

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

MARTA LILIAN VICTORINO PATRICIO

ESPECTROMETRIA GAMA DE ALTA RESOLUÇÃO APLICADA
NA ANÁLISE DE RADIOATIVIDADE EM ÁGUAS DEVIDO OS
ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO

Rio Claro - SP

2020

MARTA LILIAN VICTORINO PATRICIO

ESPECTROMETRIA GAMA DE ALTA RESOLUÇÃO APLICADA
NA ANÁLISE DE RADIOATIVIDADE EM ÁGUAS DEVIDO OS
ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre junto ao Programa de Pós Graduação em Geociências e meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro - SP

2020

P314c	Patricio, Marta Lilian Victorino Espectrometria gama de alta resolução aplicada na análise de radioatividade em águas devido os isótopos naturais de rádio / Marta Lilian Victorino Patricio. -- Rio Claro, 2020 127 p. : il., tabs., fotos, mapas + 1 CD-ROM Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Daniel Marcos Bonotto 1. Rádio. 2. Geoquímica. 3. Águas. 4. Equilíbrio Secular. 5. Radioatividade. I. Título.
-------	--

MARTA LILIAN VICTORINO PATRICIO

ESPECTROMETRIA GAMA DE ALTA RESOLUÇÃO APLICADA NA ANÁLISE DE
RADIOATIVIDADE EM ÁGUAS DEVIDO OS ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre junto ao Programa de Pós Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto – Orientador
Departamento de Petrologia e Metalogenia - UNESP

Prof. Dr. Antonio Carlos Artur
Departamento de Petrologia e Metalogenia – UNESP

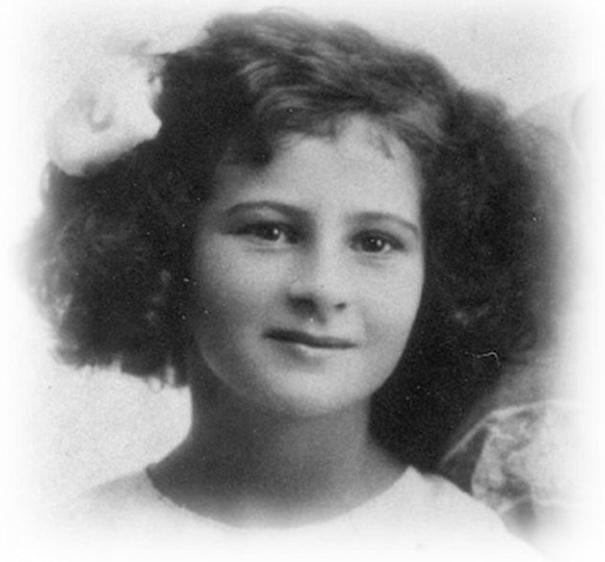
Prof. Dr. Carlos Renato Corso
Departamento de Bioquímica e Microbiologia - UNESP

Resultado: Aprovada

Rio Claro, 23 de setembro de 2020

Marya Skłodowska Curie

- Maria Skłodowska nasceu em Varsóvia na Polônia no dia 7 de novembro de 1867.
- Aos 23 anos ingressou na Faculdade de Ciências da Sourbonne, uma das poucas universidades europeias a aceitar mulheres, onde, apenas 3% ingressavam no ensino superior e cuja maioria eram estrangeiras.



- Em 1902 após árduo trabalho, o casal Curie conseguiu extrair e sintetizar um grama de ^{226}Ra , o elemento brilhava no escuro; “rádio”, do latim *radius*.
- Para a descoberta, foi utilizado mais de uma tonelada de *pechblenda*, e foram usados alguns métodos como atacar o minério com ácidos e tratar o resultado obtido com sulfeto de hidrogênio.
- Os cientistas conseguiram o minério do governo austríaco, oriundo das minas de Joachimstal, localizadas na Boêmia (República Tcheca).
- Madame Curie recebeu dois prêmios Nobel: Física em 1903 pela descoberta da radioatividade (juntamente com Pierre Curie e Henri Becquerel) e Química em 1911 pela descoberta de novos elementos.
- Marie Curie denominou como *radioatividade* as propriedades manifestadas pelos elementos U, Po e Ra.



- Num ato heroico, dirigindo uma ambulância ("Petit Curies") ajudou muitos soldados na Primeira Guerra Mundial (1914-1918). (acervo da Association Curie et Joliot-Curie)



- Visita à Águas de Lindóia – SP, em 14 de agosto de 1926 para conhecer as fontes de águas radioativas. (Arquivo Mirian Tozzi)

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. A CAPES pelo suporte financeiro, que possibilitou a realização deste trabalho de mestrado juntamente ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

Ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Bonotto; pesquisador competente, inteligente, íntegro, um ser humano ímpar, paciente e amigo.

Prof. Dr. Ederio Bidoia, pelos ensinamentos, conselhos, pela paciência e amizade durante meu estágio docência em Química.

Prof. Dr. César Moreira pelo incentivo e apoio em momentos precisos.

Prof. Dr. Roberto Naves Domingos (*in memoriam*) pela ajuda em diversos momentos, pela prontidão, pela alegria e pela humildade.

Pessoal da Unespetro, em especial a Márcia. A Rosangela, que nos atura na pós-graduação! Aos funcionários do Restaurante Universitário pela bendita comida de todos os dias!

Ao meus pais Marco e Joana pelo dom da vida, pelo amor. A tia Valentina pela cumplicidade e afeição, desde sempre.

Ao pessoal do laboratório: Gabrielle, Fabio e Marina pelas risadas, comidas radioativas, pela ajuda e pela companhia nos dias de trabalho. A Gabi em especial; por sempre me ouvir, pela companhia nos lugares mais aleatórios e nos momentos difíceis, e nos shows de Rock.

Aos membros da família Dandalunda pelo carinho e companhia; em especial a Denise, pessoa maravilhosa.

As amigas Marcela Piassi e Karen Maiochi, pelo incentivo e amizade genuína de longa data.

Aos amigos Hérnia (Gustavo) e Caroline, amizade que começou num campo cheio de areia, pelo carinho e muitas conversas. Ao Hérnia pela ajuda em diversos problemas.

A quinquagésima turma de Geologia da UNESP, companhia semanal durante o estágio docência.

A vizinha Gabriela Costa pela companhia e amizade.

A amiga da graduação Amanda, lugar de mulher é na ciência e onde a gente quiser!

**“Cada pessoa deve trabalhar para o seu
aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva
por toda humanidade.”**

Marie Curie

RESUMO

O rádio é um elemento radioativo é o mais pesado do grupo dos metais alcalino-terrosos, com características geoquímicas que são muito semelhantes às do bário e cálcio; no ambiente, suas propriedades químicas são controladas por processos de adsorção e coprecipitação, exibindo uma alta afinidade por partículas e sedimentos. Possui quatro isótopos naturais: o ^{226}Ra (meia-vida de 1.600 a, emissor de partículas alfa, membro da série de decaimento radioativo do ^{238}U); o ^{223}Ra (meia-vida de 11,4 d, emissor de partículas alfa, membro da série de decaimento radioativo do ^{235}U); o ^{224}Ra (meia-vida de 3,66 d, emissor de partículas alfa, membro da série de decaimento radioativo do ^{232}Th) e o ^{228}Ra (meia-vida de 5,75 a, emissor de partículas beta, membro da série de decaimento radioativo do ^{232}Th). São muitos os estudos que enfocam os isótopos de rádio, por causa de sua toxicidade quando ingerido através de águas e alimentos, como potenciais traçadores dos mecanismos de transferência rocha-água e do transporte de vários constituintes em aquíferos e como parâmetro radioativo de qualidade das águas. Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia capaz de detectar a presença destes isótopos em águas, levando em consideração suas meias-vida muito distintas. Sua aplicação envolve amostras de águas subterrâneas (com diferentes características geoquímicas) oriundas de municípios de diferentes localidades nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. O método desenvolvido baseia-se no uso de espectrometria gama de alta resolução utilizando um detector HPGe, instalado no LARIN- Laboratório de Radiações Ionizantes do UNESPetro-Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo, IGCE-UNESP-Campus de Rio Claro. O sistema espectrométrico foi devidamente calibrado em energia, concentração e atividade utilizando radionuclídeos com energias conhecidas, pois, a detecção das atividades em águas é um procedimento vital proposto pela Organização Mundial da Saúde (OMS) no contexto de regulamentações envolvendo águas para consumo humano.

