUES *et al.* 2011).

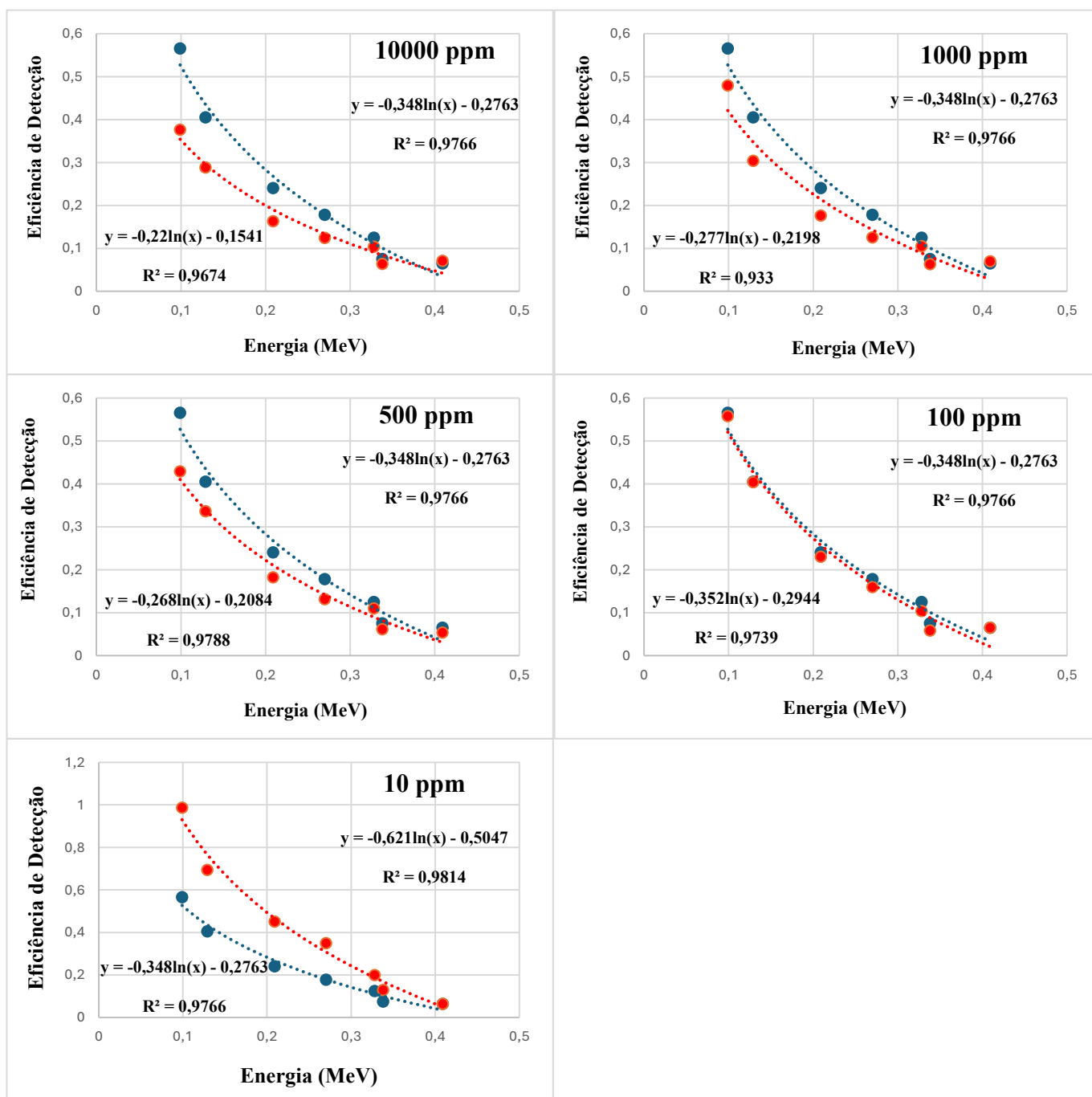
Também foram traçadas curvas de eficiência de detecção (Figura 36) para cada padrão de tório utilizado, com concentrações de 10.000 ppm, 1.000 ppm, 500 ppm, 100 ppm e 10 ppm (Tabela 17) considerando as diferentes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV, conforme já mencionado.

Figura 35: Curva da eficiência média de detecção (ϵ_f) em função da energia da radiação gama do ^{228}Ac .



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 36: Curvas de eficiência de detecção referente ao ^{228}Ac . Em vermelho, os padrões de tório (10.000 a 10 ppm); em azul, a curva de eficiência média, com energias gama de 99 a 409 keV.



Fonte: Dados da pesquisa.

Dentre as cinco curvas obtidas (Figura 36), optou-se por adotar aquela obtida para o padrão de tório com menor concentração (10 ppm), visto que se trata da curva que mais se aproxima das atividades esperadas para as amostras de água. Assim, foi adotada a seguinte equação:

$$y = -0,621\ln(x) - 0,5047 \quad (53)$$

y = eficiência de detecção (ϵf)

x = energia gama do radionuclídeo (MeV)

Na Tabela 20 estão expressos os valores obtidos, que são extremamente coerentes com o esperado, pois, a maior eficiência (54%) foi determinada para a radiação gama de menor energia (^{226}Ra - 0,186 MeV), enquanto a menor eficiência (16,9%) para a radiação gama de maior energia (^{228}Ra - 0,338 MeV). Na Tabela 21 apresentam-se as equações utilizadas para a determinação da atividade dos isótopos de rádio nas amostras de água consideradas. No numerador, TCL corresponde à taxa de contagem líquida obtida em cada fotopico e, no denominador, o parâmetro L.

Tabela 20: Eficiência de detecção dos isótopos de rádio.

Isótopo	Energia (MeV)	$y = -0,621\ln(x) - 0,5047$	ϵf	f	$L = \epsilon f \cdot f$
^{228}Ra	0,338	0,168904527	0,169	0,113	0,019
^{226}Ra	0,186	0,539827344	0,540	0,036	0,019
^{224}Ra	0,241	0,378957133	0,379	0,041	0,016
^{223}Ra	0,269	0,310700262	0,311	0,137	0,043

Tabela 21: Equações aplicadas para determinação da atividade de cada isótopo de rádio.

$$\begin{array}{cccc}
 {}^{226}\text{Ra} & {}^{224}\text{Ra} & {}^{223}\text{Ra} & {}^{228}\text{Ra} \\
 A_{226} = \frac{\text{TCL}_{226}}{0,019} & A_{224} = \frac{\text{TCL}_{224}}{0,016} & A_{223} = \frac{\text{TCL}_{223}}{0,043} & A_{228} = \frac{\text{TCL}_{228}}{0,019}
 \end{array}$$

A aplicabilidade da metodologia (M1) para as amostras de águas é dada pela equação (52), onde A representa a atividade (expressa em Bq), sendo determinada pelas equações da Tabela 21, A_s é a concentração de atividade (ou atividade específica, dada por Bq/L) e V o volume da amostra. Nas atividades das amostras os valores de TCL_{228} , TCL_{226} , TCL_{224} e TCL_{223} são determinados a partir do tratamento de dados dos espectros gama obtidos para as amostras de águas subterrâneas analisadas.

7.2 M2 - Metodologia 2: padrões de U e Th

O cálculo das proporções isotópicas de ${}^{238}\text{U}$ e ${}^{235}\text{U}$ nos padrões utilizados para calibração foi necessário, uma vez que a contribuição do ${}^{235}\text{U}$ em amostras naturais é pequena, o que implica uma participação limitada de seus isótopos-filho. A proporção natural do ${}^{235}\text{U}$ é de aproximadamente 0,711%, enquanto a do ${}^{238}\text{U}$ corresponde a 99,284%.

Os padrões de urânio foram adquiridos do New Brunswick Laboratory do U.S. Department of Energy, localizado em Argonne, Illinois (EUA), e são compostos por pechblenda e areia monazítica. Os materiais utilizados foram: NBL-101-A (10.000 ppm), NBL-102-A (1.000 ppm), NBL-103-A (500 ppm), NBL-104-A (100 ppm) e NBL-105-A (10 ppm), conforme Tabela 16.

Para o cálculo das proporções isotópicas, consideraram-se a meia-vida, a constante de decaimento dos núclídeos, o número de Avogadro e a atividade específica. Para o ${}^{238}\text{U}$, a atividade específica utilizada foi de 54,6 dpm (0,91 Bq), enquanto a atividade calculada para o ${}^{235}\text{U}$ foi de 0,746 dpm (0,012 Bq) (PEARCE, 2008).

A proporção correta (${}^{235}\text{U}$ - 0,711%, ${}^{238}\text{U}$ - 99,284%) possibilita obter resultados mais coerentes e a técnica é aplicável a qualquer membro das séries de decaimento. Neste trabalho o

método foi utilizado para os isótopos de rádio visando obter valores de atividade dos ^{226}Ra e ^{223}Ra mais precisos, visto que na literatura a concentração em atividade dos isótopos de urânio é considerada como um único valor. Na análise das amostras foi aplicado as proporções 0,711% (^{235}U) e 99,284% (^{238}U).

7.2.1 Calibração em concentração de atividade

A calibração em concentração de atividade dos isótopos ^{226}Ra e ^{223}Ra foi realizada empregando os valores dos padrões de urânio conforme descritos na Tabela 22 para ^{238}U e Tabela 23 para ^{235}U .

Tabela 22: Dados utilizados para a calibração em concentração de atividade do isótopo ^{226}Ra relativo aos padrões de urânio, com proporção isotópica relativa de 99,284% do ^{238}U .

Código do Padrão de Urânio	Massa (g)	Concentração U (ppm)	Concentração corrigida de ^{238}U (ppm)	U (%)	U (g)	Atividade (Bq)	Atividade por massa (Bq/g)
NBL-101-A	50	10000	9928,4	0,99284	0,49642	6172,1536	123,4430
NBL-102-A	50	1000	992,84	0,099284	0,049642	617,2153	12,3443
NBL-103-A	50	500	496,42	0,049642	0,024821	308,6076	6,1721
NBL-104-A	48,96	100	99,284	0,0099284	0,00486094	60,4377	1,2344
NBL-105-A	50	10	9,9284	0,00099284	0,00049642	6,1721	0,1234

Tabela 23 Dados utilizados para a calibração em concentração de atividade do isótopo ^{223}Ra , relativo aos padrões de urânio, com proporção isotópica relativa de 0,711% do ^{235}U

Código do Padrão de Urânio	Massa (g)	Concentração U (ppm)	Concentração corrigida de ^{235}U (ppm)	U (%)	U (g)	Atividade (Bq)	Atividade por massa (Bq/g)
NBL-101-A	50,00	10000	71,1	0,00711	0,003555	280,7838	5,6156
NBL-102-A	50,00	1000	7,1	0,000711	0,0003555	28,0783	0,5615
NBL-103-A	50,00	500	3,55	0,000355	0,00017775	14,0391	0,2808
NBL-104-A	48,96	100	0,71	0,0000711	0,00003481	2,7494	0,05615
NBL-105-A	50,00	10	0,071	0,00000711	0,000003555	0,2807	0,005615

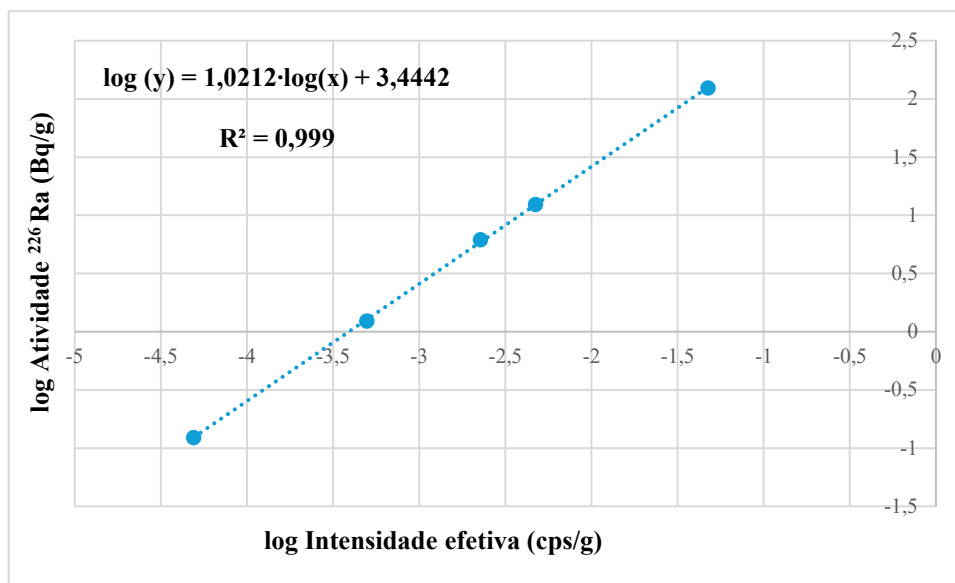
7.2.2 ^{226}Ra

A calibração em concentração de atividade dos padrões de urânio para o ^{226}Ra (energia = 186,10 keV e intensidade absoluta $f = 3,6\%$) foi obtida a partir dos dados apresentados nas Tabelas 16 e 24. Para reparar o valor das contribuições na atividade do pico ($^{235}\text{U} + ^{226}\text{Ra}$), foi necessário levar em conta um fator de correção relacionado com as constantes de decaimento dos radionuclídeos correspondentes e as intensidades absolutas no pico obtido, cuja contribuição do ^{226}Ra corresponde a 5,9% do pico obtido (TZORTZIS *et al.* 2003; RODRIGUES *et al.* 2011; CASAGRANDE & BONOTTO, 2018) (Figura 37).

Tabela 24: Dados obtidos para a calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{226}Ra , utilizando o fator de correção (5,9%) e proporção isotópica relativa de 99,284% do ^{238}U .

Código do Padrão de Urânio	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	BG (cps)	* TCL (cps)	Massa (g)	Ie (cps/g)	Ie . 0,059 (cps/g)
NBL-101-A	890-932	261,66	10544	0,08041	40,2161	50	0,8043	0,04745
NBL-102-A	890-932	1211,44	4962	0,08041	4,0155	50	0,0803	0,004738
NBL-103-A	890-932	7744,32	15499	0,08041	1,9209	50	0,03841	0,002266
NBL-104-A	890-932	11027,9	5431	0,08041	0,4120	48,96	0,008416	0,0004965
NBL-105-A	890-932	79403,76	9684	0,08041	0,04154	50	0,0008309	0,00004902

*TLC = taxa de contagem líquida

Figura 37: Curva de calibração em concentração de atividade específica (Bq/g) referente ao pico do ^{226}Ra .

Fonte: Dados da pesquisa.

7.2.3 ^{223}Ra

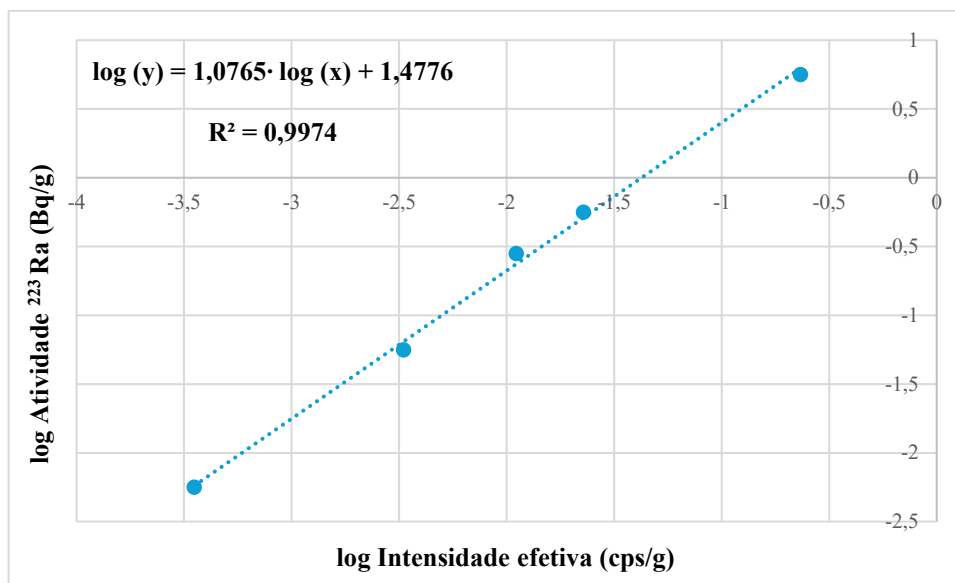
A calibração em concentração de atividade dos padrões de urânio para o ^{223}Ra (energia = 269 keV e intensidade absoluta $f = 13,7\%$) foi feita a partir dos dados expressos nas Tabelas 23 e 25 que viabilizaram a obtenção da curva (Figura 38).

Tabela 25: Dados obtidos para a calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{223}Ra , utilizando proporção isotópica relativa de 0,711% do ^{235}U .

Código do Padrão de Urânio	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	BG (cps)	* TCL (cps)	Massa (g)	Ie (cps/g)
NBL-101-A	1312-1355	261,66	3046	0,03249	11,6085	50	0,2321
NBL-102-A	1312-1355	1211,44	1419	0,03249	1,1388	50	0,02277
NBL-103-A	1312-1355	7744,32	4545	0,03249	0,5543	50	0,01108
NBL-104-A	1312-1355	11027,9	2149	0,03249	0,1623	48,96	0,003316
NBL-105-A	1312-1355	79403,76	3979	0,03249	0,01762	50	0,0003524

*TLC = taxa de contagem líquida

Figura 38: Curva de calibração em concentração de atividade específica (Bq/g) relativa ao pico do ^{223}Ra .



Fonte: Dados da pesquisa.

7.2.4 ^{224}Ra

A calibração em concentração de atividade dos padrões de tório para o ^{224}Ra (energia = 241 keV e intensidade absoluta $f = 4,1\%$) foi realizada a partir dos dados relacionados nas Tabelas 17 e 26 que permitiram traçar a curva.

Com o ^{224}Ra também ocorre uma sobreposição de picos, porém, neste caso, são 4 radionuclídeos distintos: ^{214}Pb (membro da série do ^{238}U , intensidade absoluta $f = 7,47\%$, meia vida: 26,8 min, energia = 241,92 keV), ^{227}Th (membro da série do ^{235}U , intensidade absoluta $f = 11,2\%$, meia vida: 18,5 dias e energia = 236 keV), ^{212}Pb (membro da série do ^{232}Th , intensidade absoluta $f = 43,1\%$, meia vida: 10,64 h e energia = 238,63 keV) e ^{224}Ra (também membro da série do ^{232}Th , intensidade absoluta $f = 4,1\%$, meia vida: 3,66 dias e energia = 241 keV).