Palavras-chave: Rádio. Geoquímica. Águas. Equilíbrio Secular. Radioatividade.

ABSTRACT

Radium is a radioactive element and the heaviest of the alkaline earth metals group, with geochemical characteristics very similar to barium and calcium; in the environment, its chemical properties are controlled by adsorption and coprecipitation processes exhibiting a high affinity for particles and sediments. There are four natural radium isotopes: ^{226}Ra (half-life of 1.600 a, alpha particle emitter, member of the ^{238}U radioactive decay series); ^{223}Ra (11.4 d half-life, alpha particle emitter, member of the ^{235}U radioactive decay series); ^{224}Ra (3.66 d half-life, alpha particle emitter, member of the ^{232}Th radioactive decay series) and ^{228}Ra (5.75 a half-life, beta particle emitter, member of the ^{232}Th radioactive decay series). There are many studies focusing the radium isotopes, because of their toxicity when ingested through water and food, as potential tracers of the rock-water transfer mechanisms and the transport of various constituents in aquifers and as a radioactive water quality parameter. The proposal of this work was to develop a methodology capable of detecting the presence of these isotopes in waters taking into account their very distinct half-lives. Several groundwater samples (with different geochemical characteristics) from municipalities in different locations in the states of São Paulo, Minas Gerais and Mato Grosso do Sul were used. The method developed is based on a high-resolution gamma rays spectrometric system using HPGe detector, installed at LARIN-Ionizing Radiations Laboratory from UNESPetro-Geosciences Center Applied to Petroleum, IGCE-UNESP- Rio Claro Campus. The spectrometric system was properly calibrated in energy, concentration and activity using radionuclides with known energies, because the detection of activities in water is a vital procedure proposed by the World Health Organization (WHO) in the context of regulations involving water for human consumption.

Keywords: Radio. Geochemistry. Water. Secular equilibrium. Radioactivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dosagem anual média consequente da radioatividade natural, UNSCEAR, 2010.....	1
Figura 2: Aplicação dos limites estabelecidos por WHO para avaliação de alfa e beta total, WHO, 2011.....	2
Figura 3: principais modos de transferência de tório e urânio em vários compartimentos do ecossistema, Teixeira, 2017.....	3
Figura 4: Tabela de isótopos, https://slideplayer.com/ (data de acesso 02/01/2020).....	6
Figura 5: Curva em exponencial de decaimento radioativo, concentração de isótopos em função do tempo, http://www.if.ufrgs.br/~marcia/FN_aula2.pdf (data de acesso 02/01/2020).....	9
Figura 6: Decaimento alfa, https://inis.iaea.org/ (data de acesso 02/01/2020).....	10
Figura 7: Decaimento beta, https://inis.iaea.org/ (data de acesso 02/01/2020).....	11
Figura 8: Captura eletrônica e emissão de raios-X, https://inis.iaea.org/ (data de acesso 02/01/2020).....	12
Figura 9: Decaimento gama, https://inis.iaea.org/ (data de acesso 02/01/2020).....	13
Figura 10: Efeito Compton, http://lief.if.ufrgs.br/ (data de acesso 02/01/2020).....	13
Figura 11: Efeito fotoelétrico, https://brasilecola.uol.com.br/ (data de acesso 02/01/2020).....	14
Figura 12: Produção de par, Montanheiro, 1977.....	14
Figura 13: Séries naturais de decaimento radioativo dos isótopos ^{238}U ($4n+2$), ^{232}Th ($4n$) e ^{235}U ($4n+3$), Ku (1976).....	16

Figura 14: Comparação entre os espectros gama efetuados por detectores do tipo NaI, CZT, CdTe e HPGe, Russo (data de acesso 05/01/2020).....	20
Figura 15: Esquema da atividade de isótopos de rádio na mistura de águas, modificado de Souza <i>et al.</i> , 2009.....	32
Figura 16: Municípios onde foram coletadas as amostras de águas subterrâneas deste trabalho, autora, 2020.....	34
Figura 17: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná. Legenda: € – Cambriano; Or – Ordoviciano; K1 – Cretáceo um; K2 – Cretáceo dois, modificado Machado (2009).....	36
Figura 18: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná, Milani <i>et al.</i> , (2007).....	39
Figura 19: Unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo, IPT, 1981; modificado por Perinotto <i>et al.</i> , 2008.....	40
Figura 20: Cidades onde foram coletadas as amostras de água subterrânea e sistemas aquíferos aflorantes de parte do Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, autora, 2020.....	41
Figura 21: Maciço Alcalino de Poços de Caldas, mapa geológico; Doranti-Tiritan (2013).....	43
Figura 22: Faixa Alto Rio Grande com a <i>Nappe</i> Socorro-Guaxupé. Municípios de amostragem: 25- Águas da Prata; 26- Poços de Caldas; 27- Pocinhos do Rio Verde; 28- Serra Negra; 29- Lindóia; 30- Águas de Lindóia; 31- São Lourenço; 32- Caxambu; 33- Cambuquira; 34- Lambari, autora, 2020.....	44
Figura 23: Representação esquemática de circulação da água junto às fontes, com a existência de brechas alcalinas, Beato (1999).....	47
Figura 24: Amostras acondicionadas em um dos compartimentos do Labidro; autora, 2019.....	53
Figura 25: Espectrômetro HPGe instalado no UNESPetro, IGCE-UNESP- Campus de Rio Claro, autora, 2019.....	55
Figura 26: Esquema geral do sistema que compõe o espectrômetro gama com detector (fora de escala) HPGe, Casagrande (2016).....	56

Figura 27: Comparativo entre os espectrômetros gama, HPGe e NaI(Tl) usando uma mesma amostra ambiental, Junior <i>et al.</i> ,(2009).....	57
Figura 28: Espectro do padrão para ^{60}Co , ^{137}Cs e picos de interesse utilizados para calibração em energia.....	62
Figura 29: Figura 29: Curva de calibração em energia do gamaespectrômetro baseado no detector HPGe.....	68
Figura 30: Curva de calibração em concentração referente ao pico do ^{226}Ra	71
Figura 31: Curva de calibração em concentração referente ao fotopico do ^{223}Ra	72
Figura 32: Curva de calibração em concentração referente ao fotopico do ^{224}Ra	74
Figura 33: Curva de calibração em concentração referente ao fotopico do ^{228}Ac (linha 911,21).....	76
Figura 34: Curva de calibração em concentração referente ao fotopico do ^{228}Ac (linha 968,97).....	77
Figura 35: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativo ao ^{226}Ra	78
Figura 36: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativo ao ^{223}Ra	79
Figura 37: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativo ao ^{224}Ra	80
Figura 38: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativo ao ^{228}Ac (linha 911,21).....	81
Figura 39: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativo ao ^{228}Ac (linha 968,97).....	82
Figura 40: Curva da eficiência média de detecção (ϵ_f) em função da energia da radiação gama do ^{228}Ac	87

Figura 41: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 10000 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.....88

Figura 42: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 1000 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.....88

Figura 43: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 500 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.....89

Figura 44: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 100 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.....89

Figura 45: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 10 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.....90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração média de tório em de rochas ígneas, Rogers e Adams (1969).....	23
Tabela 2: Concentração média de tório em rochas metamórficas, Rogers e Adams (1969).....	23
Tabela 3: Concentração média de tório em rochas sedimentares, Rogers e Adams (1969).....	24
Tabela 4: Concentração média de urânio em rochas ígneas, Rogers e Adams (1969).....	26
Tabela 5: Concentração média de urânio em rochas metamórficas, Rogers e Adams (1969).....	26
Tabela 6: Concentração média de urânio em rochas sedimentares, Rogers e Adams (1969).....	27
Tabela 7: Amostras analisadas neste trabalho. No caso dos poços tubulares, para a litologia, os valores entre parênteses correspondem à profundidade (em m).....	48
Tabela 8 : Emissões gama relacionadas ao decaimento beta das séries do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%, Chu et al (1999).....	59
Tabela 9: Emissões gama relacionadas ao decaimento alfa das séries do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%, Chu et al (1999).....	60
Tabela 10: Calibração em energia para o sistema utilizado.....	63
Tabela 11: Radionuclídeos utilizados nas calibrações em concentração e atividade do sistema espectrométrico.....	64
Tabela 12: Valores de atividade específica utilizados para tório e urânio, Pearce (2008).....	65
Tabela 13: Dados de atividade (Bq) e atividade por massa (Bq.g^{-1}) do padrão de urânio.....	65
Tabela 14: Dados de atividade (Bq) e atividade por massa (Bq.g^{-1}) do padrão de tório.....	65

Tabela 15: Dados utilizados para a calibração em concentração e concentração de atividade dos isótopos ^{226}Ra e ^{223}Ra , relativo aos padrões de urânio.....	69
Tabela 16: Dados utilizados para a calibração em concentração e concentração de atividade dos isótopos ^{224}Ra e ^{228}Ra , relativo aos padrões de tório.....	69
Tabela 17: Dados obtidos para a calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{226}Ra , utilizando o fator de correção.....	70
Tabela 18: Dados obtidos para calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{223}Ra	72
Tabela 19: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{224}Ra , utilizando o fator de correção.....	74
Tabela 20: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (energia 911,21 keV).....	75
Tabela 21: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (energia 968,97 keV).....	77
Tabela 22: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (99 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.....	83
Tabela 23: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (129 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.....	83
Tabela 24: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (209 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.....	84
Tabela 25: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (270 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.....	84
Tabela 26: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (328 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.....	85
Tabela 27: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (338 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.....	85
Tabela 28: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (409 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.....	86

Tabela 29: Eficiência média de detecção para cada energia da radiação gama associada ao ^{228}Ac	86
Tabela 30: Eficiência de detecção dos isótopos de rádio.....	91
Tabela 31: Equações utilizadas para determinação da atividade de cada isótopo de rádio nas amostras de água estudadas nesse trabalho. Para TCL_{226} , empregou-se o fator de correção 0,059, enquanto que para TCL_{224} adotou-se o fator de correção 0,0003.....	91
Tabela 32: Taxa de contagem líquida (TCL) e atividade (A) dos isótopos de rádio determinadas nas amostras de águas subterrâneas analisadas.....	92
Tabela 33: Concentração de atividade (As) dos isótopos de rádio determinada nas amostras de águas subterrâneas analisadas.....	94

SUMÁRIO

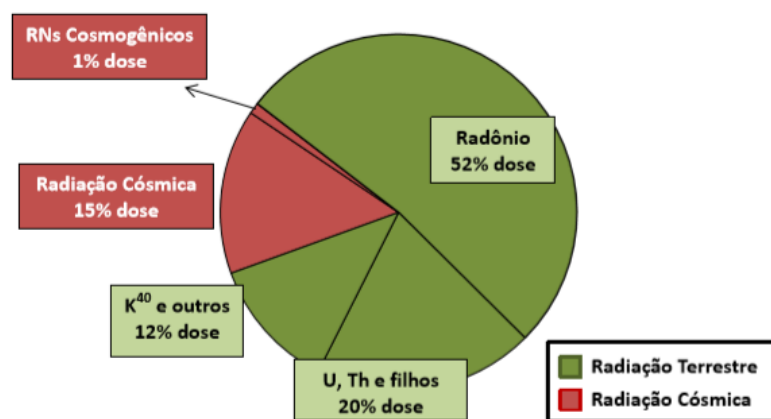
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O consumo de água mineral no Brasil.....	4
1.2 Justificativa e objetivos.....	4
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A RADIOATIVIDADE.....	6
2.1 O núcleo atômico.....	6
2.2 Radioatividade.....	7
2.3 Decaimento Alfa (α).....	9
2.4 Decaimento Beta (β^-).....	10
2.5 Decaimento Beta (β^+).....	11
2.6 Captura Eletrônica.....	11
2.7 Decaimento Gama (γ).....	12
2.8 Efeito Compton.....	13
2.9 Efeito Fotoelétrico.....	14
2.10 Produção de Par.....	14
2.11 Séries radioativas.....	15
2.12 Taxa de decaimento e equilíbrio secular.....	16
2.13 Espectrometria gama.....	20
3. O TÓRIO, URÂNIO E RÁDIO NA NATUREZA.....	22
3.1 A ocorrência de tório nas rochas.....	22
3.2 A ocorrência de urânio nas rochas.....	24
3.3 O rádio no ambiente.....	27
3.3.1 Propriedades gerais.....	27
3.3.2 Ocorrência isotópica.....	28
3.3.3 Os riscos relacionados ao rádio no meio ambiente.....	29
3.3.4 Comportamento geoquímico do rádio.....	29
3.3.5 Distribuição de rádio na geosfera.....	33
4. ÁREA DE ESTUDO.....	34
4.1 Contexto geológico e aquíferos da Bacia do Paraná.....	35
4.2 Província Hidrogeológica Escudo Oriental do Sudeste.....	42

4.2.1 O maciço alcalino de Poços de Caldas.....	42
4.2.2 Faixa Alto Rio Grande.....	43
4.3 Amostras analisadas.....	47
5. METODOLOGIA.....	52
5.1 Pesquisa bibliográfica.....	52
5.2 Amostragem.....	52
5.3 Gamaespectrometria com HPGe.....	54
5.3.1 Radiação de Fundo – BG.....	61
5.3.2 Calibração do sistema em energia.....	61
5.3.3 Calibração do sistema em concentração.....	62
5.3.4 Calibração do sistema em concentração de atividade.....	64
5.3.5 Eficiência de detecção do espectrômetro gama.....	65
5.3.6 Concentração de atividade das amostras.....	66
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
6.1 Calibração em energia.....	68
6.2.1 ^{226}Ra	70
6.2.2 ^{223}Ra	71
6.2.3 ^{224}Ra	73
6.2.4 ^{228}Ac (energia 911,21 keV).....	74
6.2.5 ^{228}Ac (energia 968,97 keV).....	76
6.3 Calibração em concentração de atividade.....	78
6.3.1 ^{226}Ra	78
6.3.2 ^{223}Ra	79
6.3.3 ^{224}Ra	80
6.3.4 ^{228}Ac (energia 911,21 keV).....	81
6.3.5 ^{228}Ac (energia 968,97 keV).....	82
6.4 Curva de Calibração de Eficiência de Detecção (ϵ_f).....	83
6.4.1 Aplicação da metodologia para as amostras de águas.....	92
7. CONCLUSÕES.....	98
8. REFERÊNCIAS.....	100

1. INTRODUÇÃO

O Comitê das Nações Unidas pesquisa os impactos gerados pela radioatividade e avalia a exposição dos seres vivos a agentes naturais de radiação. As fontes naturais contribuem com cerca de 80% da taxa emitida. A contribuição proveniente da energia nuclear representa uma pequena parte; a outra parcela corresponde à radiação cósmica correspondente à atividade dos núclídeos formados pela interação da atmosfera com a Terra (Fig. 1) (UNSCEAR, 2010).

Figura 1: Dosagem anual média devido a radioatividade natural.



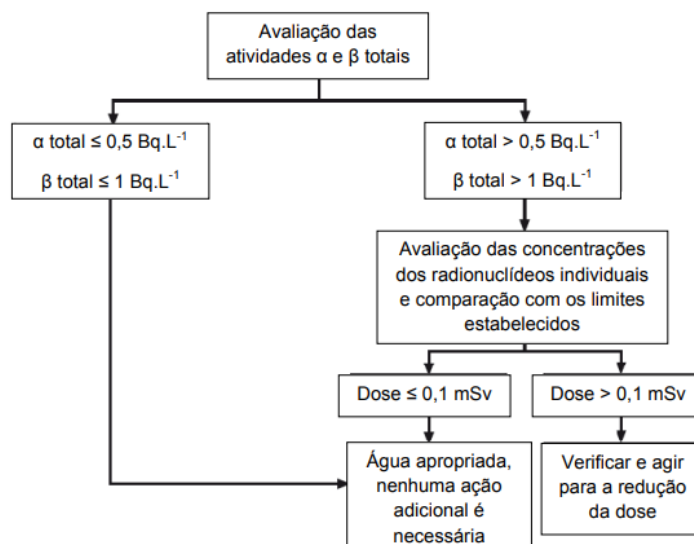
Fonte: UNSCEAR, 2010.

A taxa de radiação pode se alterar consideravelmente de um lugar para outro, por diversas causas, por exemplo: concentração e tipo dos radionuclídeos presentes nos solos, rochas, sedimentos, nível do mar; quantidade de água incorporada pelo homem através da ingestão, alimentos, imersão e inalação.