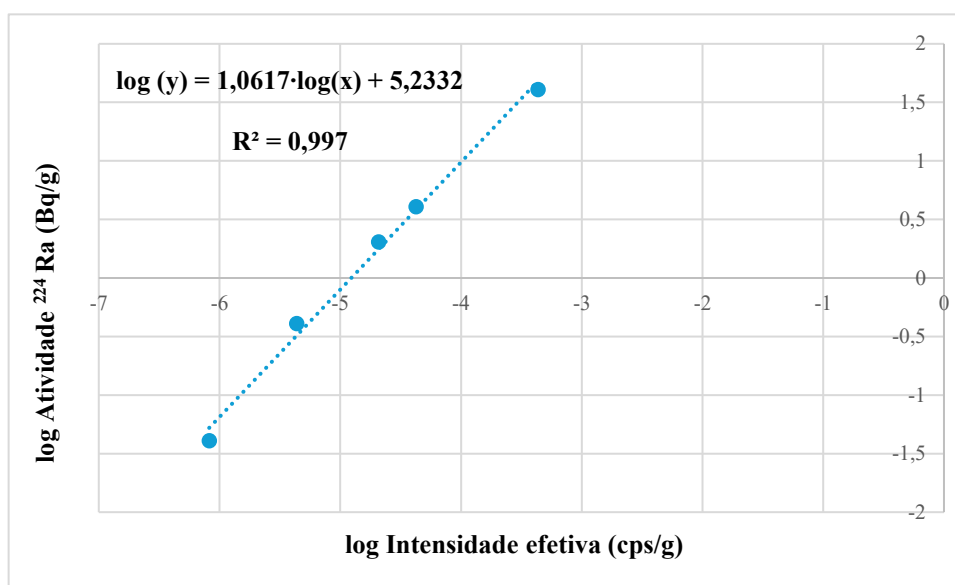
Para determinar a contribuição do ^{224}Ra no pico é considerado um fator de correção abrangendo as constantes de decaimento e a intensidade absoluta de cada um desses radionuclídeos, sendo a contribuição do ^{224}Ra correspondente a 0,03% do pico obtido (TZORTZIS *et al.* 2003; RODRIGUES *et al.* 2011; CASAGRANDE & BONOTTO, 2018) (Figura 39).

Tabela 26: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{224}Ra utilizando o fator de correção (0,03%).

Código do Padrão de Tório	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	BG (cps)	* TCL (cps)	Massa (g)	Ie (cps/g)	Ie . 0,0003 (cps/g)
NBL-106-A	1138-1216	197,78	14281	0,07051	72,1359	50	1,4427	$4,328 \cdot 10^{-04}$
NBL-107-A	1143-1216	757,18	5419	0,07051	7,0863	50	0,1417	$4,251 \cdot 10^{-05}$
NBL-108-A	1144-1206	1204,34	4260	0,07051	3,4666	50	0,06933	$2,080 \cdot 10^{-05}$
NBL-109-A	1144-1209	6049,86	4723	0,07051	0,7101	48,96	0,01450	$4,351 \cdot 10^{-06}$
NBL-110-A	1152-1206	20585,60	4269	0,07051	0,1368	50	0,002737	$8,211 \cdot 10^{-07}$

*TLC = taxa de contagem líquida

Figura 39: Curva de calibração em concentração de atividade específica (Bq/g) relativa ao pico do ^{224}Ra .



Fonte: Dados da pesquisa.

7.2.5 ^{228}Ra

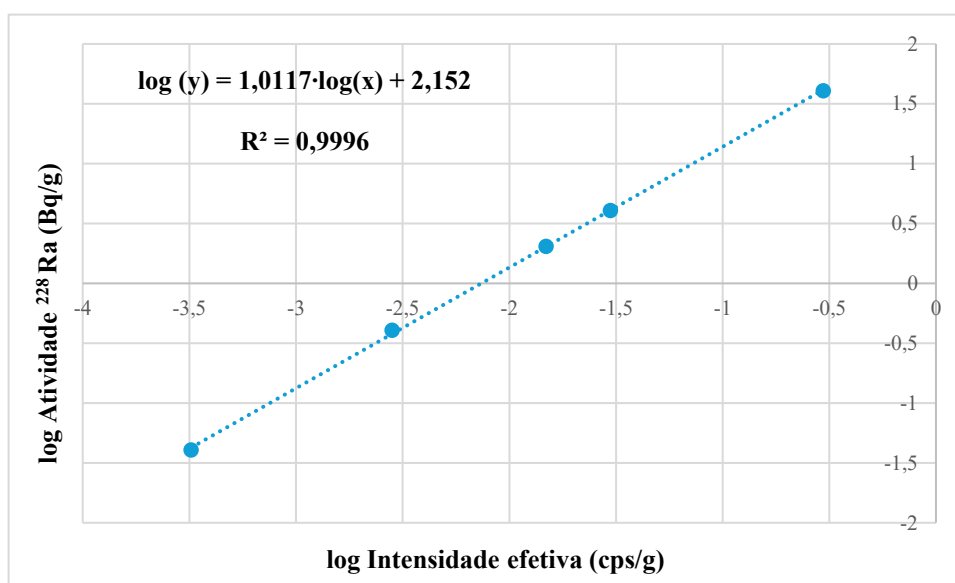
A calibração em concentração dos padrões de tório para o ^{228}Ra foi obtida considerando seu descendente ^{228}Ac (energia = 338 keV e intensidade absoluta $f = 11,3\%$) e os dados obtidos nas Tabelas 17 e 27 permitiram elaborar a curva (Figura 40).

Tabela 27: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{228}Ra , utilizando a energia do radionuclídeo ^{228}Ac (energia = 338 keV).

Código do Padrão de Tório	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	BG (cps)	*TCL (cps)	Massa (g)	Ie (cps/g)
NBL-106-A	1651-1703	197,78	2938	0,03246	14,8224	50	0,2964
NBL-107-A	1651-1703	757,18	1151	0,03246	1,4876	50	0,02975
NBL-108-A	1651-1703	1204,34	934	0,03246	0,7430	50	0,01486
NBL-109-A	1651-1703	6049,86	1032	0,03246	0,1381	48,96	0,002821
NBL-110-A	1651-1703	20585,60	1078	0,03246	0,01611	50	0,0003223

*TCL = taxa de contagem líquida

Figura 40: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativa ao ^{228}Ra , aplicando a energia do isótopo ^{228}Ac (energia = 338 keV).



Fonte: Dados da pesquisa.

Dessa forma, foram determinadas as equações de calibração utilizadas para calcular a concentração de atividade A (em Bq/g) dos isótopos de rádio, conforme apresentado nas (Figuras 37 a 40). Para as amostras de água, aplicou-se a metodologia M2, na qual os valores de A obtidos por meio das equações e cujos resultados foram posteriormente utilizados na equação (52).

$$^{226}\text{Ra} \rightarrow \log(y) = 1,0212 \cdot \log(x) + 3,4442 \quad (54)$$

$$^{224}\text{Ra} \rightarrow \log(y) = 1,0617 \cdot \log(x) + 5,2332 \quad (55)$$

$$^{223}\text{Ra} \rightarrow \log(y) = 1,0765 \cdot \log(x) + 1,4776 \quad (56)$$

$$^{228}\text{Ra} \rightarrow \log(y) = 1,0117 \cdot \log(x) + 2,152 \quad (57)$$

Os valores de concentração de atividade y (em Bq/g) foram obtidos a partir da aplicação da função inversa, expressa por:

$$y = 10^{\log(y)} \quad (58)$$

Além disso, considerou-se o volume das amostras de água para o cálculo final da concentração, expressa em Bq/L.

7.3 M3 - Metodologia 3: redução do efeito matriz nas amostras

Miller, James, e Miller, Jane (2019, p. 128) descrevem o método de adições de padrão, amplamente aplicado em análises espectroscópicas, como espectrometria de absorção atômica, emissão atômica e métodos eletroquímicos.

Para evitar interferências causadas pelo efeito matriz nas análises em amostras, foram empregados dois padrões neste trabalho. O primeiro padrão de ^{226}Ra com concentração de atividade = 2 nCi/98 mL foi completado com água Milli-Q em um balão volumétrico (1 L) até obter a primeira amostra, com atividade = 74 Bq/L.

O segundo padrão de ^{226}Ra com atividade = 1 nCi/5mL foi utilizado para se fazer seis espécimes diluídas com o mesmo volume final de 1 L. As diluições começaram com 5 mL do segundo padrão em 1 L utilizando balão volumétrico e obtendo o segundo analito com atividade = 37 Bq/L. Desta amostra foi retirado com uma pipeta de precisão 2,5 mL e diluído em 1L com atividade = 18,5 Bq/L e assim sucessivamente até o último analito com 0,01 mL diluídos em 1L e atividade = 0,074 Bq/L.

O procedimento foi conduzido com todos os cuidados técnicos necessários. As leituras obtidas foram utilizadas para a construção da curva de calibração (Figura 41), enquanto os valores das atividades determinadas por diluição estão apresentados na (Tabela 28). A curva gerada resultou na seguinte equação, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9392$:

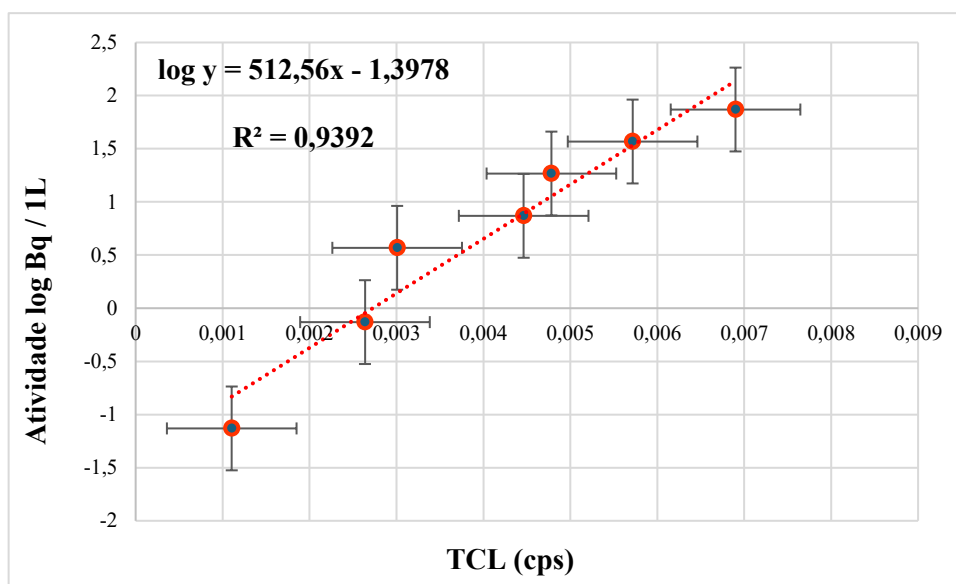
$$\log y = 512,56x - 1,3978 \quad (59)$$

A proposta da técnica é calibrar uma solução na mesma matriz da amostra, isto é, fase líquida ao invés de sólida. O procedimento é feito adicionando quantidades conhecidas do analito de interesse diretamente à solução levada ao mesmo volume final, assegurando que as concentrações do analito adicionado sejam conhecidas com precisão e os resultados obtidos utilizados para criar uma curva de calibração. O método é especialmente útil em áreas como análises ambientais, alimentos e líquidos, onde os efeitos de matriz podem ser significativos.

Tabela 28: Valores usados para obter a curva experimental de calibração em concentração de atividade do ^{226}Ra relativo à diluição do padrão utilizado.

Atividade (Bq/L)	Volume (L)	Diluição	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	BG (cps)	Contagens (cps)	TCL (cps - BG)
		*Concentração inicial 1 nCi /5 mL						
74	1	—	888 – 940	8603,12	144	0,009838	0,01673	0,006899
37	1	*5 mL em 1 L	888 – 940	8293,64	129	0,009838	0,01555	0,005715
18,5	1	2,5 mL em 1 L	888 – 940	15321,32	224	0,009838	0,01462	0,004781
7,4	1	1 mL em 1 L	888 – 940	29997,82	429	0,009838	0,01430	0,004462
3,7	1	0,5 mL em 1L	888 – 940	34406,84	442	0,009838	0,01284	0,003008
0,74	1	0,1 mL em 1L	888 – 940	79994,16	998	0,009838	0,01247	0,002637
0,074	1	0,01 mL em 1L	888 – 940	85440,64	935	0,009838	0,01094	0,001105

Figura 41: Curva experimental de calibração em concentração de atividade do ^{226}Ra relativo à aos padrões utilizados.



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir da curva experimental do ^{226}Ra foram feitas três curvas teóricas. Por meio da eficiência de detecção, e utilizando diferentes energias gama do ^{228}Ac (Tabela 19) com cinco padrões de areia de monazita com diferentes concentrações de tório (Tabela 17), sendo a eficiência determinada através equação $y = -0,348\ln(x) - 0,2763$ (Figura 35), já descrito na metodologia 1. Foi utilizado na equação as respectivas energias gama dos isótopos ($^{226}\text{Ra} - 186 \text{ keV}$, $^{224}\text{Ra} - 241 \text{ keV}$, $^{223}\text{Ra} - 269 \text{ keV}$ e $^{228}\text{Ac} - 338 \text{ keV}$, representando o ^{228}Ra).

O fator de correção (f_c) devido a Eficiência do Detector (\mathcal{E}_f) foi determinado pela equação: $f_c = d_1/d_0$, onde d_1 é a eficiência do isótopo de rádio considerado e d_0 é a eficiência do ^{226}Ra . As curvas obtidas são paralelas, com o mesmo coeficiente angular e se diferenciam pelo coeficiente linear (Tabelas 29 e 30, Figura 42).

Tabela 29: Determinação da eficiência para cada isótopo de rádio.

Isótopo	Intensidade Absoluta (%)	Energia (keV)	Energia / 1000	$\text{Ef} (\%) = -0,348\ln(x) - 0,2763$	$\text{Ef} (\%)$	$\text{fc} = d_1/d_0$
^{226}Ra	3,6	186	0,186	0,3090	30,90	1
^{224}Ra	4,1	241	0,241	0,2188	21,88	0,7080
^{223}Ra	13,7	269	0,269	0,1806	18,06	0,5844
$^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}$	1,3	338	0,338	0,1011	10,11	0,3271

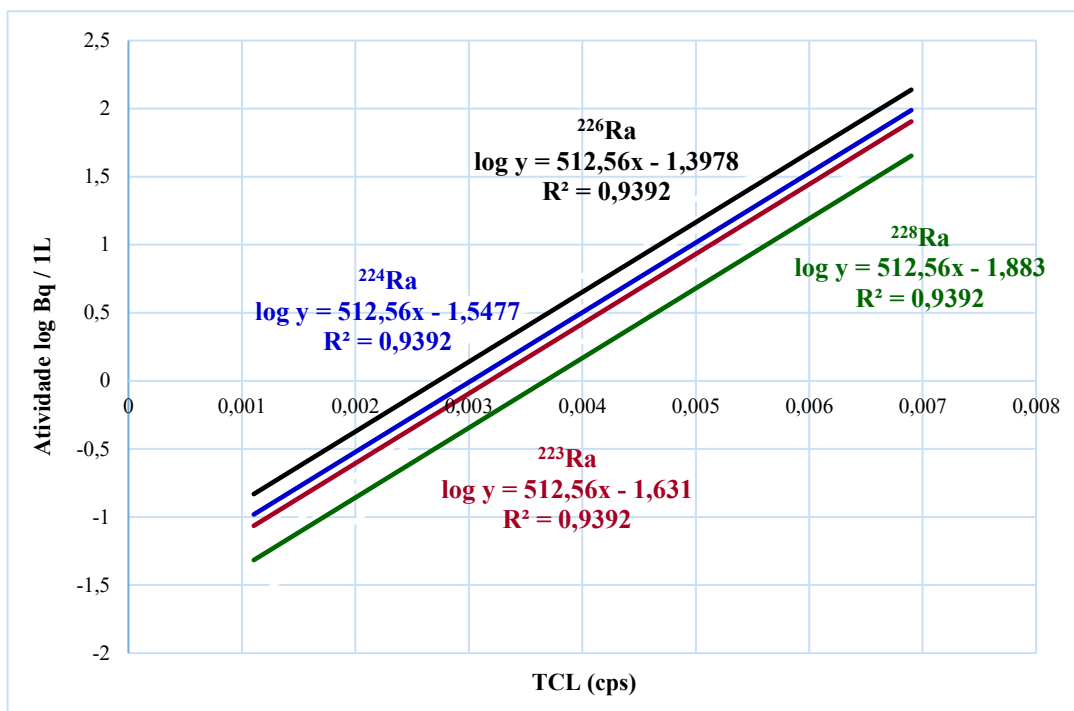
Tabela 30: Valores usados na curva teórica dos isótopos de rádio.

Atividade (Bq/L)	Atividade $\cdot \text{Ef} = d_1/d_0$	TCL (cps - BG)	log Atividade (Bq/L)
^{226}Ra			
74	$74 \cdot 1 = 74$	0,006899	1,8692
37	$37 \cdot 1 = 37$	0,005715	1,5682
18,5	$18,5 \cdot 1 = 18,5$	0,004781	1,2671
7,4	$7,4 \cdot 1 = 7,4$	0,004462	0,8692
3,7	$3,7 \cdot 1 = 3,7$	0,003008	0,5682
0,74	$0,74 \cdot 1 = 0,74$	0,002637	-0,1307
0,074	$0,074 \cdot 1 = 0,074$	0,001105	-1,1307
^{224}Ra			
74	$74 \cdot 0,7080 = 52,3987$	0,006899	1,7193
37	$37 \cdot 0,7080 = 26,1993$	0,005715	1,4182
18,5	$18,5 \cdot 0,7080 = 13,0996$	0,004781	1,1172
7,4	$7,4 \cdot 0,7080 = 5,2398$	0,004462	0,7193
3,7	$3,7 \cdot 0,7080 = 2,6199$	0,003008	0,4182
0,74	$0,74 \cdot 0,7080 = 0,5239$	0,002637	-0,2806
0,074	$0,074 \cdot 0,7080 = 0,0523$	0,001105	-1,2806
^{223}Ra			

74	$74 \cdot 0,5844 = 7443,2504$	0,006899	1,6359
37	$37 \cdot 0,5844 = 21,6252$	0,005715	1,3349
18,5	$18,5 \cdot 0,5844 = 10,8126$	0,004781	1,0339
7,4	$7,4 \cdot 0,5844 = 4,3250$	0,004462	0,6359
3,7	$3,7 \cdot 0,5844 = 2,1625$	0,003008	0,3349
0,74	$0,74 \cdot 0,5844 = 0,4325$	0,002637	-0,3640
0,074	$0,074 \cdot 0,5844 = 0,0432$	0,001105	-1,3640
^{228}Ra			
74	$74 \cdot 0,3271 = 24,2116$	0,006899	1,3840
37	$37 \cdot 0,3271 = 12,1058$	0,005715	1,0829
18,5	$18,5 \cdot 0,3271 = 6,0529$	0,004781	0,7819
7,4	$7,4 \cdot 0,3271 = 2,4211$	0,004462	0,3840
3,7	$3,7 \cdot 0,3271 = 1,2105$	0,003008	0,0829
0,74	$0,74 \cdot 0,3271 = 0,2421$	0,002637	-0,6159
0,074	$0,074 \cdot 0,3271 = 0,0242$	0,001105	-1,6159

A Figura 42 descreve a curva experimental (^{226}Ra), e as curvas teóricas dos demais isótopos de rádio (^{224}Ra , ^{223}Ra e ^{228}Ra). Os valores usados na curva teórica constam na Tabela 30 e a partir das equações obtidas nesta curva é possível a determinação da atividade dos rádios. As cores correspondentes aos isótopos de rádio e as equações usadas no trabalho são: ^{226}Ra = preto, ^{224}Ra = azul, ^{223}Ra = magenta e ^{228}Ra = verde.