A contribuição de água potável na taxa de exposição total é pequena. Esta taxa se deve principalmente à existência de radionuclídeos das séries radioativas naturais de urânio e tório (WHO, 2011).

O crescente aumento na presença de radionuclídeos em recursos hídricos devido a ações antropogênicas contribuiu para que a Organização Mundial de Saúde propusesse em sua atual legislação procedimentos para o controle radiológico das águas (Fig. 2) (WHO, 2011).

Figura 2: Limites estabelecidos por WHO (2011) para avaliação da radioatividade alfa e beta total.



Fonte: WHO, 2011.

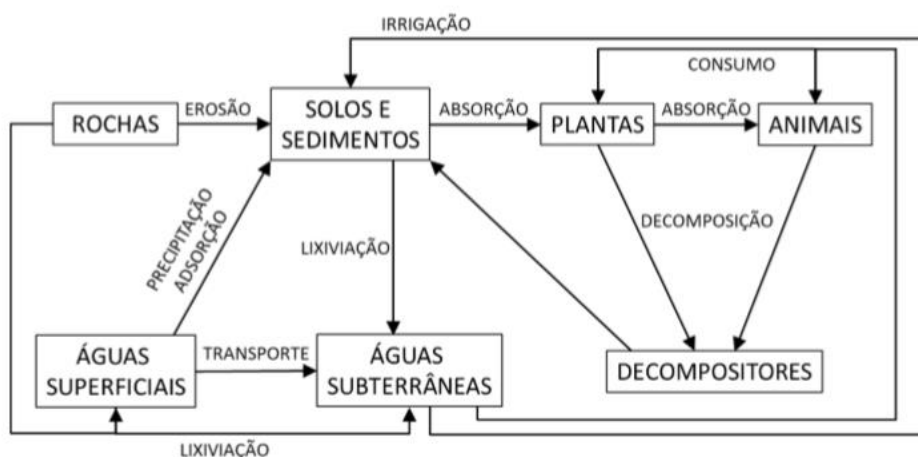
Os radionuclídeos naturais que ocorrem em águas minerais e potáveis têm como origem a dissolução de gases e minerais presentes nas rochas que formam os aquíferos. As características geológicas dos aquíferos, propriedades físico-químicas e condições hidrológicas são fatores que determinam a qualidade das águas subterrâneas. As características das rochas influenciam consideravelmente na presença de radionuclídeos naturais na água. Águas subterrâneas procedentes de aquíferos em rochas fraturadas de embasamento cristalino, podem apresentar radioatividade natural com maiores concentrações. Pesquisas acerca da distribuição de radionuclídeos em águas subterrâneas têm gerado interesse da comunidade acadêmica em áreas como física médica, hidrologia e geoquímica ambiental (GODOY & GODOY, 2006).

As águas minerais usadas para consumo humano após engarrafamento geralmente são de origem subterrânea, contendo muitas vezes mais de 1 g/L de sólidos totais dissolvidos (STD). Águas consideradas medicinais são potáveis e também podem ser envasadas e comercializadas; são classificadas conforme a concentração total de sais dissolvidos (STD < 1 g/L), sendo estas águas doces ou minerais e apresentando componentes benéficos ao organismo humano (KOZLOWSKA et al., 2007).

As águas minerais são uma fonte importante de abastecimento dos íons essenciais à saúde humana: cloreto, fluoreto, iodo, bromo, boro, potássio, sódio, cálcio, magnésio, ferro, manganês, zinco, selênio, entre tantos etc.

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 (Fig. 3). A infiltração é o mecanismo responsável pelo reabastecimento de aquíferos, podendo levar esses radioelementos para as águas subterrâneas (MAZZILLI et al., 2013).

Figura 3: Principais modos de transferência de tório e urânio em vários compartimentos do ecossistema.



Fonte: Teixeira, 2017

As águas termais e minerais podem provir de regiões vulcânicas, às vezes surgindo como eventos eruptivos ou manifestações hidrotermais. Em diversos destes lugares foram instalados balneários, estâncias hidrotermais e *spas*, com a finalidade de bem estar social, econômico e aplicações úteis das fontes geotermiais, como por exemplo, calor e produção de energia (CRUZ & FRANÇA, 2006).

A agência *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) estabeleceu o valor limite de 185 mBq/L para atividade gama na ingestão de combinada ^{226}Ra e ^{228}Ra ,

sendo que inúmeras fontes de água mineral ultrapassam esse valor. Para a atividade alfa total somada de ^{226}Ra e ^{228}Ra , o valor é de 556 mBq/L (KITTO et al., 2005). Vários estudos apontam que os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn têm sido encontrados em concentrações de atividade que podem ser alarmantes para a saúde humana (DESIDERI et al., 2007).

1.1 O consumo de água mineral no Brasil

O Brasil representa a quarta maior produção de água mineral engarrafada no mundo, com crescimento anual de 7,6% ao ano (o setor se tornou maior que o de refrigerantes), sendo que empresas nacionais respondem por 50% desta produção (ABINAM, 2020).

De acordo com o *Departamento Nacional de Produção Mineral* (DNPM), vinculado ao Ministério de Minas e Energia, em 1995, havia no país 319 concessões de lavra de água mineral, enquanto que em 2010 o número foi de 789. A produção de água mineral por região no país é a seguinte: Sudeste 54%, Nordeste 22,5%, Sul 12,3%, Norte 6,0% e Centro-Oeste 5,8%.

As águas subterrâneas são uma fonte significativa deste recurso natural em diversas cidades brasileiras, visando o abastecimento populacional e do setor agroindustrial. Os aquíferos Guarani, Bauru, Taubaté, São Paulo e Tubarão atendem a demanda por água em vários municípios do Estado de São Paulo, cuja população é de 45.919.049 hab. (IBGE/2019; IRITANI e EZAKI, 2012).

Algumas fontes localizadas nos municípios de Águas da Prata-SP, Poços de Caldas-MG, Caxambu-MG e São Lourenço-MG e outras conhecidas estâncias hidrominerais apresentam águas notoriamente radioativas, pois, seu contexto geológico e geoquímico favorecem a introdução de radionuclídeos naturais membros das séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th (e também ^{40}K) em seus sistemas hidrológicos (BONOTTO, 2015).

1.2 Justificativa e objetivos

Devido a crescente demanda por água potável, a busca por recursos hídricos também aumentou acompanhando a necessidade. A procura por águas subterrâneas é uma

possibilidade para abastecimento devido a sua abundância, características físico-químicas e custo de captação, especialmente quando a qualidade das águas superficiais é muitas vezes inadequada para o consumo e o custo para o tratamento destas águas é elevado.

Em várias partes do mundo verifica-se uma tendência para substituir as águas de abastecimento público (águas superficiais), por águas minerais envasadas e destinadas para consumo humano. Isto requer um melhor conhecimento da presença de radionuclídeos naturais dissolvidos, especialmente aqueles pertencentes às séries de decaimento do urânio e tório.

O acréscimo da presença de radionuclídeos nos recursos hídricos se atribui a diversas causas, dentre elas: crescimento de processos tecnológicos, mineração e processamento de minerais portadores de elementos radioativos, manuseio de fertilizantes fosfatados. Isto acabou levando a Organização Mundial de Saúde a propor em sua atual legislação uma lista de vários radionuclídeos que devem ser monitorados para garantir a qualidade das águas ingeridas (CETESB, 2020; DESIDERI et al., 2007; WHO, 2011).

Este trabalho insere-se neste contexto, tendo como o desenvolvimento de técnica analítica para medir a atividade total dos isótopos naturais de rádio (^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) em águas e aplicá-la no estudo de águas subterrâneas provenientes de diferentes sistemas aquíferos nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul. Para o desenvolvimento da pesquisa, várias etapas são necessárias como a obtenção de curvas de calibração em energia e concentração de atividade em sistema gamaespectrométrico que emprega detector de germânio hiperpuro (HPGe). Os resultados obtidos serão comparados com valores vigentes na legislação relacionados com a sua ingestão nas águas.

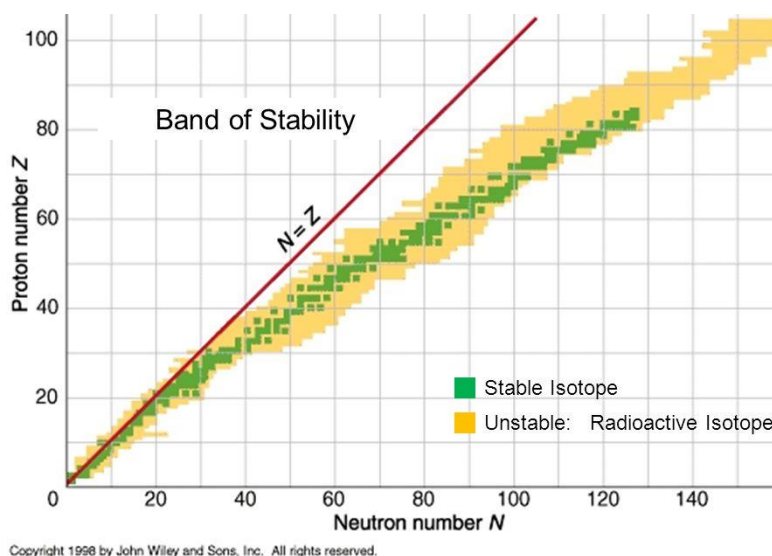
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A RADIOATIVIDADE

2.1 O núcleo atômico

A disponibilidade de energia no núcleo define se ele é estável ou instável, também chamado de núcleo radioativo.

Aproximadamente 340 nuclídeos são originados na natureza, onde 70 são radioativos e formados por elementos pesados (fig. 4). Todo núcleo com Z maior que 80 possui isótopo radioativo e núcleos com Z maior que 83 são radioativos (EISENBUD; GESELL, 1997)

Figura 4: Tabela de isótopos.



Fonte: <https://slideplayer.com/> (data de acesso 02/01/2020).

Os núcleos são basicamente formados por prótons com carga elétrica positiva, nêutrons sem carga elétrica, que são chamados de núcleons. Estas partículas têm massa praticamente iguais, próton $1,672623 \cdot 10^{-27}$ kg (em repouso) e nêutrons $1,674928 \cdot 10^{-27}$ kg (em repouso). Uma espécie nuclear definida é chamada de isótopo e identificada por seu símbolo, o mesmo do elemento químico pertencente, com seu número de massa anteposto como índice superior. Por exemplo, ^{224}Ra possui as propriedades físicas e químicas do elemento rádio, que são as mesmas para os demais isótopos desse elemento.

A massa é uma propriedade importante do núcleo em seu estado fundamental, pois, se relaciona com a energia disponível através da equivalência entre massa e energia, $E=mc^2$ (AQUINO; AQUINO, 2012).

Núcleos leves geralmente têm o mesmo número de prótons e nêutrons, enquanto que em núcleos mais pesados o número de nêutrons costumam ser maiores que o número de prótons, característico dos núcleos instáveis. O número de prótons no núcleo é característico de cada elemento e chamado de número atômico (Z), enquanto o número de massa (A) leva em conta o número de prótons e nêutrons (N).

A força nuclear forte estabelece que os núcleons exerçam uma grande atração entre si, seu alcance é de alguns fentômetros (10^{-15}m) e sua atuação se restringe ao núcleo. Seu módulo é aproximadamente o mesmo entre dois nêutrons e dois prótons. Quando o número atômico (Z) aumenta, a força eletrostática de repulsão também cresce e para o nuclídeo ter maior estabilidade o número de nêutrons se eleva, fazendo com que a força atrativa nuclear aumente (TIPLER; LLEWELLYN, 2008).

2.2 Radioatividade

Entre os isótopos conhecidos somente 266 são estáveis; os instáveis vão decaindo espontaneamente e formando outros nuclídeos através da radioatividade. A radiação pode ser por ondas eletromagnéticas ou partículas. O processo radioativo independe de fatores externos, pois, os núcleos atômicos estão afastados entre si através da eletrosfera (TIPLER; LLEWELLYN, 2008).

A quantidade de núcleos $N(t)$ que decaem num determinado período dt é proporcional a sua quantidade inicial e sendo λ a constante de decaimento:

$$-dN = \lambda N \cdot dt$$

A probabilidade de decaimento num intervalo de tempo é diretamente proporcional a constante λ do isótopo:

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

Se N_0 é a quantidade inicial, contabilizada a partir do instante inicial $t=0$, a atividade será dada por:

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

A concentração de núclídeos e consequentemente a atividade, decrescem exponencialmente em função do tempo:

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

O tempo médio de vida ou meia vida do isótopo, relaciona a constante de decaimento λ em função do tempo:

$$\tau = \int_0^{\infty} t f(t) dt = \int_0^{\infty} t \lambda e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda}$$

A meia vida $t_{1/2}$ é dada pelo intervalo de tempo necessário para que uma quantidade de núclídeos se reduza à metade (Fig. 5):

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}}$$

ou

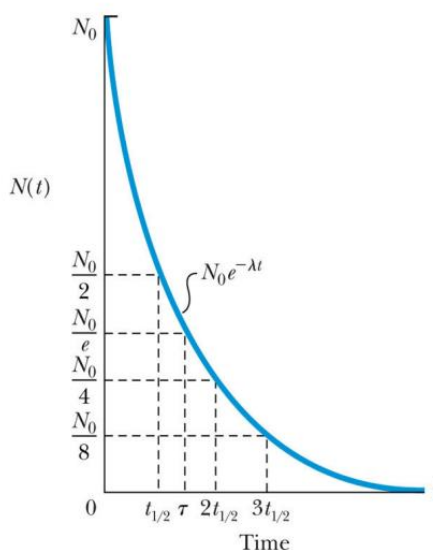
$$e^{\lambda t_{1/2}} = 2$$

Logo:

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

No SI, a unidade de atividade é *becquerel* (Bq), definida como um decaimento por segundo: **1 Bq = 1 decaimento /s**. Outra unidade de atividade bastante usada no passado foi o *curie* (Ci), que é definida por **1 Ci = 3,7·10¹⁰ decaimentos/s = 3,7·10¹⁰ Bq** (TIPLER; LLEWELLYN, 2008).

Figura 5: Curva exponencial do decaimento radioativo, representando a concentração de isótopos em função do tempo.



Fonte: http://www.if.ufrgs.br/~marcia/FN_aula2.pdf (data de acesso 02/01/2020).

2.3 Decaimento Alfa (α)

O decaimento alfa consiste em uma partícula com dois prótons, dois nêutrons e da energia de emissão associada, sendo que uma parcela considerável de energia se perde no caminho percorrido. A partícula alfa sai do núcleo atômico com alta velocidade, aproximadamente 20000 km/s, sendo absorvida pelo meio, por exemplo, uma folha de papel ou vários centímetros de ar. A ionização gerada pela partícula alfa, na trajetória da emissão, depende da quantidade de moléculas alcançadas e o modo como interage com a matéria (AQUINO; AQUINO, 2012).

Quando um isótopo decai (isótopo-pai), o número de massa (A) diminui 4 unidades e o número atômico diminui 2 unidades, gerando assim um outro nuclídeo (isótopo-filho) (Fig. 6). A soma das massas do isótopo-filho e a da partícula alfa é parcialmente menor do que massa do isótopo-pai. A massa que se finda no sistema é convertida em energia cinética dos produtos da reação; a equação $E=m \cdot c^2$ explica o processo, em que a massa é equivalente a uma determinada quantidade de energia (<https://portal.if.usp.br/>).

A atividade alfa é característica de núcleos pesados, nos quais a repulsão eletrostática entre os prótons é muito grande.

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

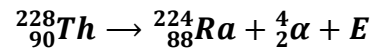
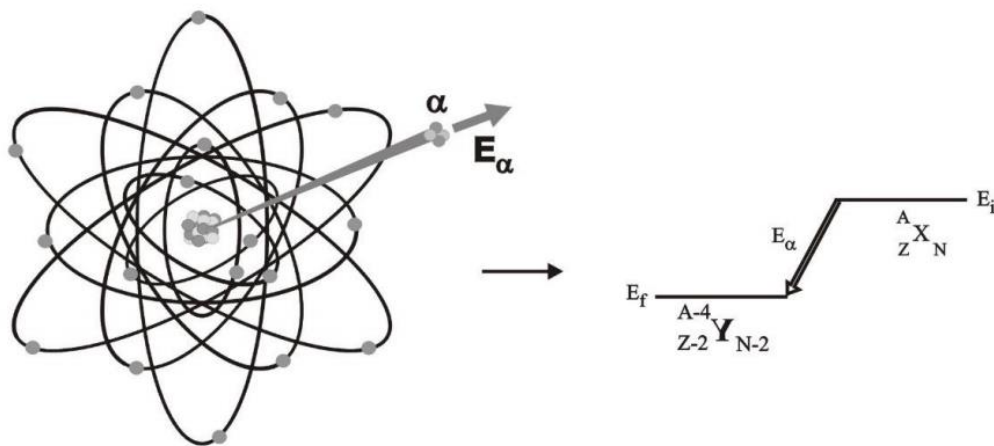


Figura 6: Decaimento alfa.