Figura 42: Curvas teóricas obtidas através de cálculos feitos na curva experimental do ^{226}Ra .



Fonte: Dados da pesquisa.

As equações obtidas foram:

$$^{226}\text{Ra} \rightarrow \log y = 512,56x - 1,398 \quad (60)$$

$$^{224}\text{Ra} \rightarrow \log y = 512,56x - 1,547 \quad (61)$$

$$^{223}\text{Ra} \rightarrow \log y = 512,56x - 1,630 \quad (62)$$

$$^{228}\text{Ra} \rightarrow \log y = 512,56x - 1,880 \quad (63)$$

As equações das curvas (Figura 42) podem ser aplicadas na equação (52).

A metodologia M3 adotou as proporções isotópicas do ^{238}U e ^{235}U na análise das amostras estudadas. Empregou a mesma faixa de energia para as leituras da radiação de fundo (BG), na região dos picos de interesse, limite de detecção e nas análises das amostras:

^{226}Ra (185,54 - 189,56) keV, ^{224}Ra (238,51 - 243,53) keV, ^{223}Ra (267,60 - 271,41) keV e ^{228}Ra (336,01 - 340,02) keV visando eliminar erros relacionados as leituras dos picos.

O limite de detecção foi determinado principalmente para avaliar se os valores analisados dos isótopos ^{223}Ra e ^{228}Ra correspondiam às medidas de atividade, considerando que as taxas de contagem dos picos de interesse apresentaram valores baixos.

O limite crítico definido por Currie (1968) e adaptado por Bonotto (1986) determina o método estatístico utilizado.

Foram realizadas as leituras do BG nas regiões dos picos de interesse conforme a Tabela 31. Os valores de BG para os quatro isótopos foram calculados por meio da média do tempo de medição, e posteriormente foi determinado o nível crítico (L_c) em número de contagens para cada isótopo, utilizando a equação: $L_c = 2,33\sqrt{N_b}$ onde N_b representa o número de contagens devido ao BG.

Quando as contagens de TLC superam o limite crítico, considera-se que o isótopo foi detectado na amostra, caracterizando-se como acima do limite de detecção (L_d), definido pela equação: $L_d = 2,71 + 4,61\sqrt{N_b}$ Os isótopos de interesse apresentaram valores acima de L_d para a maioria das amostras analisadas.

Tabela 31: Determinação dos limite crítico e limite de detecção para as radiações de fundo dos isótopos de rádio a serem aplicados nas amostras.

BG	Energia (keV)	Tempo de contagem (s)	N_b	Contagem *TCL (cps)	$L_c = 2,33\sqrt{N_b}$
^{226}Ra					
BG 1	185,54 - 189,56	138517,04	6171	0,03472	183,0348
BG 2	185,34 - 189,56	230214,68	10115	0,05692	234,3359
BG 3	185,34 - 189,56	232207,82	10107	0,05688	234,2432
BG 4	185,54 - 189,76	109801,64	5121	0,02882	166,7375
Média		177685,295		0,04433	204,5878
^{224}Ra					
BG 1	238,51 - 243,53	138517,04	7578	0,04264	202,8304
BG 2	238,51 - 243,53	230214,68	12708	0,07151	262,6603
BG 3	238,51 - 243,53	232207,82	13103	0,07374	266,7112
BG 4	238,51 - 243,53	109801,64	5702	0,03209	175,9420
Média		177685,295		0,05500	227,0360

²²³Ra					
BG 1	267,60 - 271,41	138517,04	2188	0,01231	108,9882
BG 2	267,60 - 271,41	230214,68	3701	0,02082	141,7475
BG 3	267,40 - 271,41	232207,82	3956	0,02226	146,5494
BG 4	267,40 - 271,41	109801,64	1766	0,009938	97,9154
Média		177685,295		0,01633	123,8001
²²⁸Ra					
BG 1	336,01 - 340,02	138517,04	2043	0,01149	105,3149
BG 2	336,01 - 340,02	230214,68	3018	0,01698	128,0016
BG 3	336,01 - 340,02	232207,82	3241	0,01824	132,6463
BG 4	336,01 - 340,02	109801,64	1508	0,008486	90,4808
Média		177685,295		0,01380	114,1109

*TLC = taxa de contagem líquida

A Fig. 42 mostra a curva teórica obtida a partir da curva experimental do ²²⁶Ra, com retas paralelas que apresentam os mesmos coeficientes de correlação e o mesmo coeficiente angular.

O nível crítico de detecção (Lc, em contagens) conforme mostrado na Tabela 31 corresponde ao seguinte: ²²⁶Ra = 204,5878, ²²⁴Ra = 227,0360, ²²³Ra = 123,8001, ²²⁸Ra = 114,1109.

Para verificar a precisão das metodologias, foram realizadas duas leituras utilizando um padrão conhecido de ²²⁶Ra (diluição de 3,5 mL em 1 L), com atividade de 25,9 Bq/L. A precisão foi determinada por meio da seguinte equação:

$$\text{Dif.} = \frac{\text{valor padrão} - \text{valor leitura}}{\text{valor padrão}} \cdot 100\% \quad (64)$$

Dif. = corresponde à diferença, em porcentagem, entre o valor da leitura e do padrão.

8. RESULTADOS

A Taxa de Contagem Líquida (TCL) das amostras analisadas encontra-se no **Anexo A**, sendo obtida pela subtração da taxa de contagem de fundo (background) da taxa bruta medida, de acordo com o tempo de leitura de cada amostra.

As Tabelas 32 a 35 apresentam os resultados das metodologias desenvolvidas, M1, M2 e M3 para ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra e ^{228}Ra .

Tabela 32: Comparação entre as metodologias para o ^{226}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho).

Cidade	Código	Litologia	M1 ^{226}Ra (Bq/L)	M2 ^{226}Ra (Bq/L)	M3 ^{226}Ra (Bq/L)
Sidrolândia – MS	1	M/SG (0–77); BO (77–95)	0,009605	0,4228	0,09089
Amambaí – MS	2	M/SG (0–40); BP (40–150)	0,00870	0,3822	0,06444
Três Lagoas – MS	3	BA (0–86)	0,003925	0,1695	0,01049
Presidente Epitácio – SP	4	BA (0–80)	0,007816	0,3426	0,04605
	5	BA (0–70)	0,005625	0,2448	0,02002
	6	BA (0–90); SG (90–1623); BO (1623–1976)	0,01166	0,5157	0,1990
Presidente Prudente – SP	7	BA (0–231)	0,01170	0,5175	0,2020
	8	BA (0–236); SG (236–241)	0,008873	0,3899	0,06881
	9	BA (0–256); SG (256–272)	0,004407	0,1908	0,01260
	10	BA (0–218); SG (218–1440); BO (1440–1570); PI (1570–1730); PD (1730–1800)	0,010942	0,4833	0,1514
Araçatuba – SP	11	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,01505	0,6688	0,6302
	12	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,005611	0,2441	0,01870
	13	BP (944–969)	0,006336	0,2764	0,02623
Jales – SP	14	BA (0–96); SG (96–102)	0,01134	0,5010	0,1757
	15	M (0–2); BA (2–100.5); SG (100,5–101)	0,01312	0,5817	0,3466
	16	BA (0–85); SG (85–986); BP (986–1,205)	0,003841	0,1658	0,01016
Fernandópolis – SP	17	BA (0–92); SG (92–95)	0,005489	0,2388	0,01901
	18	BA (0–136); SG (136–136)	0,004801	0,2082	0,01464
	19	BA (0–31); SG (31–390)	0,002162	0,09224	0,03106
	20	BA (0–12); SG (12–309)	0,006780	0,2963	0,005370
Votuporanga – SP	21	BA (0–120)	0,008173	0,3585	0,05274
	22	BA (0–90)	0,01093	0,4825	0,1359
	23	BA (0–92); SG (92–105)	0,01350	0,5989	0,4004
	24	BA (0–72); SG (72–130)	0,009878	0,4351	0,1008

	25	BA (0–143); SG (143–1188); BO (1188–1296); PI (1296–1345); PD (1345–1352)	0,01442	0,6406	0,5681
	26	BA (0–93); SG (93–1,180); PI (1180–1421)	0,01339	0,5937	0,3834
Mirassol – SP	27	BA (0–170)	0,009343	0,4107	0,06852
Termas de Ibirá – SP	28	BA + SG	0,01723	0,7668	0,0611
	29	BA + SG	0,002958	0,1267	0,8994
	30	BA + SG	0,01116	0,4930	0,1643
	31	BA + SG	< Ld	< Ld	< Ld
	32	BA + SG	0,01684	0,7399	0,03153
Monte Alto – SP	33	BA (0–136); SG (136–140)	0,003295	0,1418	0,008260
	34	BA (0–74); SG (74–90); BA (90–117); SG (117–145)	0,01107	0,4888	0,1586
	35	BA (0–55); SG (55–464); BO (464–581)	0,006664	0,2911	0,02972
Taquaritinga – SP	36	BA (0–75)	0,009311	0,4096	0,08128
	37	BA (0–92)	0,007842	0,3437	0,04651
	38	BA (0–102); SG (102–408); BO (408–655); SG (655–658)	0,009474	0,4170	0,08649
Santa Ernestina – SP	39	BA (0–75); SG (75–117)	< Ld	< Ld	< Ld
	40	BA (0–72); SG (72–108)	0,006566	0,2866	0,02670
	41	BA (0–19); SG (19–176); BO (176–200)	0,008422	0,3697	0,05798
	42	BA (0–14); SG (14–164); BO (164–216); SG (216–234)	0,009269	0,4077	0,0800
Jaboticabal – SP	43	BA (0–72); SG (72–120)	0,005722	0,2491	0,02078
	44	BA (0–40); SG (40–206)	0,009992	0,4402	0,1053
Sertãozinho – SP	45	M (0–6); SG (6–136); BO (136–186); PI (186–353)	0,009510	0,4186	0,08767
Paraguaçu Paulista – SP	46	BA (0–90)	0,006764	0,2955	0,03087
	47	BA (0–72)	< Ld	< Ld	< Ld
	48	BA (0–64); SG (64–974); BO (974–1250); PD (1250–2050); TU (2050–3554); PA (3554–3663)	0,006552	0,2861	0,02848
Santa Cruz do Rio Pardo – SP	49	SG (0–196); BO (196–198)	0,006552	0,2962	0,03104
	50	SG (0–102)	0,006778	0,4791	0,1461
	51	M (0–6); SG (6–100)	0,01085	0,2724	0,01022
	52	SG (0–114); BO (114–124)	0,006283	0,06619	0,004275
Bernardino de Campos – SP	53	SG (0–102)	0,01754	0,7763	0,1758
	54	M (0–21); SG (21–327); BO (327–402); PI (402–509)	0,008074	0,3541	0,05080
Águas de Santa Bárbara – SP	55	SG (0–110)	0,009659	0,4252	0,09277
	56	SG+BP (0–100)	0,001012	0,04248	0,003468
	57	SG (0–109); BO (109–128); SG (128–172); BO (172–240); PI (240–293); SG (293–299)	0,0105146	0,4637	0,1284
Avaré – SP	58	BA (0–27); SG (27–101)	0,01013	0,4456	0,06805
	59	BA + SG (0–92)	0,01119	0,4931	0,09768
	60	M (0–10); BP (10–100)	0,009242	0,4065	0,07918
	61	M (0–8); BA (8–12); SG (12–35); BP (35–150)	0,0088	0,3890	0,06827
	62	SG (0–204); BP (204–426); PD (426–430)	0,008625	0,3747	0,01012

Sarutaiá – SP	63	M (0-4); SG (4-26); BO (26-145); DI (145-152)	0,005704	0,2483	0,02063
São Pedro – SP	64	BP (0-150)	0,001218	0,05134	0,003751
São Carlos – SP	65	M (0-5); SG (5-90); BO (90-130)	0,005213	0,2265	0,01712
Águas da Prata – SP	66	PCAM	0,01511	0,6707	0,4289
	67	PCAM	0,01608	0,7159	1,0669
Poços de Caldas – MG	68	PCAM	0,01871	0,8358	2,9022
	69	PCAM	0,01403	0,6227	0,4887
	70	PCAM	0,0209	0,9371	6,7491
	71	PCAM	0,01204	0,5326	0,2294
Pocinhos do Rio Verde – MG	72	PCAM	0,01271	0,5608	0,1147
	73	PCAM	0,01409	0,6253	0,4998
	74	PCAM	0,008058	0,3534	0,5048
Serra Negra – SP	75	GAP	0,006806	0,2974	0,03137
	76	GAP	0,01025	0,4521	0,1164
	77	GAP	0,007704	0,3376	0,04413
	78	GAP	0,002236	0,09544	0,05522
	79	GAP	0,001385	0,05856	0,03997
	80	GAP	0,01688	0,7522	1,4452
	81	GAP	0,006163	0,2687	0,07258
Lindóia – SP	82	GAP	0,009981	0,4397	0,1048
	83	GAP	0,01029	0,4538	0,1180
Águas de Lindóia – SP	84	GAP	0,009013	0,3962	0,07258
	85	GAP	0,01174	0,5191	0,2047
	86	GAP	0,02092	0,9366	6,7175
São Lourenço – MG	87	PBRAM	0,01235	0,5469	0,2587
	87	PBRAM	0,007370	0,3226	0,03886
	88	PBRAM	0,01190	0,5264	0,2178
	89	PBRAM	0,01036	0,4571	0,1214
	90	PBRAM	< Ld	< Ld	< Ld
	91	PBRAM	0,006995	0,3059	0,03371
	92	PBRAM	0,008374	0,3676	0,05693
Caxambu – MG	93	PBRAM	0,01383	0,6108	0,1267
	94	PBRAM	0,03768	1,6830	1,5217
	95	PBRAM	0,01370	0,6027	0,05183
	96	PBRAM	0,01570	0,6956	0,2584
	97	PBRAM	0,01373	0,6067	0,1399
	98	PBRAM	0,01781	0,7891	0,2226
	99	PBRAM	0,01217	0,5367	0,1084
Cambuquira – MG	100	PBRAM	0,01368	0,6061	0,2769
	101	PBRAM	0,01279	0,5669	0,3060
	102	PBRAM	0,01604	0,7121	0,4142
	103	PBRAM	0,004309	0,1865	0,01214
	104	PBRAM	0,003157	0,1354	0,006255
Lambari – MG	105	PBRAM	0,01027	0,4515	0,06447
	106	PBRAM	0,01277	0,5648	0,1892
	107	PBRAM	0,0211	0,9395	0,5522
	108	PBRAM	0,02272	1,01073	0,5710

Tabela 33: Comparação entre as metodologias para o ^{224}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho).