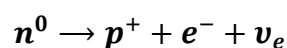


Fonte: <https://inis.iaea.org/> (data de acesso 02/01/2020).

2.4 Decaimento Beta (β^-)

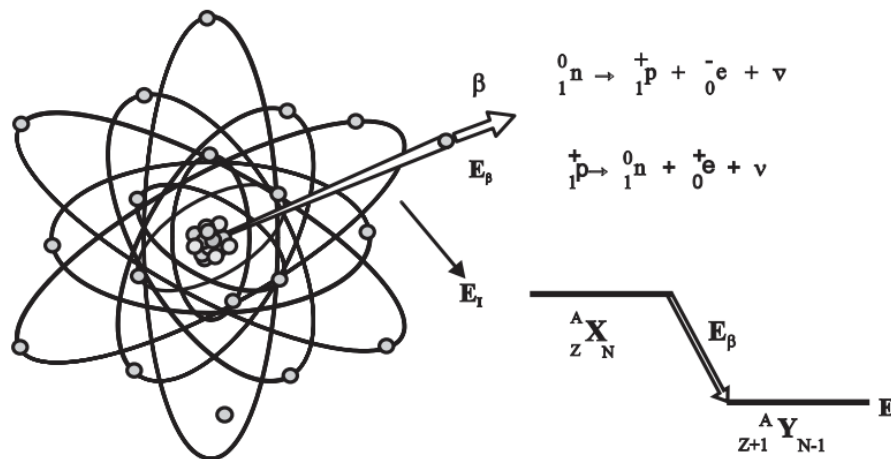
O decaimento beta consiste na emissão de um elétron (e^-) ou um pósitron (e^+) pelo núcleo atômico, onde a massa (A) permanece constante e o número atômico (Z) ou o número de nêutrons (N) se modifica. O elétron e o pósitron são expelidos do núcleo no momento da desintegração.

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).



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; AQUINO, 2012).

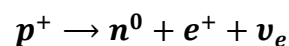
Figura 7: Decaimento beta.



Fonte: <https://inis.iaea.org/> (data de acesso 02/01/2020).

2.5 Decaimento Beta (β^+)

Quando há excesso de prótons, é emitida uma partícula beta positiva, onde ocorre a transmutação de um próton em nêutron. A partícula beta positiva é sua antipartícula (ou antimatéria) e foi denominada de pósitron (e^+) (IAEA, 1998).



2.6 Captura Eletrônica

Nesta forma de decaimento que ocorre 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) (Fig. 8) (IAEA, 1998).

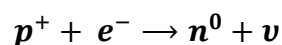
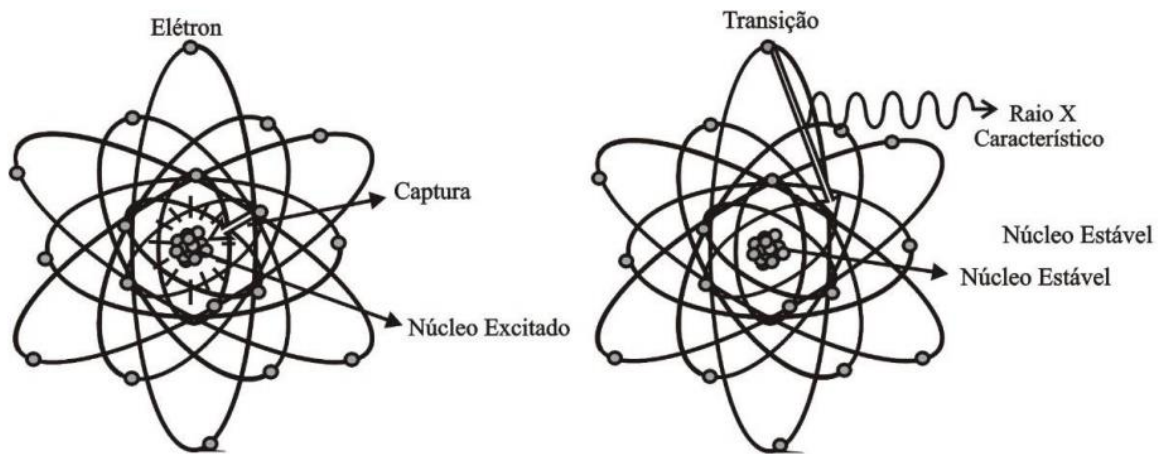


Figura 8: Captura eletrônica e emissão de raio X.



Fonte: <https://inis.iaea.org/> (data de acesso 02/01/2020).

2.7 Decaimento Gama (γ)

O decaimento gama ocorre geralmente após a emissão alfa ou beta; o núcleo ainda em estado excitado emite a energia excedente através de radiação eletromagnética, denominada radiação gama (γ) para assim atingir o estado fundamental.

A radiação gama consiste de fótons com altíssima energia emitidos pelo núcleo, que possuem energia da ordem de MeV. A energia da radiação gama é definida e depende apenas dos valores inicial e final de energia dos orbitais envolvidos na transição (Fig. 9), representada pela equação a seguir, onde h é a constante de Planck, $h = 6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$$E_{\gamma} = E_i - E_f = h \cdot \nu$$

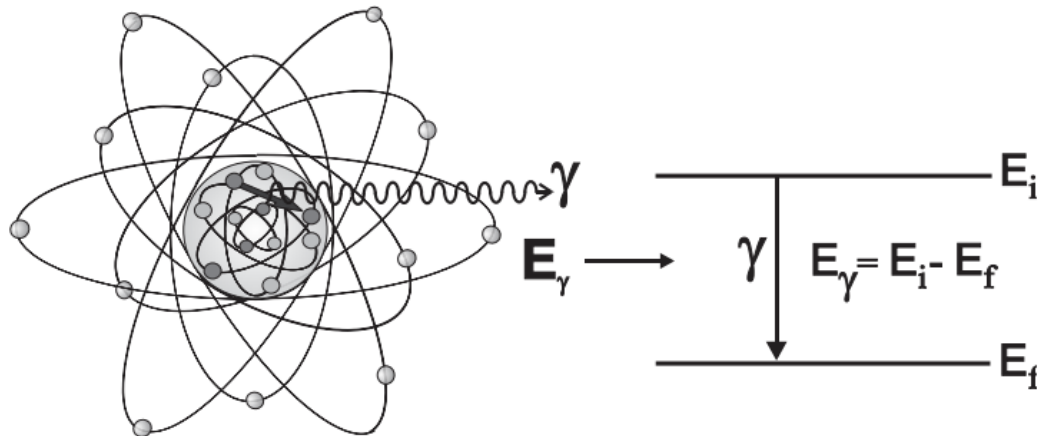
O comprimento de onda da radiação gama é da ordem de $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$. A próxima equação define este valor, sendo E = energia, h = constante de Planck, c = velocidade da luz no vácuo, λ = comprimento de onda:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

A radiação gama tem altíssimo poder de penetração e alcance indefinido e interage com a matéria através de choques entre fóton e elétrons. Os principais efeitos responsáveis

pela absorção de raios gama no ambiente são: o *efeito fotoelétrico*, o *efeito Compton* e *produção de pares* (MONTANHEIRO *et al.*, 1977).

Figura 9: Decaimento gama.

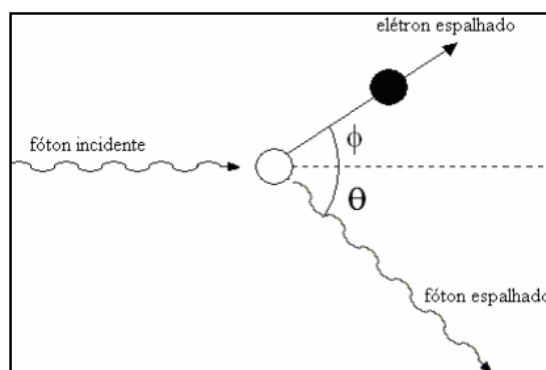


Fonte: <https://inis.iaea.org/> (data de acesso 02/01/2020).

2.8 Efeito Compton

O efeito Compton se trata da colisão elástica entre um fóton de radiação gama (γ) e um elétron livre, 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 a direção do raio gama incidente (Fig. 10); o fóton espalhado tem sua energia reduzida (MONTANHEIRO *et al.*, 1977).

Figura 10: Efeito Compton.

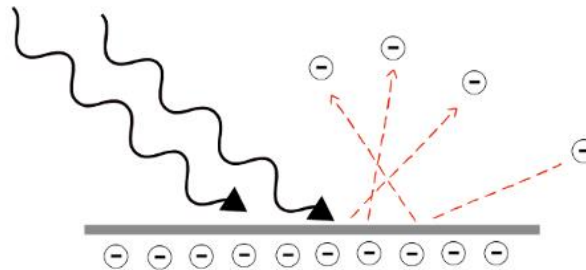


Fonte: <http://lief.if.ufrgs.br/> (data de acesso 02/01/2020).

2.9 Efeito Fotoelétrico

Um fóton com energia gama incide sobre um átomo e é absorvido. Um elétron ligado ao átomo recebe parte da energia, ou a energia total, sendo ejetado da eletrosfera (geralmente camada k ou L) (Fig. 11).

Figura 11: Efeito fotoelétrico.

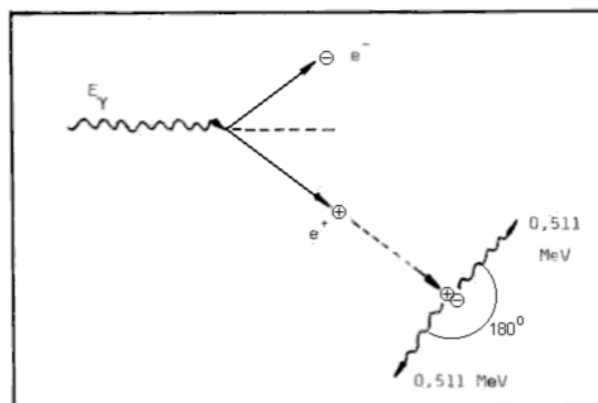


Fonte: <https://brasilecola.uol.com.br/> (data de acesso 02/01/2020).

2.10 Produção de Pares

O efeito de produção de pares ocorre quando a energia gama incidente atinge $E = 1,02 \text{ MeV}$, próxima ao núcleo atômico, sendo completamente absorvida. A energia absorvida é convertida em massa de repouso (sem violar a lei da conservação do momento), produzindo um par de elétrons ou um elétron e um pósitron (Fig. 12).

Figura 12: Produção de pares.



Fonte: Montanheiro *et al.*, 1977.

2.11 Séries radioativas

Naturalmente há isótopos radioativos que desintegram sucessivamente a fim de que o núcleo atômico atinja uma configuração estável. Quando um núcleo instável decai, o isótopo- filho também pode ser radioativo, mesmo em seu estado fundamental. Este elemento formado também pode transmutar e formar outro isótopo radioativo, produzindo assim uma série de decaimentos. Os núcleos decaem para conseguir uma configuração estável através de sucessivas transmutações, que podem ser radiação alfa ou beta, de modo a atingir um estado de equilíbrio.

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 (Fig. 13) e ^{237}Np (série do netúnio), que é artificial. Estas séries cessam em isótopos estáveis.

A série do tório se inicia pelo ^{232}Th , possui 12 transformações, sendo 7 decaimentos α e 5 decaimentos β^- . A fórmula geral da série é $4n$ e o último nuclídeo da série é o ^{208}Pb (isótopo estável).

A série do urânio começa com o ^{238}U , apresenta 14 transmutações, que são 8 decaimentos α e 6 decaimentos β^- . A fórmula geral da série é $4n + 2$ e o produto final da série é o ^{206}Pb (nuclídeo estável).

A série do actínio se origina com o ^{235}U , exibe 11 transformações, com 7 radiações α e 4 radiações β^- . A fórmula geral da série é $4n + 3$, o último nuclídeo da série é o ^{207}Pb (estável).

Figura 13: Séries naturais de decaimento radioativo dos nuclídeos ^{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 ⁹ a					
Pa	↓	Pa-234 1,18 min	↓										↓	Pa-231 3,43x10 ⁵ 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-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)

2.12 Taxa de decaimento e equilíbrio secular

Nas séries naturais de decaimento, a atividade A pode ser medida através dos radionuclídeos, definida pela função modular:

$$A = - \left| \frac{dN}{dt} \right|$$

A derivada, dN/dt é a variação da quantidade de nuclídeos por unidade de tempo:

(a)

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda$$

λ é a constante de decaimento, que representa a viabilidade de um isótopo desintegrar-se espontaneamente por unidade de tempo e N é o número de átomos pertencentes ao sistema num intervalo de tempo t . Integrando a equação (a), sua expressão ficará:

(b)

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N_0 descreve o número inicial de átomos na série e $T_{1/2}$ é o tempo para a desintegração da metade do número de átomos (considerando a meia-vida do nuclídeo), logo:

(c)

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}}$$

Inicialmente numa amostra têm-se apenas os isótopos-pai; quando estes começam a se desintegrar os isótopos-filho começam a se acumular na proporção das desintegrações. Neste meio-tempo, com o acúmulo da formação dos filhos, a taxa de criação se equilibra com a taxa de decaimento do pai.

Após um determinado período, as duas taxas se tornam aproximadamente iguais e a desintegração do isótopo-filho entra em equilíbrio com a desintegração do isótopo pai, porém a atividade do filho fica submetida à do pai em termos quantitativos. O acúmulo dos produtos de desintegração numa série de decaimento, quando se trata de uma fração molar de átomos é desenvolvido por equações diferenciais

(d)

$$dN_1 = \lambda_1 N_1 \cdot dt$$

(e)

$$dN_i = (\lambda_{i-1}N_{i-1}) \cdot dt$$

No estado inicial onde $t = 0$ e $N_2 = 0$, a integração da segunda equação fornece o número de radionuclídeos produzidos a partir do decaimento radioativo de um dado isótopo-pai:

(f)

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

Quando $\lambda_2 \gg \lambda_1$, o termo pode ser simplificado para:

(g)

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t})$$

Se o tempo da série de decaimento é duradouro, $t \rightarrow \infty$, então:

(h)

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2}$$

Nestas circunstâncias, $dN_2/dt = 0$ e o número de isótopos-filho permanece inalterado. A equação diferencial (e) indica um estado estacionário, logo:

(i)

$$dN_1 = \lambda_1 N_1 \cdot dt$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = 0$$

$$\frac{dN_3}{dt} = 0$$

$$\frac{dN_i}{dt} = 0$$

BONOTTO (1986) define tal condição como *equilíbrio radioativo* ou *equilíbrio secular*, que ocorre quando a derivada em função do tempo é igual a zero. Desta forma o número de átomos que decai por unidade de tempo é igual ao número de átomos formados, considerando o mesmo intervalo de tempo. O equilíbrio radioativo ocorre em sistema fechado para os membros de uma série.

Exceto a primeira equação, representada em (e), tal que $\lambda_1 N_1 \cong 0$, para as demais equações considera-se:

(j)

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots = \lambda_{i-1} N_{i-1}$$

Portanto, os decaimentos de todos os isótopos são iguais, ou seja, o número de átomos que se desintegram por unidade de tempo é o mesmo, quaisquer que sejam o nuclídeos.

Se um sistema é constituído por uma série de decaimento em equilíbrio secular, as atividades dos filhos são iguais entre si. Uma vez que λ dos isótopos-pai é muito menor do que os isótopos-filhos, a equação (g) possibilita determinar o tempo para os nuclídeos de cada série atingirem o equilíbrio radioativo com isótopos precursores.

Na série iniciada com ^{238}U e terminada em ^{206}Pb (isótopo estável), o equilíbrio radioativo entre os membros intermediários é estabelecido em diferentes intervalos de tempo, por exemplo, para o ^{226}Ra e ^{222}Rn , o tempo para o equilíbrio radioativo é alcançado em aproximadamente 26 dias (DUARTE, 2002).