Cidade	Código	Litologia	M1	M2	M3
			^{224}Ra (Bq/L)	^{224}Ra (Bq/L)	^{224}Ra (Bq/L)
Sidrolândia – MS	1	M/SG (0–77); BO (77–95)	0,0008139	0,001136	0,02877
Amambaí – MS	2	M/SG (0–40); BP (40–150)	0,0006754	0,001110	0,02869
Três Lagoas – MS	3	BA (0–86)	0,001606	0,001230	0,02920
Presidente Epitácio – SP	4	BA (0–80)	0,001019	0,001167	0,02888
	5	BA (0–70)	0,0009070	0,001151	0,02882
Presidente Prudente – SP	6	BA (0–90); SG (90–1623); BO (1623–1976)	0,001026	0,001168	0,02888
	7	BA (0–231)	0,0003595	0,001023	0,02852
	8	BA (0–236); SG (236–241)	0,0005641	0,001085	0,02863
	9	BA (0–256); SG (256–272)	0,0005368	0,001078	0,02862
Araçatuba – SP	10	BA (0–218); SG (218–1440); BO (1440–1570); PI (1570–1730); PD (1730–1800)	0,0004669	0,001059	0,02858
	11	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,0007170	0,001138	0,02813
	12	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,0004302	0,001066	0,02798
	13	BP (944–969)	0,002144	0,001270	0,02950
	14	BA (0–96); SG (96–102)	0,0005814	0,001089	0,02864
Jales – SP	15	M (0–2); BA (2–100.5); SG (100,5–101)	0,001115	0,001179	0,02893
	16	BA (0–85); SG (85–986); BP (986–1,205)	0,001687	0,001236	0,02925
Fernandópolis – SP	17	BA (0–92); SG (92–95)	0,0004067	0,001040	0,02855
	18	BA (0–136); SG (136–136)	0,0003956	0,001036	0,02854
	19	BA (0–31); SG (31–390)	0,0008330	0,001139	0,02868
	20	BA (0–12); SG (12–309)	0,0006508	0,001105	0,02878
Votuporanga – SP	21	BA (0–120)	0,0003318	0,001011	0,02851
	22	BA (0–90)	0,0006495	0,001124	0,02810
	23	BA (0–92); SG (92–105)	0,001320	0,001202	0,02904
	24	BA (0–72); SG (72–130)	0,001013	0,001186	0,02896
Monte Alto – SP	25	BA (0–143); SG (143–1188); BO (1188–1296); PI (1296–1345); PD (1345–1352)	0,0007021	0,001115	0,02871
	26	BA (0–93); SG (93–1,180); PI (1180–1421)	0,001254	0,001195	0,02901
	27	BA (0–170)	0,0004912	0,001104	0,02744
Termas de Ibirá – SP	28	BA + SG	0,001607	0,001324	0,02680
	29	BA + SG	0,00002046	0,0006684	0,02607
	30	BA + SG	0,0006296	0,00110	0,02867
	31	BA + SG	0,0008093	0,001295	0,02468
	32	BA + SG	0,004202	0,002490	0,01504
	33	BA (0–136); SG (136–140)	0,0002217	0,0009561	0,02845
Monte Alto – SP	34	BA (0–74); SG (74–90); BA (90–117); SG (117–145)	0,0004337	0,001048	0,02856
	35	BA (0–55); SG (55–464); BO (464–581)	0,0004941	0,001066	0,02859

Taquaritinga – SP	36	BA (0–75)	0,0006010	0,001094	0,02865
	37	BA (0–92)	0,001013	0,001166	0,02888
Santa Ernestina – SP	38	BA (0–102); SG (102–408); BO (408–655); SG (655–658)	0,0008156	0,001136	0,02877
	39	BA (0–75); SG (75–117)	0,0004245	0,001046	0,02856
	40	BA (0–72); SG (72–108)	0,0004166	0,001061	0,02798
	41	BA (0–19); SG (19–176); BO (176–200)	0,0005056	0,001070	0,02860
Jaboticabal – SP	42	BA (0–14); SG (14–164); BO (164–216); SG (216–234)	0,0002685	0,0009826	0,02847
	43	BA (0–72); SG (72–120)	0,0002089	0,0009479	0,02844
	44	BA (0–40); SG (40–206)	0,0005186	0,001073	0,02861
Sertãozinho – SP	45	M (0–6); SG (6–136); BO (136–186); PI (186–353)	0,0006843	0,001112	0,02870
Paraguaçu Paulista – SP	46	BA (0–90)	0,0005331	0,001077	0,02862
	47	BA (0–72)	0,0006129	0,001096	0,02866
Santa Cruz do Rio Pardo – SP	48	BA (0–64); SG (64–974); BO (974–1250); PD (1250–2050); TU (2050–3554); PA (3554–3663)	0,0006777	0,001110	0,02869
	49	SG (0–196); BO (196–198)	0,0005524	0,001082	0,02863
	50	SG (0–102)	0,0007647	0,001127	0,02874
	51	M (0–6); SG (6–100)	0,0008561	0,001488	0,02121
	52	SG (0–114); BO (114–124)	0,0008912	0,001148	0,02881
Bernardino de Campos – SP	53	SG (0–102)	0,0009220	0,001577	0,02007
	54	M (0–21); SG (21–327); BO (327–402); PI (402–509)	0,0004237	0,001045	0,02856
Águas de Santa Bárbara – SP	55	SG (0–110)	0,0006442	0,001103	0,02868
	56	SG+BP (0–100)	0,0004013	0,001044	0,02854
Avaré – SP	57	SG (0–109); BO (109–128); SG (128–172); BO (172–240); PI (240–293); SG (293–299)	0,0005715	0,001087	0,02864
	58	BA (0–27); SG (27–101)	0,001301	0,001318	0,02607
	59	BA + SG (0–92)	0,0005399	0,001182	0,02573
	60	M (0–10); BP (10–100)	0,0002933	0,0009948	0,02849
	61	M (0–8); BA (8–12); SG (12–35); BP (35–150)	0,0004189	0,001044	0,02855
	62	SG (0–204); BP (204–426); PD (426–430)	0,001214	0,001867	0,01723
Sarutaiá – SP	63	M (0–4); SG (4–26); BO (26–145); DI (145–152)	0,0006055	0,001095	0,02865
São Pedro – SP	64	BP (0–150)	0,0009281	0,001154	0,02883
São Carlos – SP	65	M (0–5); SG (5–90); BO (90–130)	0,0005794	0,001089	0,02864
Águas da Prata – SP	66	PCAM	0,0002065	0,001016	0,02616
	67	PCAM	0,0004075	0,001040	0,02855
Poços de Caldas – MG	68	PCAM	0,004142	0,001361	0,03063
	69	PCAM	0,001242	0,001194	0,0290
	70	PCAM	0,001650	0,001233	0,02923
	71	PCAM	0,0007586	0,001126	0,02874
Pocinhos do Rio Verde – MG	72	PCAM	0,002710	0,001521	0,02484
	73	PCAM	0,001011	0,001166	0,02888
	74	PCAM	0,0008596	0,001143	0,02879
Serra Negra – SP	75	GAP	0,0007414	0,001123	0,02873
	76	GAP	0,0005572	0,001083	0,02863
	77	GAP	0,0005454	0,001080	0,02862
	78	GAP	0,0005569	0,001083	0,02863

	79	GAP	0,0004178	0,001043	0,02855
	80	GAP	0,002878	0,001310	0,02991
	81	GAP	0,0007829	0,001130	0,02875
Lindóia – SP	82	GAP	0,0006619	0,001107	0,02868
	83	GAP	0,0008590	0,001143	0,02879
Águas de Lindóia – SP	84	GAP	0,001420	0,001213	0,02910
	85	GAP	0,0003169	0,001005	0,02850
	86	GAP	0,0003647	0,001024	0,02852
São Lourenço – MG	87	PBRAM	0,0009784	0,001173	0,02886
	87	PBRAM	0,001067	0,001134	0,02891
	88	PBRAM	0,0008032	0,001018	0,02876
	89	PBRAM	0,0003478	0,0009801	0,02852
	90	PBRAM	0,0002638	0,001212	0,02847
	91	PBRAM	0,001415	0,001161	0,02910
	92	PBRAM	0,0009358	0,001318	0,02883
Caxambu – MG	93	PBRAM	0,0005668	0,002499	0,02286
	94	PBRAM	0,003704	0,001940	0,01467
	95	PBRAM	0,003988	0,001428	0,01996
	96	PBRAM	0,001280	0,001318	0,02369
	97	PBRAM	0,002538	0,001543	0,02416
	98	PBRAM	0,002943	0,001761	0,02123
	99	PBRAM	0,001529	0,001398	0,02497
Cambuquira – MG	100	PBRAM	0,001129	0,001259	0,02687
	101	PBRAM	0,0008857	0,001147	0,02881
	102	PBRAM	0,001899	0,001418	0,02543
	103	PBRAM	0,0009396	0,001155	0,02884
	104	PBRAM	0,00006337	0,0008537	0,02552
Lambari – MG	105	PBRAM	0,0008802	0,001283	0,02530
	106	PBRAM	0,0001269	0,0009428	0,02612
	107	PBRAM	0,005310	0,001875	0,02192
	108	PBRAM	0,001128	0,001658	0,01954

Tabela 34: Comparação entre as metodologias para o ^{223}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho).

Cidade	Código	Litologia	M1	M2	M3
			^{223}Ra (Bq/L)	^{223}Ra (Bq/L)	^{223}Ra (Bq/L)
Sidrolândia – MS	1	M/SG (0–77); BO (77–95)	0,02120	0,01603	0,0004878
Amambaí – MS	2	M/SG (0–40); BP (40–150)	0,01552	0,01145	0,0003655
Três Lagoas – MS	3	BA (0–86)	0,06075	0,04978	0,003630
Presidente Epitácio – SP	4	BA (0–80)	0,04839	0,03897	0,001938
	5	BA (0–70)	0,01842	0,01377	0,0004235
Presidente Prudente – SP	6	BA (0–90); SG (90–1623); BO (1623–1976)	< Ld	< Ld	< Ld
	7	BA (0–231)	0,01675	0,01243	0,0003891
	8	BA (0–236); SG (236–241)	0,05589	0,04550	0,002836
	9	BA (0–256); SG (256–272)	0,03762	0,02972	0,001122
Araçatuba – SP	10	BA (0–218); SG (218–1440); BO (1440–1570); PI (1570–1730); PD (1730–1800)	0,02356	0,01795	0,0005497
	11	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,003865	0,002561	0,0001975
	12	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,03382	0,02645	0,0008761
Jales – SP	13	BP (944–969)	0,05905	0,04827	0,003329
	14	BA (0–96); SG (96–102)	0,02571	0,01972	0,0006131
	15	M (0–2); BA (2–100.5); SG (100,5–101)	0,03582	0,02819	0,001024
Fernandópolis – SP	16	BA (0–85); SG (85–986); BP (986–1,205)	0,05432	0,04413	0,002619
	17	BA (0–92); SG (92–95)	0,03595	0,02830	0,00103
	18	BA (0–136); SG (136–136)	0,02263	0,01719	0,0005244
	19	BA (0–31); SG (31–390)	0,01555	0,01148	0,001044
Votuporanga – SP	20	BA (0–12); SG (12–309)	0,03621	0,02851	0,0003661
	21	BA (0–120)	< Ld	< Ld	< Ld
	22	BA (0–90)	0,01951	0,01463	0,000430
	23	BA (0–92); SG (92–105)	0,05677	0,046277669	0,002966027
	24	BA (0–72); SG (72–130)	0,05260	0,006931	0,002400
Mirassol – SP	25	BA (0–143); SG (143–1188); BO (1188–1296); PI (1296– 1345); PD (1345–1352)	0,03780	0,02987	0,001132
	26	BA (0–93); SG (93–1,180); PI (1180–1421)	0,05437	0,04417	0,002625
	27	BA (0–170)	0,04722	0,03783	0,001593
Termas de Ibirá – SP	28	BA + SG	0,05760	0,04670	0,002252
	29	BA + SG	0,05426	0,04379	0,001927
	30	BA + SG	0,01662	0,01233	0,0003865
	31	BA + SG	0,05343	0,04286	0,001473
	32	BA + SG	0,06787	0,05327	0,0004914
	33	BA (0–136); SG (136–140)	< Ld	< Ld	< Ld
Monte Alto – SP	34	BA (0–74); SG (74–90); BA (90–117); SG (117–145)	0,04053	0,03220	0,001301
	35	BA (0–55); SG (55–464); BO (464–581)	0,01969	0,01480	0,0004518

Taquaritinga – SP	36	BA (0–75)	0,01903	0,01427	0,0004368
	37	BA (0–92)	0,009732	0,04262	0,0002725
Santa Ernestina – SP	38	BA (0–102); SG (102–408); BO (408–655); SG (655–658)	0,01815	0,01356	0,0004178
	39	BA (0–75); SG (75–117)	0,007228	0,005032	0,0002399
	40	BA (0–72); SG (72–108)	0,04029	0,03194	0,001209
	41	BA (0–19); SG (19–176); BO (176–200)	0,03646	0,02873	0,001058
Jaboticabal – SP	42	BA (0–14); SG (14–164); BO (164–216); SG (216–234)	0,005284	0,003591	0,0002174
	43	BA (0–72); SG (72–120)	0,03009	0,02337	0,0007660
	44	BA (0–40); SG (40–206)	0,01427	0,01046	0,0003431
Sertãozinho – SP	45	M (0–6); SG (6–136); BO (136–186); PI (186–353)	0,01979	0,01488	0,0004541
Paraguaçu Paulista – SP	46	BA (0–90)	< Ld	< Ld	< Ld
	47	BA (0–72)	0,03976	0,03154	0,00125119
Santa Cruz do Rio Pardo – SP	48	BA (0–64); SG (64–974); BO (974–1250); PD (1250–2050); TU (2050–3554); PA (3554– 3663)	0,03545	0,02787	0,001005
	49	SG (0–196); BO (196–198)	0,04968	0,04008	0,002069
	50	SG (0–102)	0,03725	0,02940	0,001101
	51	M (0–6); SG (6–100)	0,04972	0,03920	0,0007963
	52	SG (0–114); BO (114–124)	0,03082	0,02398	0,0007949
Bernardino de Campos – SP	53	SG (0–102)	0,03335	0,02540	0,0003806
	54	M (0–21); SG (21–327); BO (327–402); PI (402–509)	0,003164	0,002068	0,0001952
Águas de Santa Bárbara – SP	55	SG (0–110)	0,03985	0,03161	0,001256
	56	SG+BP (0–100)	0,03647	0,02874	0,001058
Avaré – SP	57	SG (0–109); BO (109–128); SG (128–172); BO (172–240); PI (240–293); SG (293–299)	0,03997	0,03172	0,001264
	58	BA (0–27); SG (27–101)	0,01588	0,01165	0,0003092
	59	BA + SG (0–92)	0,02673	0,02041	0,0005075
	60	M (0–10); BP (10–100)	0,01230	0,008924	0,0003105
	61	M (0–8); BA (8–12); SG (12–35); BP (35–150)	0,02611	0,02006	0,0006259
	62	SG (0–204); BP (204–426); PD (426–430)	0,01270	0,008885	0,0001469
Sarutaiá – SP	63	M (0–4); SG (4–26); BO (26–145); DI (145–152)	0,02397	0,01829	0,0005613
São Pedro – SP	64	BP (0–150)	0,04647	0,03730	0,001758
São Carlos – SP	65	M (0–5); SG (5–90); BO (90–130)	0,05156	0,04172	0,002277
Águas da Prata – SP	66	PCAM	0,06261	0,05109	0,002846
	67	PCAM	0,04206	0,03351	0,001406
Poços de Caldas – MG	68	PCAM	0,05015	0,04049	0,002119
	69	PCAM	0,04975	0,04014	0,002076
	70	PCAM	0,07401	0,06157	0,007115
	71	PCAM	0,05921	0,04842	0,003357
Pocinhos do Rio Verde – MG	72	PCAM	0,05873	0,04736	0,001708
	73	PCAM	0,07475	0,06222	0,007386
	74	PCAM	< Ld	< Ld	< Ld
Serra Negra – SP	75	GAP	0,05373	0,04361	0,002542
	76	GAP	0,04245	0,03384	0,001434
	77	GAP	0,04330	0,03457	0,001497

	78	GAP	0,03074	0,02390	0,0007914
	79	GAP	0,06882	0,05693	0,005468
	80	GAP	0,04764	0,03832	0,001866
	81	GAP	0,04090	0,03251	0,001325
Lindóia – SP	82	GAP	0,04027	0,03197	0,001284
	83	GAP	0,04725	0,03798	0,001829
Águas de Lindóia – SP	84	GAP	0,04443	0,03554	0,001585
	85	GAP	0,008559	0,006037	0,0002567
	86	GAP	0,05848	0,03605	0,001633
São Lourenço – MG	87	PBRAM	0,05255	0,04777	0,003234
	87	PBRAM	0,02969	0,04258	0,002393
	88	PBRAM	0,01675	0,02303	0,0007503
	89	PBRAM	0,03720	0,01244	0,0003892
	90	PBRAM	< Ld	< Ld	< Ld
	91	PBRAM	0,05376	0,02936	0,001098
	92	PBRAM	0,05376	0,04364	0,002546
Caxambu – MG	93	PBRAM	0,03051	0,02331	0,0004592
	94	PBRAM	0,08113	0,06445	0,0006515
	95	PBRAM	0,07898	0,06403	0,001634
	96	PBRAM	0,04422	0,03483	0,0008588
	97	PBRAM	0,04843	0,03841	0,001023
	98	PBRAM	0,04465	0,03485	0,0006121
	99	PBRAM	0,05961	0,04821	0,001928
Cambuquira – MG	100	PBRAM	0,02278	0,01722	0,0004532
	101	PBRAM	0,02444	0,01868	0,0005750
	102	PBRAM	0,06152	0,04992	0,002188
	103	PBRAM	0,03472	0,02726	0,0009688
	104	PBRAM	0,05126	0,04113	0,001556
Lambari – MG	105	PBRAM	0,01353	0,009787	0,0002677
	106	PBRAM	0,06344	0,05182	0,002959
	107	PBRAM	0,05553	0,04406	0,0009109
	108	PBRAM	< Ld	< Ld	< Ld

Tabela 35: Comparação entre as metodologias para o ^{228}Ra (Bq/L): M1 (verde), M2 (preto), M3 (azul) e valores <Ld (vermelho).

Cidade	Código	Litologia	M1	M2	M3
			^{228}Ra (Bq/L)	^{228}Ra (Bq/L)	^{228}Ra (Bq/L)
Sidrolândia – MS	1	M/SG (0–77); BO (77–95)	0,01492	0,03658	0,01829
Amambaí – MS	2	M/SG (0–40); BP (40–150)	0,08370	0,2092	0,08553
Três Lagoas – MS	3	BA (0–86)	0,1307	0,3286	0,2457
Presidente Epitácio – SP	4	BA (0–80)	0,1241	0,3118	0,2117
	5	BA (0–70)	0,07760	0,1938	0,07460
Presidente Prudente – SP	6	BA (0–90); SG (90–1623); BO (1623–1976)	0,05638	0,1403	0,04635
	7	BA (0–231)	0,06359	0,1584	0,05448
	8	BA (0–236); SG (236–241)	0,09595	0,2403	0,1125
	9	BA (0–256); SG (256–272)	0,1023	0,2566	0,130
Araçatuba – SP	10	BA (0–218); SG (218–1440); BO (1440–1570); PI (1570–1730); PD (1730–1800)	0,05073	0,1261	0,04084
	11	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,07919	0,1978	0,07313
	12	M/BA (0–56); SG (56–86); BO (86–140)	0,05551	0,1381	0,04345
Jales – SP	13	BP (944–969)	0,1077	0,2701	0,1466
	14	BA (0–96); SG (96–102)	0,09704	0,2430	0,1153
Fernandópolis – SP	15	M (0–2); BA (2–100.5); SG (100,5–101)	0,08619	0,2156	0,09045
	16	BA (0–85); SG (85–986); BP (986–1,205)	0,1432	0,3603	0,3249
	17	BA (0–92); SG (92–95)	0,01542	0,03780	0,01850
Votuporanga – SP	18	BA (0–136); SG (136–136)	0,05041	0,1253	0,04055
	19	BA (0–31); SG (31–390)	0,1068	0,2680	0,1438
	20	BA (0–12); SG (12–309)	0,1259	0,3163	0,2204
	21	BA (0–120)	0,0440	0,1092	0,03513
Monte Alto – SP	22	BA (0–90)	0,01716	0,04211	0,01870
	23	BA (0–92); SG (92–105)	0,1380	0,3471	0,2891
	24	BA (0–72); SG (72–130)	0,02290	0,05640	0,02187
	25	BA (0–143); SG (143–1188); BO (1188–1296); PI (1296–1345); PD (1345–1352)	0,07816	0,1952	0,2209
	26	BA (0–93); SG (93–1,180); PI (1180–1421)	0,1260	0,3166	0,07554
Mirassol – SP	27	BA (0–170)	0,08230	0,2056	0,07391
Termas de Ibirá – SP	28	BA + SG	0,1593	0,4009	0,3221
	29	BA + SG	0,08397	0,2097	0,06809
	30	BA + SG	0,04461	0,1107	0,0356
	31	BA + SG	0,060	0,1491	0,03581
	32	BA + SG	0,1091	0,2716	0,02326
	33	BA (0–136); SG (136–140)	0,09611	0,2407	0,1129
Monte Alto – SP	34	BA (0–74); SG (74–90); BA (90–117); SG (117–145)	0,04934	0,1226	0,03958
	35	BA (0–55); SG (55–464); BO (464–581)	0,04083	0,1012	0,03271

Taquaritinga – SP	36	BA (0–75)	0,07401	0,1848	0,06883
	37	BA (0–92)	0,007506	0,01824	0,01549
Santa Ernestina – SP	38	BA (0–102); SG (102–408); BO (408–655); SG (655–658)	0,08382	0,2095	0,08576
	39	BA (0–75); SG (75–117)	< Ld	< Ld	< Ld
	40	BA (0–72); SG (72–108)	0,06804	0,1696	0,05723
	41	BA (0–19); SG (19–176); BO (176–200)	0,1450	0,3650	0,3384
Jaboticabal – SP	42	BA (0–14); SG (14–164); BO (164–216); SG (216–234)	0,0550	0,1368	0,04494
	43	BA (0–72); SG (72–120)	0,09784	0,2451	0,1174
	44	BA (0–40); SG (40–206)	0,01414	0,03462	0,01797
Sertãozinho – SP	45	M (0–6); SG (6–136); BO (136–186); PI (186–353)	0,1024	0,2567	0,1302
Paraguaçu Paulista – SP	46	BA (0–90)	0,1246	0,3131	0,2143
	47	BA (0–72)	0,1261	0,3168	0,2214
Santa Cruz do Rio Pardo – SP	48	BA (0–64); SG (64–974); BO (974–1250); PD (1250–2050); TU (2050–3554); PA (3554– 3663)	0,02440	0,06013	0,02262
	49	SG (0–196); BO (196–198)	0,02504	0,06174	0,02295
	50	SG (0–102)	0,05648	0,1405	0,04645
	51	M (0–6); SG (6–100)	0,1424	0,3570	0,1029
	52	SG (0–114); BO (114–124)	0,1231	0,3092	0,2070
Bernardino de Campos – SP	53	SG (0–102)	0,03986	0,09840	0,01713
	54	M (0–21); SG (21–327); BO (327–402); PI (402–509)	0,0203	0,04995	0,02064
Águas de Santa Bárbara – SP	55	SG (0–110)	< Ld	< Ld	< Ld
	56	SG+BP (0–100)	0,05432	0,1351	0,04426
Avaré – SP	57	SG (0–109); BO (109–128); SG (128–172); BO (172–240); PI (240–293); SG (293–299)	0,07057	0,1761	0,06372
	58	BA (0–27); SG (27–101)	0,1051	0,2632	0,09830
	59	BA + SG (0–92)	0,008273	0,02011	0,01392
	60	M (0–10); BP (10–100)	0,01883	0,04626	0,01997
	61	M (0–8); BA (8–12); SG (12–35); BP (35–150)	0,09462	0,2369	0,1092
	62	SG (0–204); BP (204–426); PD (426–430)	0,04958	0,1224	0,01530
Sarutaiá – SP	63	M (0–4); SG (4–26); BO (26–145); DI (145–152)	0,1175	0,2952	0,1828
São Pedro – SP	64	BP (0–150)	< Ld	< Ld	< Ld
São Carlos – SP	65	M (0–5); SG (5–90); BO (90–130)	0,0815	0,2038	0,08154
Águas da Prata – SP	66	PCAM	0,1141	0,2860	0,1267
	67	PCAM	0,07384	0,1843	0,06858
Poços de Caldas – MG	68	PCAM	0,1380	0,3472	0,2894
	69	PCAM	0,09273	0,2321	0,1047
	70	PCAM	0,1654	0,4169	0,5347
	71	PCAM	0,08585	0,2147	0,08976
Pocinhos do Rio Verde – MG	72	PCAM	0,08263	0,2061	0,05215
	73	PCAM	0,009020	0,02197	0,01602
	74	PCAM	0,04707	0,1169	0,03762
Serra Negra – SP	75	GAP	0,03547	0,08781	0,0290
	76	GAP	0,08075	0,2018	0,08007
	77	GAP	0,07906	0,1975	0,07709

	78	GAP	0,06693	0,1669	0,05872
	79	GAP	0,05628	0,140	0,04625
	80	GAP	0,1119	0,2808	0,1611
	81	GAP	0,02993	0,07395	0,02561
Lindóia – SP	82	GAP	0,09161	0,2293	0,1021
	83	GAP	0,08686	0,2172	0,09181
Águas de Lindóia – SP	84	GAP	0,1192	0,2994	0,1899
	85	GAP	0,03289	0,08135	0,02737
	86	GAP	0,1837	0,4637	0,8065
São Lourenço – MG	87	PBRAM	0,09882	0,2475	0,120
	87	PBRAM	0,0360	0,08913	0,02934
	88	PBRAM	0,02945	0,07275	0,02534
	89	PBRAM	0,08918	0,2231	0,09673
	90	PBRAM	0,08694	0,2174	0,09198
	91	PBRAM	0,08991	0,2250	0,09832
	92	PBRAM	0,04860	0,1207	0,03893
Caxambu – MG	93	PBRAM	0,04112	0,1017	0,02190
	94	PBRAM	0,2730	0,6866	0,1398
	95	PBRAM	0,1763	0,4426	0,1240
	96	PBRAM	0,07959	0,1984	0,04638
	97	PBRAM	0,1761	0,4431	0,2736
	98	PBRAM	0,1079	0,2697	0,05389
	99	PBRAM	0,05411	0,1343	0,03197
Cambuquira – MG	100	PBRAM	0,08471	0,2116	0,07124
	101	PBRAM	0,09278	0,2322	0,1048
	102	PBRAM	0,1995	0,5031	0,5584
	103	PBRAM	0,09479	0,2373	0,1096
	104	PBRAM	0,06272	0,1561	0,04178
Lambari – MG	105	PBRAM	0,02879	0,07101	0,02033
	106	PBRAM	0,06266	0,1560	0,04387
	107	PBRAM	0,2328	0,5869	0,4044
	108	PBRAM	0,1441	0,3610	0,08018

O coeficiente de correlação de Pearson (r), utilizado para comparar as metodologias M1, M2 e M3 (M1 versus M2; M2 versus M3; M1 versus M3) aplicadas a cada isótopo de rádio, encontra-se no **Anexo B**. Esse coeficiente avalia a força e a direção da relação linear entre dois conjuntos de dados, variando entre -1 e +1. Valores próximos de +1 indicam forte correlação positiva, enquanto valores próximos de 0 sugerem fraca ou nenhuma correlação. A análise do coeficiente de Pearson é estatisticamente importante para verificar a concordância entre diferentes metodologias analíticas empregadas

M1 descreve a técnica que utiliza a eficiência de detecção para a obtenção de uma curva de calibração em energia, adotando o ^{228}Ac , descendente direto do ^{228}Ra , com a utilização de cinco padrões de areia de monazita contendo diferentes concentrações de tório para a construção da curva. O isótopo ^{228}Ac é um emissor beta e possui diversas energias de

decaimento gama. A faixa de energia utilizada abrange os isótopos naturais de rádio entre 99 keV e 409 keV. Através da equação da curva $y = -0,348\ln(x) - 0,2763$, foram determinadas as equações de atividade para os isótopos de rádio, e as leituras obtidas das amostras foram aplicadas. A técnica possibilita a determinação da eficiência para os isótopos membros das séries dentro dessa faixa de energia, porém, considera o padrão de urânio como 100% de ^{238}U . Logo, os resultados para ^{226}Ra e ^{223}Ra podem não ser precisos.

A metodologia M2 utiliza a proporção isotópica do urânio natural (0,711% de ^{235}U e 99,284% de ^{238}U) para construir curvas de calibração em termos de atividade, aplicáveis à análise de amostras de água. Os cálculos envolvem mol, atividade específica e a constante de decaimento dos isótopos. A técnica pode ser aplicada em qualquer membro das séries de decaimento de urânio, pois, com o decaimento dos isótopos-pai, formam-se os isótopos-filho na mesma proporção dos urânios. Assim, pode ser uma ferramenta importante em estudos ambientais, como por exemplo no uso de ^{210}Pb e ^{227}Th como traçadores ambientais e na determinação de outros isótopos em água potável, como ^{210}Po , com a devida proporção isotópica.

A técnica M3 combina os métodos M1 e M2 e visa eliminar o efeito matriz, calibrando o sistema diretamente na matriz da amostra, resultando em maior confiabilidade na quantificação de ^{226}Ra em amostras ambientais. Através da diluição de dois padrões de ^{226}Ra com diferentes concentrações de atividade, foi obtida uma curva experimental de atividade versus TLC. A técnica visa calibrar o sistema analítico diretamente na matriz da amostra, evitando interferências causadas pelos componentes dessa matriz, adotando quantidades conhecidas de ^{226}Ra diretamente na amostra. Todas as amostras são diluídas em 1 litro, assegurando que as concentrações do isótopo adicionado sejam conhecidas com precisão, e os resultados obtidos são utilizados para criar um gráfico de calibração. Esse método pode ser empregado em análises de água e ambientais.

A partir da curva experimental do ^{226}Ra , foram geradas três curvas teóricas, utilizando a eficiência de detecção e diferentes energias gama do ^{228}Ac (M1), com a equação $y = -0,348\ln(x) - 0,2763$. As respectivas energias gama dos isótopos de rádio foram usadas para calcular a eficiência do detector e as atividades foram determinadas a partir dos valores da curva experimental do ^{226}Ra . Dessa forma, obtiveram-se 4 equações de atividade, que foram empregadas em amostras de água. A M2 é acrescentada nas análises, adotando a proporção dos urânios nos resultados.

A metodologia se fundamenta no princípio de geração de radionuclídeos nas séries de decaimento do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U . O radionuclídeo pai ao decair forma um radionuclídeo-filho que se acumulam nos compartimentos ambientais, desta forma, possibilita sua medida de atividade por gamaespectrometria.

A tabela 36 apresenta as leituras realizadas utilizando o padrão conhecido, empregando as metodologias M1, M2 e M3

Tabela 36: Determinação da precisão das metodologias M1, M2 e M3

M1								
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	Dif.
9610	147	0,01529	0,009838	0,005458	0,2875	1	1,9377	92,5184
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	Dif.
9999,32	153	0,01530	0,009838	0,005463	0,2872	1	1,9387	92,5143
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	média
9804,66	150	0,015295	0,009838	0,0054605	0,28735	1	1,9382	92,5163
M2								
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	Dif.
9610	147	0,01529	0,009838	0,005458	1,1333	1	13,5926	47,5186
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	Dif.
9999,32	153	0,01530	0,009838	0,005463	1,1336	1	13,6040	47,4747
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	média
9804,66	150	0,015295	0,009838	0,0054605	1,13345	1	13,5983	47,4966
M3								
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	Dif.
9610	147	0,01529	0,009838	0,005458	1,4000	1	25,1213	3,0064
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	Dif.
9999,32	153	0,01530	0,009838	0,005463	1,4023	1	25,2543	2,4928
Live	Gross area	Contagem (cps)	BG	cps-BG	Atividade bruta (As)	Volume do padrão (L)	A (As/V)	média
9804,66	150	0,015295	0,009838	0,0054605	1,40115	1	25,1878	2,7496

Fonte: Dados da pesquisa.

Por meio do experimento utilizando o padrão conhecido de ^{226}Ra (diluição de 3,5 mL em 1 L), com atividade de 25,9 Bq/L, para verificar a precisão das metodologias, foi demonstrado que a menor diferença entre o valor medido e o padrão ocorre na metodologia M3. O tempo médio das leituras pode ser considerado na avaliação dos resultados obtidos. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a metodologia M3 proporciona maior precisão analítica.

A atenuação dos materiais (recipiente dos padrões, Marinelli e caixinha de suporte) pode ser considerada semelhante, pois são feitos de plástico e pouco interferem nos resultados. A atenuação pode ser maior quando se considera o tamanho dos recipientes (Marinelli e suporte), mas para isso foi proposta a distribuição do volume de água no recipiente de tal forma que a geometria da amostra seja igual em todos os lados. (Fig. 29)

Em determinadas amostras, foram observadas concentrações que excedem os limites estabelecidos por normas nacionais e/ou internacionais, com ^{226}Ra acima de 1 Bq/L e ^{228}Ra acima de 0,1 Bq/L. Além disso, as 49 amostras somadas ($^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$) ultrapassaram o valor de referência de 0,185 Bq/L em praticamente todos os sistemas aquíferos analisados.

Nas amostras: 67 (Águas da Prata – SP), 68 (Poços de Caldas – MG), 70 (Poços de Caldas – MG), 80 (Serra Negra – SP), 86 (Águas de Lindóia – SP), 95 (Caxambu – MG), os valores de concentração em atividade estão acima de 1 Bq/L. São municípios em cujas fontes hidrogeológicas naturais foram detectados níveis de radioatividade superiores a 1 Bq/L, associados a fatores litológicos, as características geológicas dos aquíferos, propriedades físico-químicas e condições hidrológicas, processos geoquímicos, processos de oxirredução, trocas iônicas e adsorção, pH, mecanismos de transporte água-solo que colaboram com a inserção dos isótopos em águas.

A aplicação do método desenvolvido confirmou os resultados obtidos por Bonotto (2015) em amostras de água provenientes tanto de fontes naturais localizadas em estâncias hidrominerais quanto de águas subterrâneas captadas por poços tubulares profundos.

Nas amostras analisadas neste estudo, era esperado que as fontes provenientes de sistemas aquíferos fraturados, associadas a ortognaisses, migmatitos, sequências metassedimentares, pegmatitos e rochas alcalinas, apresentassem valores de atividade mensuráveis. De fato, as atividades de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram confirmadas em fontes localizadas nos municípios de São Lourenço, Caxambu, Cambuquira, Lambari, Serra Negra, Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Águas da Prata.

Para o ^{228}Ra , o limite de 0,1 Bq/L foi excedido em 41 amostras, o que abrange aproximadamente todas as litologias. Para o ^{224}Ra e o ^{223}Ra , os resultados apresentaram valores esperados. O ^{224}Ra possui uma meia-vida curta ($\sim 3,7$ dias) e é continuamente repostado através do equilíbrio secular. Ele faz parte da série de decaimento do ^{232}Th , e seu antecessor, o ^{228}Ra , tem uma meia-vida mais longa (~ 2100 dias), com maior concentração de atividade nos compartimentos ambientais. Por outro lado, o ^{223}Ra provém do ^{235}U , cuja proporção isotópica é de 0,711%, e sua meia-vida é curta ($\sim 11,43$ dias).

O isótopo de rádio (^{224}Ra) está presente em todas as amostras. O isótopo se combina com outros três, formando um grande pico, embora sua contribuição seja pequena (0,03%). O ^{224}Ra é descendente direto do ^{228}Ac , que possui dezesseis energias de decaimento gama, o que aumenta a probabilidade de formação do isótopo. Por outro lado, o ^{223}Ra apresenta uma contribuição menor, devido à sua proporção natural, o que se torna mais evidente na técnica M3.

É evidente que a presença de rádio nas águas subterrâneas é significativa. Muitas dessas águas são utilizadas para consumo humano e lazer, como é o caso das águas de balneários. A legislação brasileira alterou alguns decretos referentes às exigências das informações nas embalagens, e talvez seja necessário, no futuro, incluir dados mais precisos sobre a presença de radionuclídeos. Algumas das águas analisadas são comercializadas e, entre elas, algumas apresentam níveis de atividade que ultrapassam os limites de referência permitidos. Embora muitas embalagens indiquem a presença de "radioatividade na fonte", essa informação deveria ser revisada, pois, após o envase, as amostras ainda contêm elementos das séries de decaimento do urânio e tório.

Na natureza, ocorrem alterações nos processos de interação água-rocha/solo, mesmo em localidades mais restritas, devido à lixiviação diferenciada dos radionuclídeos membros das séries de decaimento. O rádio apresenta uma predisposição geoquímica característica dos metais alcalino-terrosos, sofrendo coprecipitação e adsorção superficial. Esse elemento tem alta afinidade por argilas, óxidos hidratados, sedimentos e partículas sólidas, o que dificulta a penetração de outros cátions bivalentes nas partículas, tornando considerável sua dispersão nos ambientes. Esse comportamento dificulta a estimativa da atividade dos isótopos de rádio, especialmente aqueles com meia-vida baixa.

A metodologia implementada, M3, aprimorou os estudos iniciados pelo grupo de pesquisa, sendo facilmente reproduzível ou aplicável a outros elementos da série de decaimento,

com exceção do radônio, devido ao seu estado gasoso, que exige uma técnica diferente para a medição de atividade.

Nas amostras analisadas, os principais parâmetros físico-químicos obtidos foram: temperatura = 20-70 °C; condutividade elétrica = 13-3370 µS/cm; pH = 4,2-9,9; potencial redox = -150 a +545 mV; sólidos totais dissolvidos = 30-1448 mg/L. Esses valores são frequentemente encontrados em estudos similares na literatura (BONOTTO, 2006; 2012; 2015).

O rádio é um elemento extremamente tóxico, com ação acumulativa na cadeia trófica. Nos seres humanos, o rádio se acumula nos ossos e pode ser responsável pelo surgimento de doenças, incluindo câncer, ao longo do tempo de ingestão pela água ou alimentos. Além disso, o rádio é precursor do radônio, que também representa um risco, especialmente quando inalado. Embora esses riscos possam parecer alarmantes, eles refletem a realidade científica e reforçam a importância do monitoramento e controle para a proteção da saúde pública.

Os isótopos de rádio mais frequentemente monitorados nas águas para avaliação de qualidade radiológica são o ^{226}Ra (emissor alfa) e o ^{228}Ra (emissor beta), devido à sua meia-vida mais longa. Esses valores são monitorados regularmente e atualizados.

As técnicas empregadas neste trabalho, fundamentadas na espectrometria de raios gama com detector HPGe, apresentam desempenho analítico aprimorado, caracterizado por maior rapidez e redução de custos, ao dispensar a utilização de reagentes químicos adicionais. Um dos benefícios adicionais da espectrometria gama de alta resolução é a possibilidade de medir simultaneamente os isótopos ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra . Poucas pesquisas hidrogeoquímicas envolvem ^{224}Ra e ^{223}Ra devido às dificuldades analíticas intrínsecas. A metodologia detalhada neste trabalho representa um avanço relevante, possibilitando levantamentos inovadores e promissores desses radionuclídeos em recursos hídricos, o que pode contribuir para futuras pesquisas. A espectrometria gama de alta resolução é uma ferramenta essencial, amplamente utilizada em amostras ambientais, além de contribuir significativamente para os estudos sobre o núcleo atômico.

9. CONCLUSÕES

Este trabalho descreve uma metodologia radiométrica avançada para a medição simultânea dos quatro isótopos naturais de rádio ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra e ^{228}Ra em amostras de água. Esses isótopos possuem meias-vidas muito diferentes, pertencentes às séries de decaimento radioativo do ^{238}U (^{226}Ra), ^{235}U (^{223}Ra) e ^{232}Th (^{228}Ra e ^{224}Ra).

As radiações gama relacionadas aos decaimentos alfa e beta dos isótopos foram determinadas usando um detector HPGe coaxial P-type de alta resolução abrangendo o intervalo de energia de aproximadamente 180–350 keV, correspondente a energia dos isótopos de rádio. Depois da calibração do sistema espectrométrico em energia, cinco padrões de areia de monazita com diferentes concentrações de tório, provenientes do New Brunswick Laboratory (Departamento de Energia dos EUA), permitiram determinar a eficiência do detector em função da energia, com base em emissões gama de ^{228}Ac . Foram feitos os cálculos da proporção isotópica dos ^{238}U (99,284%) e ^{235}U (0,711%), de acordo com a disposição natural dos núclídeos contidos nos padrões utilizados, envolvendo atividade específica e mol e os valores obtidos foram aplicados as amostras. Utilizando padrões de ^{226}Ra foi obtida uma curva experimental confiável e curvas teóricas também confiáveis, para minimizar o efeito matriz nas análises das amostras. As curvas obtidas foram minuciosamente trabalhadas: eficiência versus energia, atividade versus taxa de contagem líquida (TLC) para obter resultados analíticos mais precisos.

Essas curvas viabilizaram calcular a eficiência das emissões gama associadas a cada isótopo natural de rádio, um parâmetro fundamental para determinar a concentração de atividade nas amostras de água. O método foi executado com sucesso na análise de 109 amostras de água subterrânea provenientes de diferentes sistemas aquíferos em 34 municípios dos estados brasileiros de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. Os isótopos ^{226}Ra (emissor alfa) e ^{228}Ra (emissor beta) são habitualmente monitorados para avaliar a qualidade radiológica das águas por causa de suas meias-vidas mais longas.

Os valores máximos recomendados para ingestão em água potável, segundo as legislações brasileiras e da Organização Mundial da Saúde (OMS), são de 1 Bq/L para ^{226}Ra e 0,1 Bq/L para ^{228}Ra . Os resultados evidenciaram que seis amostras excederam o limite máximo permitido para ^{226}Ra , enquanto 41 amostras ultrapassaram o valor de referência para ^{228}Ra estabelecido pela OMS, abrangendo praticamente todas as litologias estudadas e confirmando dados reportados em investigações anteriores. Desta forma, o método descrito é eficaz para

fornecer leituras de ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra e ^{228}Ra em amostras de água com composições muito diversas, mostrando-se muito menos prolongado e mais econômico do que outras técnicas.

Os isótopos de rádio estão presentes em todos os compartimentos ambientais, com maior concentração em sistemas aquíferos, devido à interação água-rocha e aos processos geoquímicos que liberam esses isótopos para os ambientes. O rádio é absorvido pelo ser humano principalmente através da ingestão de águas e alimentos. Nos alimentos, o isótopo pode se acumular ao longo dos níveis tróficos e, no corpo humano, pode gerar diversos problemas à saúde. O radônio, produto de decaimento do rádio, ao se acumular, decai e gera os outros elementos das séries, os quais também podem estar presentes nas águas ingeridas. Quando livre, o radônio é perigoso, especialmente ao ser inalado.

REFERÊNCIAS

ABINAM – Associação Brasileira da Indústria de Águas Minerais. **Dados sobre a produção de água mineral no Brasil**. Disponível em: <https://www.abinam.org.br>. Acessado em: 1 fev. 2025.

ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras. **Tecnologia Mineral**. 1994. p. 2.

ADAMS, J. A. S.; GASPARINI, P. **Gamma-ray spectrometry of rocks**. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1970. p. 279.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. **Base cartográfica: hidrografia**. Brasília: ANA, 2013. Disponível em: <https://metadados.snirh.gov.br>. Acessado em: 29 mai. 2025.

ANM – Agência Nacional de Mineração. **Informações sobre concessões de lavra de água mineral**. Disponível em: <https://www.gov.br/anm>. 2024. Acessado em: 1 fev. 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – ANM. Resolução nº 193, de 27 de dezembro de 2024. Consolida as especificações técnicas para o aproveitamento de águas minerais e potáveis de mesa e revoga normativos anteriores. **Diário Oficial da União**, Brasília, Seção 1, p. [...] (edição de 30 dez. 2024).

AQUINO, K. A. S.; AQUINO, F. S. **Radioatividade e Meio Ambiente: os Átomos Instáveis da Natureza**. Coleção Química no Cotidiano, v 8. 2012.

BARBOSA, O. Évolution du Géosynclinal Espinhaço. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 19., 1952, Argélia. Section XII. [S.l.: s.n.], 1954. p. 2-37.

BAYES, J.C., GOMEZ, E., GARCIAS, F., CASAS, M., CERDA, V. Radium determination in mineral waters, **Appl. Radiat. Isot.** v. 47 9/10, p. 849-853, 1996.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39–46.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. **Resolução ANM nº 157, de 3 de maio de 2024**. Dispõe sobre a rotulagem de águas minerais e potáveis de mesa envasadas. **Diário Oficial da**

União: seção 1, Brasília, DF, 7 maio 2024. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=458684>. Acessado em: 8 fev. 2025.

BEATO, D. A.; OLIVEIRA, F. A.; VIANA, H. S. **Projeto Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: CPRM, 1999.

BEERS Y. **Introduction to the theory of error, 3rd edn**. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts. 1962

BENES, P. **Migration of radium in terrestrial hydrospherein The Behavior of Radiumthe Waterways and Aquifers**, IAEA TECDOC 301, p. 117-173, Vienna, 1984.

BENES, P.; STREJC, P.; LUKAVEC, Z. Interaction of radium with fresh-water sediments and their mineral components. **1 – Ferric hydroxide and quartz. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 82, p. 275–285, 1984.

BENES, P. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. Kaolinite and montmorillonite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 89, p. 339–351, 1985.

BETEJTIN, A. **Curso de Mineralogia**. Moscou: Editorial Mir, 1970.

BIRKS, J. B. **The Theory and Practice of Scintillation Counting**: London, Pergamon Press. p. 662, 1964.

BONOTTO, D. M. **Aplicações hidrogeoquímicas dos isótopos naturais das séries do U (4n+2) e Th (4n) no Morro de Ferro, Poços de Caldas (MG)**. 1986. Tese Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 1986. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/000738205>. Acessado em 23 jan. 25

BONOTTO, D.M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo: Editora UNESP, p. 101, 2004.

BONOTTO, D. M. Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 329, p. 353–386, 2006.

BONOTTO, D.M.; SILVEIRA, E.G. **Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais**. São Paulo: Fundação Editora da UNESP, p. 154, 2006.

BONOTTO, D. M.; BUENO, T.O.; TESSARI, B.W.; SILVA. A. The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements. **Radiation Measurements**, p. 92-101, 2009.

BONOTTO, D. M. A comparative study of aquifer systems occurring at the Parana' sedimentary basin, Brazil: major hydrochemical trends. **Environmental Earth Sciences**. v. 67, p. 2285–2300, 2012.

BONOTTO, D. M. ^{222}Rn , ^{220}Rn and other dissolved gases in mineral waters of southeast Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**. Volume 132, p. 21–30, 2014.

BONOTTO, D. M. ^{226}Ra e ^{228}Ra in mineral waters of southeast Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 839 – 853, 2015.

BONOTTO, D. M. Hydrogeochemical study of spas groundwaters from southeast Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, [S.l.], v. 169, p. 60–72, 2016.

BRADY, J. E.; RUSSEL, J. W.; HOLUM, J. R. **Química: A matéria e suas transformações**. 3. ed. v. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

BROOKINS, D.G. Geochemical aspects of radioactive waste disposal. Berlin. **Springer Verlag**, p. 27-37. 1984.

CAMPOS NETO, M. DA C. **A porção ocidental da faixa Alto do Rio Grande: ensaio de evolução tectônica**. 1991. 1991. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44134/tde-14102014-091400/pt-br.php>.

Acessado em 30 jan. 25.

CAMPOS NETO, M. DA C. et al. A porção ocidental da faixa Alto do Rio Grande SP/MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, XXXVI. 1990, Natal. **Anais...**Natal: SBG, p. 2615-2630, 1990.

CASAGRANDE, M. F. S. **Metodologia alternativa para caracterização da atividade alfa e beta total nas águas e sua aplicação em diferentes sistemas aquíferos**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Geologia) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/> Acessado em: 22 jan. 2025.

CASAGRANDE, M. F. S., BONOTTO, D. M. The use of γ -rays analysis by HPGe detector to assess the gross alpha and beta activities in Waters. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 137, p. 1-11, 2018.

CHU, S. Y. F.; EKSTRÖM, L. P.; FIRESTONE, R. B. **The Lund/LBNL Nuclear Data Search**. 1999. Disponível em: <http://nucleardata.nuclear.lu.se>. Acessado em: 22 jan. 2025.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica**. CNEN NN 3.01, Rio de Janeiro, 2014.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Posição Regulatória 3.01/012: Critérios de Potabilidade de Água para Fins de Proteção Radiológica**. 2020. Disponível em: https://www.gov.br/cnen/pt-br/aceso-rapido/normas/grupo-3/grupo3-pr301_12.pdf Acessado em: 12 fev. 25.

Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). (2024). **Norma CNEN NN 3.01: Requisitos básicos de proteção e segurança para fontes de radiação ionizante**. Disponível em: <https://www.gov.br/cnen/pt-br/aceso-rapido/normas/grupo-3/NormaCNENNN3.01.pdf>. Acessado em: 12 fev. 25.

CRUZ, J. V.; FRANÇA, Z. Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 151, p. 382–398, 2006.

CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. **Application to Radiochemistry**. *Analytical Chemistry*, v. 40, n. 3, p. 586–593, 1968.

DEL REY, A. C. **Estudo hidrogeotérmico da região de Águas de Lindóia, Amparo e Socorro – nordeste do Estado de São Paulo**. 1989. Dissertação (Mestrado em geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989. Disponível em: <https://www.iag.usp.br/pos-graduacao/geofisica/publicacoes/teses-e-dissertacoes/estudo-hidrogenetico-da-regiao-de-aguas-de>. Acessado em 30 jan. 25.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (DAEE). **Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. São Paulo: DAEE; IPT; IG; CPRM, 2005. v. 3. Escala 1:1.000.000.

DESIDERI, D.; ROSELLI, S.; FEDUZI, L.; MELI, M.A. Radiological characterization of drinking Waters in Central Italy. *Microchemical Journal*, v. 87, p. 13-19, 2007.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Perfil analítico do tório e terras raras**. Boletim n. 28. Rio de Janeiro, 1973, 72p.

DICKSON, B. L. Radium in groundwater. In: **The environmental behavior of radium**. TECDOC. 310. Vienna: IAEA, p. 335-372, 1990.

DORANTI-TIRITAN, C. **Evolução geomorfológica e modelagem termocinemática 3D da região do Planalto de Poços de Caldas (SP/MG)**. Tese (Doutorado em Geologia Regional) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/be092359-2048-4837-a1ef-17ac28f64591>. Acessado em 29 jan. 25.

DRCT NUCLEAR. **Equipamentos para proteção e monitoramento**. Disponível em: https://www.drct.com/nuclear/index.php?main_page=index&cPath=7. Acessado em: 4 jun. 2025.

DUARTE, C. R. ; BONOTTO, D. M. A radioatividade das rochas na área do projeto rio Preto (GO). **Geochimica Brasiliensis (Rio de Janeiro)**, Rio de Janeiro, v. 14, n.2, p. 191-207, 2000.

DUARTE, C. R. **Radioelementos naturais na área do Projeto Rio Preto (GO)**. 2002. Tese Doutorado em Geociências - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2002. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/>. Acessado em: 25 jan. 25.

EISENBERG, J. M.; GREINER, W. **Nuclear Models**. Volume 1: Nuclear Theory. Amsterdam-London: North Holland Publishing Company, 1970.

EISENMANN, G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. **J. Biophys**, v. 2, p. 259,1962.

ELLERT, R. **Contribuição à geologia do Maciço Alcalino de Poços de Caldas**. São Paulo: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, 1959. Boletim n. 237, p. 5-63, 1959.

EVANS, R. D.; KIP, A. F.; MOBERG, E. G. The radium and radon content of Pacific Ocean waters, life and sediments. **Am. J. Sci.**, v. 36, p. 241-259, 1938.

FRONDEL, C. Mineralogy of thorium. U.S. Geol. **Surv. Profess. Papers**, p.300- 567, 1956.

GABELMAN, J.W. **Migration of uranium and thorium – exploration significance**. Tulsa, Oklahoma: American Association of Petroleum. Geology, 1977, p. 168

GARCIA-ORELLANA, J.; RODELLAS, V.; TAMBORSKI, J.; DIEGO-FELIU, M.; VAN BEEK, P.; WEINSTEIN, Y.; CHARETTE, M.; ALORDA-KLEINGLASS, A.; MICHAEL, H. A.; STIEGLITZ, T.; SCHOLTEN, J. Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers: Review and recommendations. **Earth-Science Reviews**, v. 220, 2021.

GODOY, J. M.; GODOY, M. L. Natural radioactivity in Brazilian groundwater. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 85, p. 71-83, 2006.

GASCOYONE, M. **Uranium-series disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences**. Oxford: Clarendon Press, cap.2, p.34-62, 1992.

GOLDBERG, E. D.; KOIDE, M. Rates of sediment accumulation in the Indian Ocean. In: YOSHIOKA, H.; AHRONS, L. J.; RUNCORN, S. K. (Eds.). **Earth sciences and meteoritics**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1963. p. 90-102.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemistry**. Oxford: Clarendon Press, 1954. 730 p.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Elementary Particles**. New York: Wiley, 2008.

HASUI, Y. Sistema Orogênico Mantiqueira. In: HASUI, Y.; CARNEIRO, C. D. R.; ALMEIDA, F. F. M.; BARTORELLI, A. (orgs.). **Geologia do Brasil**. São Paulo: Editora Beca, 2012. p. 331-371.

HASUI, Y.; OLIVEIRA, M. A. F. Província Mantiqueira – setor central. In: ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y. (coords.). **O Pré-Cambriano do Brasil**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1984. p. 308-344.

IAEA (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY). **International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources**. Vienna: IAEA, Safety Series, 1998. Disponível em: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1578_web-57265295.pdf Acessado em: 26 jan. 25.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Occupational radiation protection**. Safety Guide RS-G-1.2. Vienna: IAEA, 1999.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The environmental behaviour of radium**. Vienna: IAEA, 1990. (Technical Report Series, n. 310), v. 1.

IAEA – INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Safety standards for protecting people and the environment: radiation protection and safety of radiation sources**. IAEA Safety Standards Series No. GSR Part 3, Vienna: IAEA, 2011.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards**. GSR Part 3, Vienna, 2014.

ICRP – INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Individual monitoring for intakes of radionuclides by workers. ICRP Publication 54. **Annals of the ICRP**, v. 19, n. 1–3, p. 1–101, 1989.

ICRP – INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Human alimentary tract model for radiological protection. ICRP Publication 100. **Annals of the ICRP**, v. 36, n. 2, p. 1–170, 2006.

ICRP – INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. The 2007 recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. **Annals of the ICRP**, v. 37, n. 2–4, p. 1–332, 2007. DOI: 10.1016/j.icrp.2007.10.003.

ICRP – INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Nuclear decay data for dosimetric calculations. ICRP Publication 107. **Annals of the ICRP**, v. 38, n. 3, p. 1–248, 2008.

ICRP – INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Compendium of dose coefficients based on ICRP Publication 60. ICRP Publication 119. **Annals of the ICRP**, v. 41, n. 1, p. 1–320, 2012.

ICRP. **Dose Coefficients for Intakes of Radionuclides by Members of the Public**. ICRP Publication 141, 2023.

INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA – IRD. **Radioproteção em radiodiagnóstico médico e odontológico**. Rio de Janeiro: CNEN, 2002. 72 p. (Coleção Segurança)

INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA (IRD). **Radioatividade em Água Potável: Ocorrência, Regulamentação e Aspectos de Proteção Radiológica**. CNEN, 2011.

Disponível em: <https://www.gov.br/ird/pt-br/central-de-conteudo/publicacoes/RadioatividadeemAguaPotavel.pdf>. Acessado em: 12 fev. 25.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO.
Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Monografias, IPT, 1981.

IYENGAR, M. A. R. The natural distribution of radium. In: **The enviromental behaviour of radium**, TECDOC 310. Vienna: IAEA, v. 1, p. 59-128, 1990.

JIA, Guogang; JIA, Jing. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 106, p. 98-119, 2012.

SANTOS JÚNIOR, José Araújo dos; AMARAL, R. S.; SILVA, C. M.; MENEZES, R. S. C.; BEZERRA, J. D. **Estudo comparativo entre os detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo.** Scientia Plena, v. 5, n. 4, p. 1-16, 2009.

KAPLAN, I. **Física Nuclear.** 2. ed. Tradução de Goldemberg, J. e Goldemberg, C. Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company; Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1983. p. 633.

KITTO, M. E.; PAREKH, P. P.; TORRES, M. A.; SCHNEIDER, D. Radionuclide and chemical concentrations in mineral waters at Saratoga Springs, **New York.** **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 80, p. 327–339, 2005.

KOIDE, M.; BRULAND, K.; GOLDBERG, E. D. ^{226}Ra chronology of coastal marine sediment. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 31, p. 31-36 1976.

KNOL, G. F. **Radiation Detection and Measurement.** 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.

KRANE, K. S. **Introductory Nuclear Physics.** New York: Wiley, 1988.

KRAUSKOPF, K. B. **Introdução à Geoquímica.** São Paulo: Polígono, 1972, v. 2.

KREIPL, M. S.; FRIEDLAND, W.; PARETZKE, H. G. Time- and space-resolved Monte Carlo study of water radiolysis for photon, electron and ion irradiation. **Radiation and Environmental Biophysics**, v. 48, n. 1, p. 11–20, 2009.

KOZLOWSKA, B.; WALENCIK, A.; DORDA, J.; PRZYLIBSKI, T.A. Uranium, radium and ^{40}K isotopes in bottled mineral waters from Outer Carpathians, Poland. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 1380 – 1386, 2007.

KU, T. L., BROECKER, W. S. The uranium-series methods of age determination. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences.**, v.4, p. 347-379, 1976.

LANGMUR, D.; HERMAN, J. S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. **Geoch. Cosmc. Acta**, v. 44, p. 1753 – 66, 1980.

LANGMUIR, D.; REISE, A. C. The thermodynamic properties of radium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, p. 1593–1601, 1985.

LAURIA, D. C.; VEIGA, L. H. S.; FRANKLIN, M. R. **Radioatividade em Água Potável**, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, RJ-2014.

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

MACHADO, F. B. **Petrologia e caracterização geoquímica das fontes mantélicas da região noroeste da província magmática do Paraná**. Tese de Doutorado. (Geociências e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2009. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/672215ee-b285-4750-95f7-39841b1513d1>. Acessado em: 27 jan. 25.

MAFRA, O. Y. - **Manual Experimental de Técnicas e Medidas Nucleares**. São Paulo, IEA, p. 141, 1970.

MANCINI, L. H.; BONOTTO, D. M. A method for evaluating ^{228}Ra in environmental matrices and its use Poços de Caldas plateau, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**. V. 5, p. 591–600, 2002.

MANCINI, L. H.; BONOTTO, D. M. **Radium in the Hydrosphere of Brazilian Alkaline Areas**. 1. ed. New York: Nova Science Publishers, v. 1. p. 224, 2022.

MAZZILLI, B. P.; MÁDUAR, M. F.; CAMPOS, M. P. **Radioatividade no meio ambiente e avaliação de impacto radiológico ambiental**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, 2013.

MCIENTÍFICA. Radithor. Disponível em: <https://blog.mcientifica.com.br/wp-content/uploads/2014/04/radithor.jpg>. Acesso em: 12 jun. 2025.

MENTE, A. J. Análise das informações sobre recursos hídricos subterrâneos no país. Relatório técnico n. 015. Brasília: Ministério de Minas e Energia (MME), Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM), jun. 2009. Disponível em: https://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448399/P07_RT15_Analise_das_Informaxes_so_bre_Recurso_Hidricos_Subterraneos.pdf/7d943b35-cde1-d984-80ba-cdf12aecff79?version=1.0. Acessado em 29 jan. 25.

MILANI, E. J.; ZALÁN, P. V. **The geology of Paleozoic cratonic basins and Mesozoic interior rifts of Brazil**. In: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION, 1998, Rio de Janeiro. Short course. Coord. CARMINATTI, M. [S.l.: s.n.], 1998.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p 265-287, 2007.

MILLER, James N.; MILLER, Jane C. “**Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**”, 5th Edition, Harlow England, Pearson Prentice Hall, p. 268, 2005.

MOLINARI, J. S.; SNODGRASS, W. J. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **The environmental behaviour of radium**. Vienna: IAEA, 1990. v. 1, cap. 1-2.

MONTANHEIRO, M. N. S.; FILHO V. F. N.; PINTO, F. A. **Introdução à Espectrometria Gama**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura USP-CNEN. 1977.

MORAIS, S. M. (org.). **Integração geológica da folha Campinas SF.23-Y-A, escala 1:250.000 – Estados de São Paulo e Minas Gerais: nota explicativa**. São Paulo: CPRM, 1999. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil – PLGB; Projeto de Integração Geológico-Metalogenética, folha Rio de Janeiro).

MOORE, W. S.; SHAW, T. J. Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven southeastern rivers and estuaries. **Mar. Chem.**, v. 108, p. 236–254, 2008.

NASH, J. T., GRANGER, H. C., ADAMS, S. S. Geology and concepts of genesis of important type of uranium deposits. **Econ. Geol.**, v. 75, p. 63 – 116, 1981.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

OLIVEIRA, J. **Determinação de ^{226}Ra e o ^{228}Ra a em águas minerais da região de Águas da Prata.** 1993. Dissertação Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Universidade de São Paulo, 1993.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Guidelines for Drinking-water Quality.** 4th ed. Geneva: WHO, 2017.

OSTLUND, H. G.; CRAIG, H.; BROECKER, W. S.; SPENCER, D. **GEOSECS Atlantic, Pacific, and Indian Ocean Expeditions: Shore-based Data and Graphics.** International National Science Foundation, Washington, DC, v. 7, p. 200, 1987.

ORTEC (2020) Laboratory Detector Module **LDM-1.** Disponível em: <https://www.youngin.com/application/LDM-1.pdf> Acessado em: 04 jan. 25.

PARKER, J. L. **Passive nondestructive assay of nuclear materials.** Washington, DC: Office of Nuclear Regulatory Research, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1991. (Chapters 4, 5, 6), p. 65-190). Disponível em: <https://www.nrc.gov/docs/ML0914/ML091470585.pdf>. Acessado em: 24 jan. 25.

Particle Data Group (PDG). Review of Particle Physics, 2024. Disponível em: <http://pdg.lbl.gov>. Acesso em: 12 fev. 2025.

PATRICIO, M.L.V. **Espectrometria gama de alta resolução aplicada na análise de radioatividade em águas devido os isótopos naturais de rádio.** 2020. Dissertação Mestrado. (Geociências e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/ae36ce61-2399-4959-88c9-8728ac306bc2>. Acessado em 18 jan. 25.

PATRICIO, M. L. V., BONOTTO, D. M. Natural radium isotopes in waters determined with gamma-ray spectrometry using a HPGe detector. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 327, p. 403-416, 2021.

PEARCE, A. Recommended Nuclear Decay Data. **NPL REPORT IR 6.** National Physical Laboratory Hampton Road, Teddington, UK, 2008. Disponível em: <https://eprintspublications.npl.co.uk/4053/1/IR6.pdf> . Acessado em 21 jan.25.

PENTREATH, R. J. Alpha-emitting nuclides in the marine environment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 223, p. 493-501, 1984.

PERINOTTO, J. A. J.; ETCHEBEHERE, M. L.; SIMOES, L. S. A. ;ZANARDO, A. Diques Clásticos na Formação Corumbataí (P) no Nordeste da Bacia do Paraná, SP: Análise Sistemática e Significações Estratigráficas e Tectônicas . **Geociências**, São Paulo. 2008

PERROTTA, M. M. **A Faixa Alto Rio Grande na região a sul de São Gonçalo do Sapucaí (MG)**. 1991. Dissertação de Mestrado (Geoquímica e Geotectônica) – IG, USP, São Paulo, 1991. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44134/tde-15102015-133943/pt-br.php>. Acessado em: 30 jan. 25.

PERTLIK, F.; ROGER, J. J. N.; ADAMS, J. A. S. Uranium. In: **HandBook of Geochemistry** WEDWPOHL, K. H (ed.), Berlim: Springer Velag, 1974.

PIXABAY. **Radiação nuclear**. 2020. Disponível em: <https://pixabay.com/pt/vectors/radiação-nuclear-radioativo-5410040>. Acessado em: 4 jun. 2025.

DRCT NUCLEAR. Equipamentos para proteção e monitoramento. Disponível em: https://www.drct.com/nuclear/index.php?main_page=index&cPath=7. Acesso em: 4 jun. 2025.

PRICE, W. J. - **Nuclear Radiation Detection**. New York, McGraw Hill. P. 382, 1958.

RAMA MOORE, W. S. Using the radium quartet for evaluating groundwater input na water exchange in the salt marshes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 4645-4652, 1996.

RANKAMA, K. **Isotope Geology**. New York: McGraw-Hill Bool Co., INC. p. 535, 1954.

RODRIGUES, J. L., KASTNER, G. F., FERREIRA A.V., Determinação de curvas de eficiência para detector HPGe em diferentes geometrias de contagem. A.V. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE - INAC, 2011, Belo Horizonte. **ABEN (Associação Brasileira de Energia Nuclear)**: ABEN, 2011. p. 1-11. Disponível em: <https://inis.iaea.org/records/3hq9-v5t36>. Acessado em 22 jan. 25.

ROGERS, J. J. W.; ADAMS, J. A. S. Uranium. In: WEDEPOHL, K. H. (Ed.). **Handbook of geochemistry**. New York: Springer-Verlag, 1969. v. 4, cap. 92.

RUSSO, P. A.; VO, D. T. **Gamma-ray detectors for nondestructive analysis**. [s.d.]. Disponível em: https://cdn.lanl.gov/files/1-gamma-ray-detectors_71732.pdf. Acessado em 27 jan. 25.

SÁ, J. R.; ANJOS, R. M.; CARDOSO, R. P.; MUNIZ, M. C.; CID, A. S.; LACERDA, T. C. Interação da Física das Radiações com o Cotidiano: uma prática multidisciplinar para o Ensino de Física. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 1, 2017.

SCHNEIDER, R. L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre. **Anais do...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, v. 1, p. 41-65, 1974.

SHURYAK, E. The QCD vacuum, hadrons, and the superdense matter. **Physics Reports**, v. 391, n. 2-3, p. 69-188, 2004.

SIMON, S.L.; IBRAHIM, S.A. Biological uptake of radium by terrestrial plants. In **The Environmental Behaviour of Radium**. Technical Report Series n. 310, IAEA, Vienna, v.1, 1990. The environmental behaviour of radium: Revised Edition

SZIKSZAY M.; TEISSEDRE, J. M. “Águas minerais” no Estado de São Paulo: características físico-químicas e classificação. **Boletim IG USP**, São Paulo. V. 12: p. 11-22, 1981.

SZIKSZAY, M.; SAMPA, M. H. O. Variação de radioatividade nas águas de fontes da estância de Águas da Prata. **Boletim do Instituto de Geociências – USP**, São Paulo, v. 13, p. 25-42, 1982.

TAUHATA, L.; SALATI, I.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. R. **Radioproteção e Dosimetria : Fundamentos**. 9ª revisão. Instituto de Radioproteção e Dosimetria Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, IRD/CNEN. 2013. Disponível em: <https://www.gov.br/cnen/pt-br/aceso-rapido/centro-de-informacoes-nucleares/material-didatico-1/radioprotecao-e-dosimetria-fundamentos.pdf>. Acessado em 24 jan. 25.

TAUHATA, L.; SALATI, I.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. R. **Radioproteção e Dosimetria : Fundamentos**. 5ª revisão. Instituto de Radioproteção e Dosimetria Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, IRD/CNEN. 2003. Disponível em: https://www.ufrgs.br/fismed/pps_pdf/Radioprotecao_Dosimetria.pdf. Acessado em 24 jan. 25.

TAYLOR, S. R. Trace element abundances and the chondritic Earth model. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 28, p. 1989-1998, 1964.

THEDESCHI, M. F.; VIEIRA, P. L. N. C. R.; NOMO, T. A. **Projeto Fronteiras de Minas Gerais: folha Caldas/Poços de Caldas, escala 1:100.000**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, p. 78, 2015.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física moderna**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

TROUW, R. A. J.; RIBEIRO, A.; PACIULLO, F. V. P. **Geologia da folha Caxambu**. In: PROJETO SUL DE MINAS, Etapa I. Capítulo 3. Belo Horizonte: COMIG; UFMG; UFRJ; UERJ, 2013. p. 120.

TZORTZIS, M.; TSERTOS, H.; CHRISTOFIDES, S.; CHRISTODOULIDES, G. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic geological rocks. **Radiation Measurements**. v. 37, p. 221 – 229, 2003.

UNITED NATIONS. **Sources and Effects of Ionizing Radiation: Annex – Effects of Ionizing Radiation on Non-Human Biota**. Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR). New York: United Nations, 2008.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources and Effects of Ionizing Radiation: Sources**. Vol. 1. United Nations, New York, 2010.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **National primary drinking water regulations**. Washington, D.C.: USEPA, 2000.

VANDENHOVE, H.; VERREZEN, F.; LANDA, E. R. “Radium”, radionuclides in the environment, (TW. d.), Wiley, **Chichester**, p. 97–10, 2010.

VARGAS, M. J. DE SOTO, F. F. Influence of Ba on the electrodeposition of ^{226}Ra , **J. Radioanal. Nucl. Chem**. v. 198, p. 143-150, 1995.

WALECKA, J. D. **Theoretical Nuclear and Subnuclear Physics**. Singapore: World Scientific, 1995.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION), **Guidelines for Drinking Water Quality: Radiological Aspects**, 4th Ed. Geneva: WHO. v. 1, 2011.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. **Revista Brasileira de Física Médica**. v. 3, p. 57-67, 2009.

YOSHINAGA, S. **Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia, SP.** 1990. Dissertação (Mestrado) – IG, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1990. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-15052014-114714/pt-br.php>.

Acessado em 30 jan. 25.

YOUNG, H. D. **Statistical treatment of experimental data.** New York: McGraw-Hill, 1962.

Anexo A

TCL (cps) das amostras analisadas

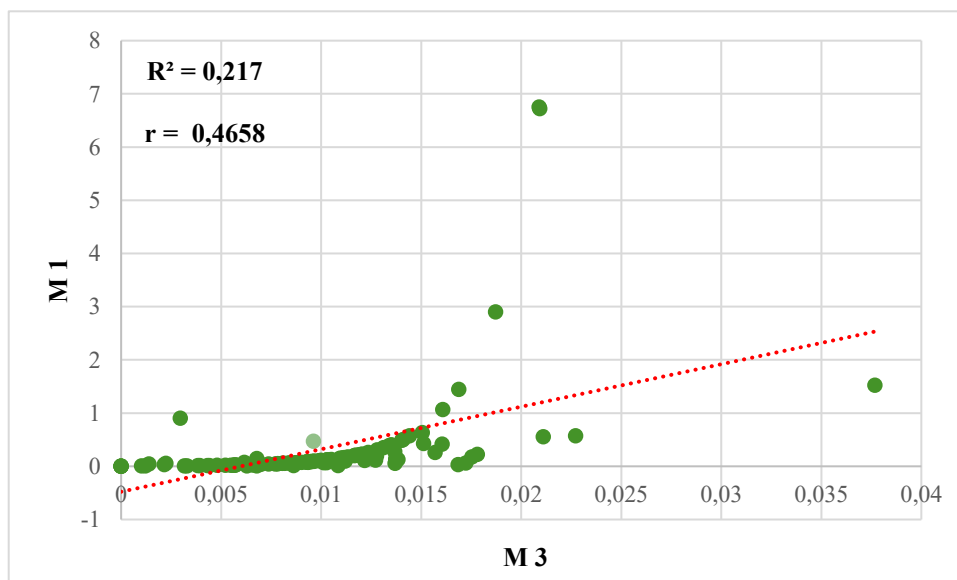
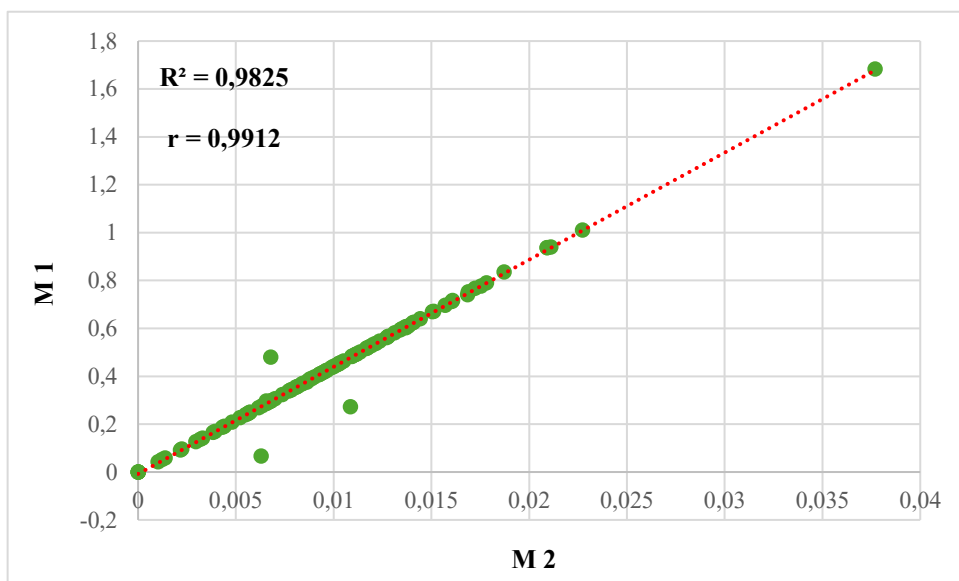
Código	Cidade	TCL 226	TCL 224	TCL 223	TCL228
1	Sidrolândia – MS	0,003093246	0,043410907	0,000911851	0,000283634
2	Amambai – MS	0,002801949	0,036025643	0,000667423	0,001590318
3	Três Lagoas – MS	0,001264127	0,085698815	0,002612559	0,002484563
4	Presidente Epitácio – SP	0,002517275	0,054376691	0,002081084	0,002358493
5		0,001811686	0,04837719	0,000792223	0,001474447
6		0,003757288	0,054741931	0	0,001071324
7	Presidente Prudente – SP	0,003770311	0,019176324	0,000720381	0,001208221
8		0,002857516	0,030086226	0,002403576	0,001823108
9		0,001419222	0,028633447	0,001618014	0,001945292
10		0,003526114	0,024904423	0,001013178	0,000963983
11	Araçatuba – SP	0,004751073	0,037477588	0,000162897	0,001474696
12		0,001771085	0,022489352	0,001425213	0,001033734
13		0,002040476	0,114370943	0,002539157	0,002047039
14	Jales – SP	0,003652048	0,03101314	0,001105669	0,001843826
15		0,00422759	0,05951626	0,001540687	0,001637732
16		0,001237236	0,09002247	0,002336126	0,00272139
17	Fernandópolis – SP	0,001767878	0,021692672	0,001546113	0,000292988
18		0,001546159	0,021101623	0,000973207	0,00095797
19		0,000696432	0,044428643	0,000668768	0,002030652
20		0,002183622	0,034710085	0,001557091	0,002392694
21	Votuporanga – SP	0,00263209	0,017699882	0,002441286	0,000836438
22		0,003451259	0,033947916	0,002261909	0,000319552
23		0,004349688	0,070421099	0,002441286	0,002622412
24		0,003181271	0,062404245	0,002261909	0,000435141
25		0,004646079	0,037449624	0,001625534	0,001485051
26		0,004313054	0,066894615	0,002337987	0,002394422
27	Mirassol – SP	0,002888489	0,025151235	0,001949292	0,001501234
28	Termas de Ibirá – SP	0,005106056	0,078868116	0,00227891	0,002784574
29		0,000876397	0,00100408	0,002146575	0,001467831
30		0,003595106	0,033578883	0,000714727	0,000847615
31		0	0,037122213	0,001976209	0,000980449
32		0,002766854	0,114319476	0,001488597	0,001057827
33	Monte Alto – SP	0,001061203	0,011827997	0	0,001826142
34		0,003565363	0,023133171	0,001743061	0,000937504
35		0,002146246	0,026353995	0,000846965	0,000775917
36	Taquaritinga – SP	0,002998583	0,032053686	0,000818454	0,001406282
37		0,002525669	0,054062953	0,000418484	0,000142622
38		0,003051255	0,04350107	0,000780735	0,001592656
39	Santa Ernestina – SP	0	0,022645078	0,000310809	0

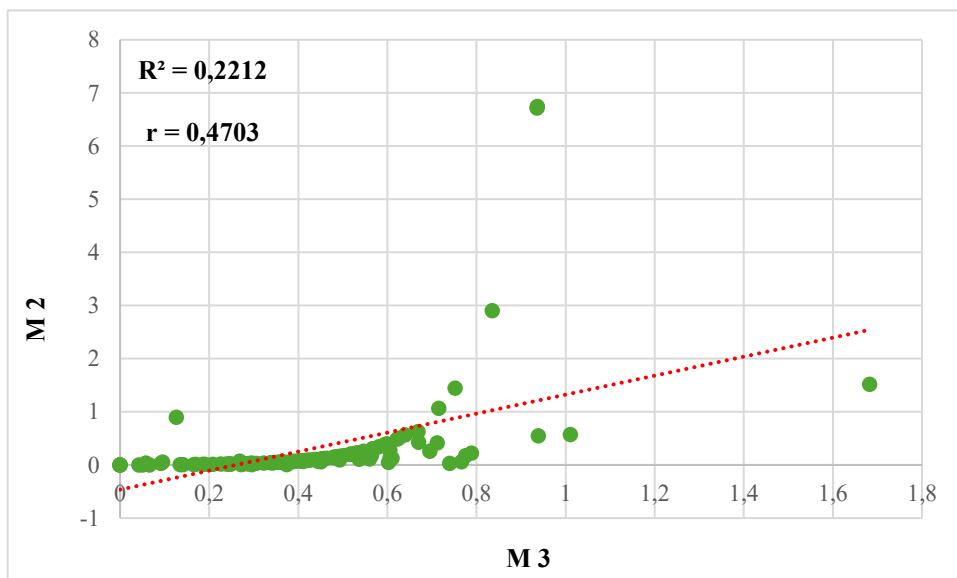
40		0,002072428	0,021777525	0,001698132	0,001267036
41		0,002712423	0,026969204	0,001568141	0,002755773
42		0,002985192	0,014322732	0,000227221	0,00104502
43	Jaboticabal – SP	0,001842901	0,011146617	0,001294211	0,001859091
44		0,003218017	0,027663243	0,000613704	0,000268668
45	Sertãozinho – SP	0,00306273	0,036499053	0,000851263	0,001946445
46	Paraguaçu Paulista – SP	0,002178368	0,028436165	0	0,002368704
47		0	0,032691416	0,001709954	0,002396396
48		0,002110095	0,036144161	0,001524457	0,000463601
49	Santa Cruz do Rio Pardo – SP	0,002183038	0,029463999	0,002136282	0,000475876
50		0,003495761	0,040787121	0,001601804	0,001073147
51		0,001497451	0,03378804	0,001582275	0,00200224
52		0,000503226	0,047533815	0,00132561	0,002339487
53	Bernardino de Campos – SP	0,003954678	0,034421947	0,001003975	0,00053018
54		0,002600367	0,022600677	0,000136084	0,000385968
55	Águas de Santa Bárbara – SP	0,003110605	0,034361997	0,001713766	0
56		0,000325967	0,021403048	0,001568555	0,001032173
57		0,003386085	0,030481116	0,001719133	0,001340914
58	Avaré – SP	0,002937307	0,062466659	0,000614868	0,001797505
59		0,003243603	0,025916985	0,001034816	0,000141483
60		0,002976404	0,015647534	0,000529224	0,00035778
61		0,002850763	0,022345873	0,001123093	0,001797783
62		0,001666543	0,03884932	0,000327909	0,000565249
63	Sarutaiá – SP	0,001837055	0,032297196	0,001030791	0,002234281
64	São Pedro – SP	0,000392401	0,049499133	0,001998563	0
65	São Carlos – SP	0,001678829	0,030903363	0,002217496	0,001549851
66	Águas da Prata – SP	0,004478613	0,010133908	0,002477208	0,001994506
67		0,005180075	0,021737471	0,001808931	0,001403148
68	Poços de Caldas – MG	0,006027942	0,220931262	0,002156701	0,002623349
69		0,004518604	0,066249454	0,002139335	0,001761971
70		0,006743015	0,088041576	0,003182775	0,00314336
71		0,003877689	0,04045881	0,002546327	0,001631229
72	Pocinhos do Rio Verde – MG	0,003438171	0,121433216	0,002121524	0,001318861
73		0,004537605	0,053970835	0,003214426	0,000171383
74		0,002595011	0,045846436	0	0,000894391
75	Serra Negra – SP	0,002192038	0,039545124	0,002310668	0,000674026
76		0,00330305	0,029721162	0,001825659	0,001534414
77		0,002481225	0,029088946	0,001861959	0,001502313
78		0,000720119	0,029706407	0,001321925	0,001271744
79		0,000446314	0,022286049	0,002959604	0,001069435
80		0,005437223	0,153498608	0,002048798	0,002126791

81		0,00198474	0,041757827	0,00175899	0,000568802
82	Lindóia – SP	0,003214397	0,035306081	0,001731929	0,001740596
83		0,003314776	0,045815787	0,002032022	0,001650363
84	Águas de Lindóia – SP	0,002902677	0,075764087	0,001910561	0,002266319
85		0,003781546	0,016905691	0,000368074	0,000624965
86		0,006739032	0,019451534	0,001935858	0,003491582
87	São Lourenço – MG	0,003979706	0,052185199	0,002514731	0,001877639
88		0,002373404	0,056953411	0,002259704	0,000684027
89		0,003833742	0,042838083	0,001276742	0,000559635
90		0,00333852	0,018551522	0,000720509	0,001694601
91		0	0,014071168	0	0,001651947
92		0,002252917	0,07549473	0,001599867	0,001708393
93	Caxambu – MG	0,002696903	0,049909419	0,002311939	0,000923432
94		0,00356379	0,024184919	0,001049715	0,000625046
95		0,006068203	0,098785668	0,001744408	0,00259394
96		0,002956781	0,142505972	0,002275546	0,002244503
97		0,004146887	0,056003995	0,001559301	0,001240065
98		0,003627064	0,111019465	0,001707648	0,002743752
99		0,004130681	0,113042855	0,00138255	0,001477328
100	Cambuquira – MG	0,003370601	0,070144128	0,002204534	0,000884316
101		0,00409886	0,056010907	0,00091115	0,001496888
102		0,004122013	0,047237978	0,001051259	0,001762938
103		0,004496393	0,088140647	0,002301819	0,003298068
104		0,001387951	0,050112935	0,001493278	0,001801041
105	Lambari – MG	0,000914996	0,003042204	0,001984036	0,001072563
106		0,002910544	0,041311775	0,000512025	0,000481527
107		0,003785309	0,006229212	0,002510024	0,001095374
108		0,004900407	0,203914734	0,001719361	0,003185147
109		0,004977135	0,040918184	0	0,001862412

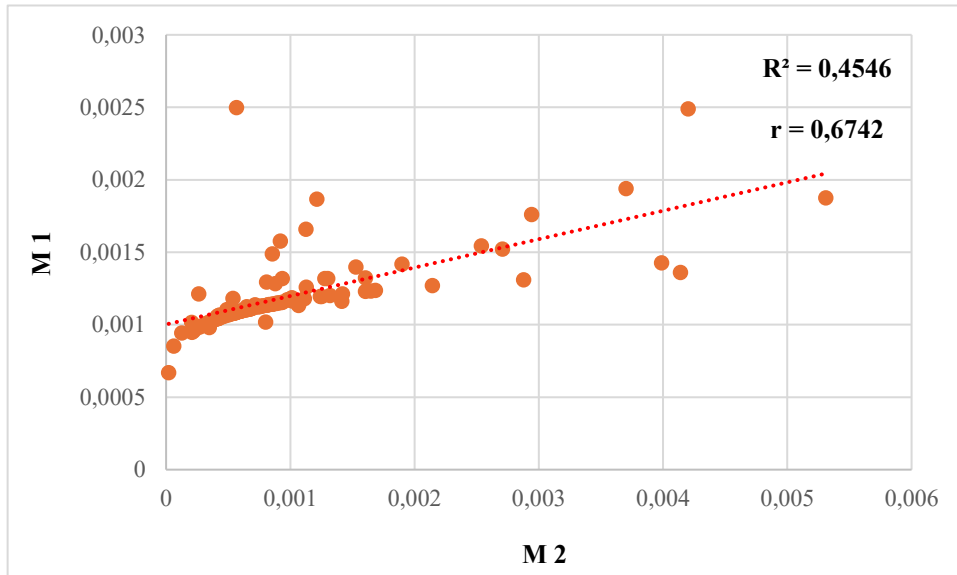
Anexo B

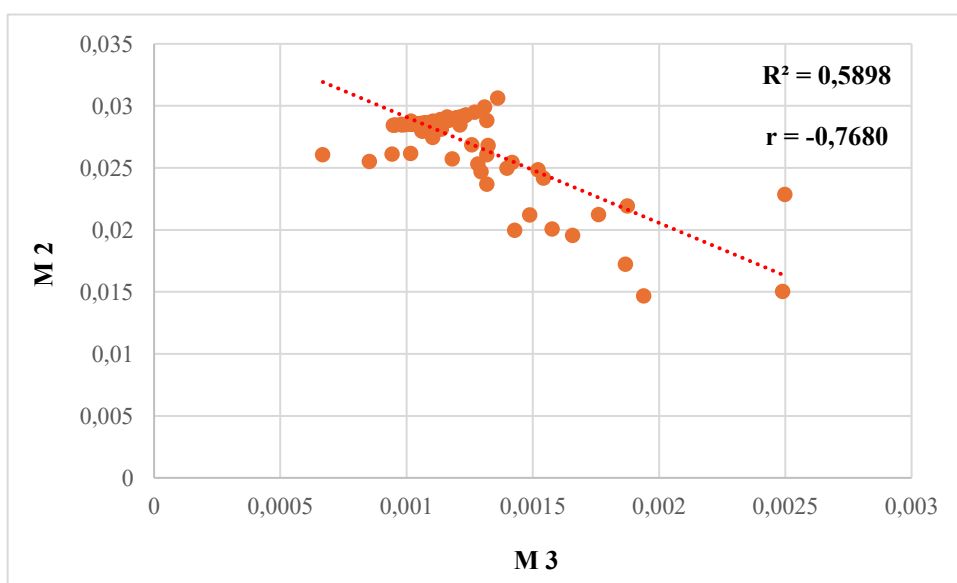
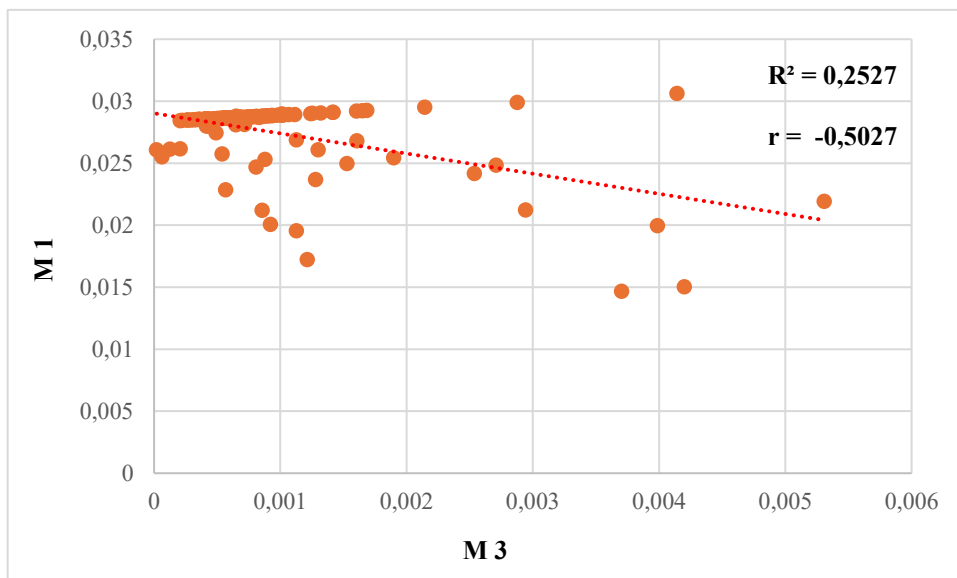
R^2 , r entre as metodologias

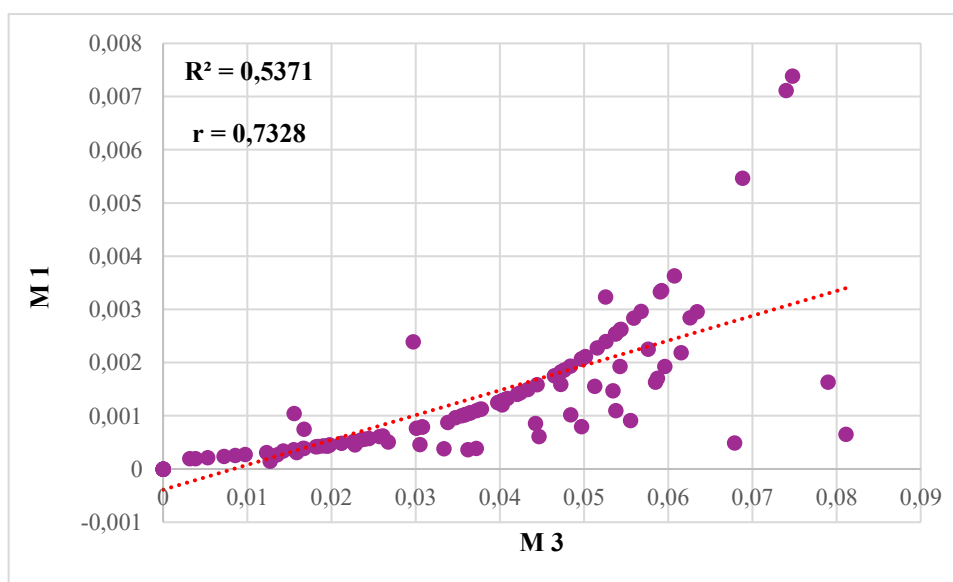
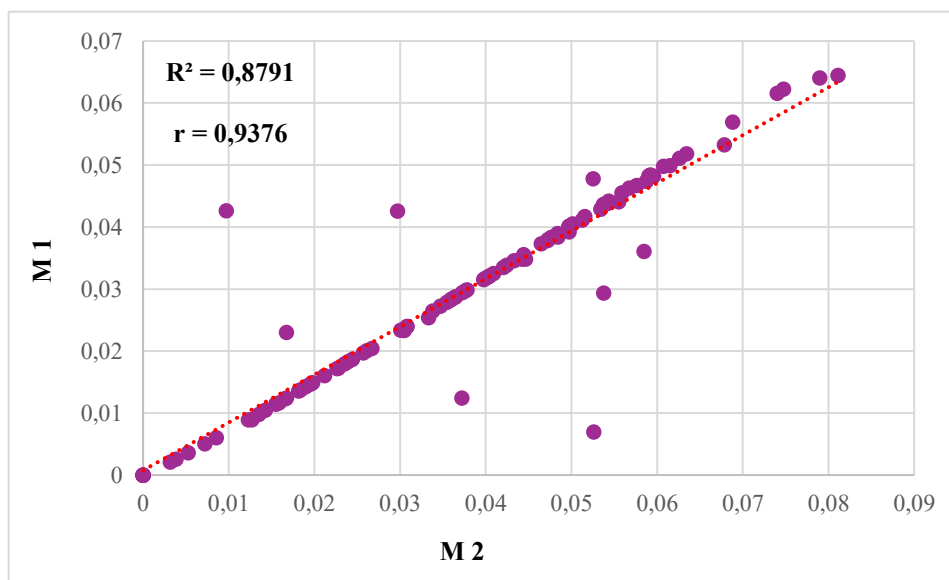
^{226}Ra 

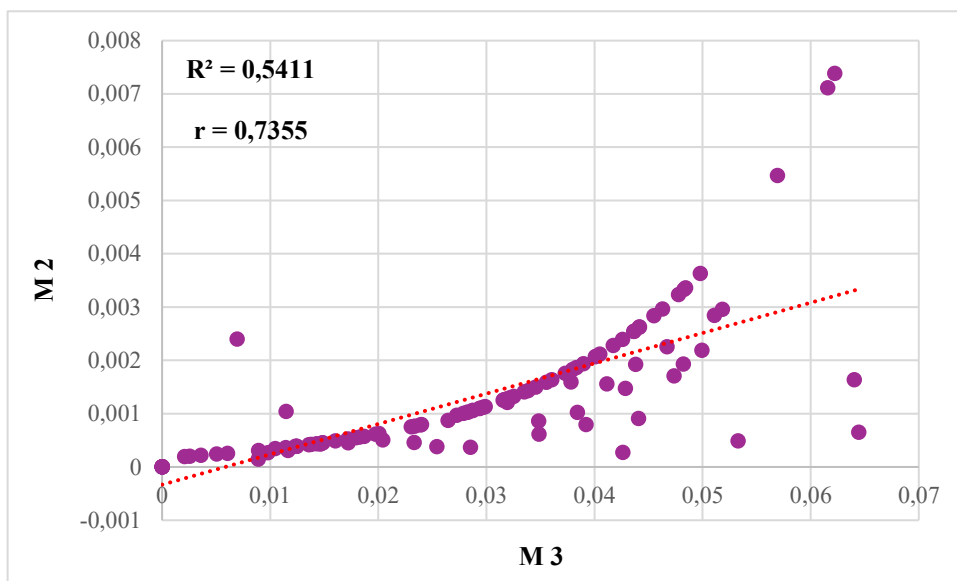


²²⁴Ra





^{223}Ra 



^{228}Ra