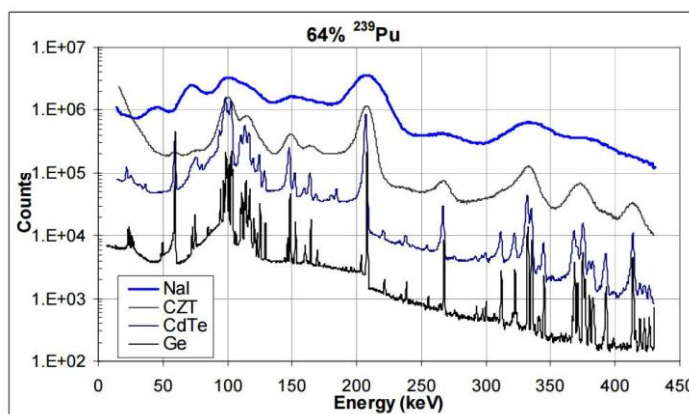
2.13 Espectrometria gama

O princípio fundamental 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 que é característica de cada isótopo, desta forma possibilita sua identificação.

A interação da radiação gama incidente com a matéria se dá principalmente por três modos, conforme já referido, isto é, efeito Compton, efeito fotoelétrico e produção de pares (PRICE, 1958; CROUTHAMEL, 1960; BIRKS, 1964; MAFRA, 1970, O'KELLEY, 1970; TANARRO SANZ, 1970).

A ampliação tecnológica na área de instrumentação nuclear tem proporcionado o aumento na produção de novos detectores, aprimorando processos analíticos, gerando dados cada vez mais precisos (Fig. 14). Os primeiros detectores semicondutores vieram a partir dos anos 60, trazendo medições de radioatividade com valores mais precisos que os detectores cintiladores.

Figura 14: Comparação entre os espectros gama efetuados por detectores do tipo NaI, CZT, CdTe e HPGe.



Fonte: Russo (data de acesso 05/01/2020).

Detectores gama são muito utilizados 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 emissões gama. Nestas circunstâncias, os detectores mais utilizados são do tipo inorgânicos sólidos e os semicondutores, sendo estes, os detectores NaI(Tl) e especialmente os HPGe, devido à sua alta resolução e menor incerteza na medida.

Diante das medidas efetuadas por estes detectores podem-se calcular a atividade dos radionuclídeos presentes nas amostras, considerando 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*) (JÚNIOR *et al.*, 2009).

O detector NaI(Tl) apresenta a característica de emitir fótons visíveis (luz) quando exposto à radiação ionizante, sendo considerado bem eficiente para medir a atividade gama, por apresentar alta capacidade de registrar os fótons incidentes, o que o torna muito sensível à variação da tensão da fotomultiplicadora e dos ruídos eletrônicos.

O detector HPGe desempenha melhores resultados para métodos absolutos devido a sua maior definição em termos de resolução e número de canais disponíveis, porém, apresenta limitação em relação à temperatura, por operar em condições de resfriamento.

Os parâmetros essenciais às análises feitas por espectrometria gama que visam à confiabilidade 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.

3. O TÓRIO, URÂNIO E RÁDIO NA NATUREZA

3.1 Ocorrência de tório nas rochas

O tório é um metal radioativo que faz parte da família dos actínídeos. Na tabela periódica pertence ao grupo III B, sétimo período e configuração eletrônica $7s^2 6d^2$, possui número atômico 90 e massa de 232,04 u. Foi descoberto no ano de 1828 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius.

Trata-se de um cátion tetravalente, com densidade de $11,5 - 11,9 \text{ g.cm}^{-3}$ (17°C), pontos de fusão de $1740 - 1760^\circ\text{C}$ e de ebulição $4780 - 4800^\circ\text{C}$ e sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada. Sua característica geoquímica se correlaciona à do elemento químico urânio, porém, estes elementos podem ser geoquimicamente separados por processos sedimentares e superficiais. É mais abundante que o urânio na crosta por ser menos suscetível à mobilidade em ambientes supérgenos (DNPM, 1973; ROGERS & ADAMS, 1969).

O tório aparece como elemento traço em fosfatos, óxidos, silicatos, adsorvido em argilas e colóides nos solos. É um constituinte de torianita, isomórfico com o urânio (ThO_2), presente em minerais ígneos como a uraninita (UO_2) e torita e isomórfico com o zircão (ThSiO_4). Assim, uma parte das ocorrências naturais de tório se deve à sua presença no arranjo cristalino do zircão. As concentrações de tório em rochas ígneas são moderadamente maiores que a concentração nas rochas sedimentares, porém, processos mecânicos podem concentrar minerais enriquecidos em tório, por exemplo, a monazita. Em rochas metamórficas, a presença de tório depende da matriz que deu origem à rocha (GASCOYNE, 1992; LANGMUIR & HERMAN, 1980; ROGERS & ADAMS, 1969) (Tabelas 1 a 3).

A fonte principal de tório é a monazita $(\text{Ce,La,Y,Th})\text{PO}_4$, que é um mineral fosfatado cuja predominância são os terras-raras leves, com presença significativa de tório, que pode atingir até 35% (ABRÃO, 1994). As maiores fontes de monazita são os depósitos localizados nas praias da Índia, apresentando cerca de 9% de ThO_2 . No Brasil, os teores são de 5 a 6% de ThO_2 , no Morro do Ferro, adjacente ao centro do planalto de Poços de Caldas, no estado de Minas Gerais, onde o tório está associado a elementos terras raras (DNPM, 1973).

Tabela 1 : 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 2 : Concentração média de tório em rochas metamórficas.

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

Fonte: Rogers e Adams (1969)

Tabela 3 : 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

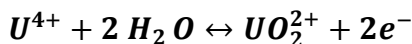
Fonte: Rogers e Adams (1969)

3.2 Ocorrência de urânio nas rochas

O urânio é um metal radioativo que faz parte da família dos actinídeos, na tabela periódica pertence ao grupo III B, sétimo período e configuração eletrônica $5f^3 6d^1 7s^2$. Possui número atômico 92 e massa de 238,03 u. Foi descoberto no ano de 1789 pelo farmacêutico alemão Martin Klaproth.

Trata-se do elemento natural com o núcleo atômico mais pesado e seu estado de oxidação apresenta cátions de valências 2^+ , 3^+ , 4^+ , 5^+ , 6^+ , densidade de $19,05 \text{ g.cm}^{-3}$ (20°C), ponto de fusão 1132°C e de ebulição 3818°C e sua estrutura cristalina é ortorrômbica. Na crosta terrestre, os números de valência mais comuns são $+4$ e $+6$. A uraninita (dióxido de urânio) é o mineral que contém urânio mais abundante na crosta terrestre, sua composição química varia entre UO_2 a U_3O_8 onde ocorre o U(VI) devido a processos de oxidação. (GOLDSCHMIDT,1954).

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



O urânio é classificado como elemento litófilo, pois, seu enriquecimento na crosta é muito maior (230 vezes) do que no manto terrestre, sendo mais abundante nas camadas mais próximas à superfície (BONOTTO e SILVEIRA, 2006). Não ocorre espontaneamente como um elemento nativo, uma vez que reage com a água formando um óxido ou hidróxido. O urânio dificulta a substituição de outros íons em rochas geradas e depósitos minerais, mesmo quando esses íons têm características semelhantes ao elemento (raio iônico, alta carga positiva e/ou características de coordenação). Sua tendência é formar seus próprios minerais e devido ao raio iônico deste elemento ser grande, ocorre a susceptibilidade de estabelecer ligações com flúor, cloro e oxigênio, assim como formar produtos voláteis a temperaturas relativamente mais baixas (GABELMAN, 1977; NASH et al., 1981).

Em rochas ígneas, o urânio ocorre essencialmente em minerais acessórios, formando soluções sólidas com elementos tetravalentes, como por exemplo, Ce, Zr e Th. A ocorrência mais evidente é em rochas ácidas como pegmatitos graníticos e em rochas alcalinas (Tabela 4). Existe cerca de 100 minerais tendo o urânio como constituinte básico, dentre estes destacando a uraninita (UO_2) e sua variedade não cristalina (pechblenda) (BONOTTO, 2004).

Ainda em rochas ígneas, a distribuição de urânio é mais acentuada em minerais como quartzo e feldspato, a biotita apresenta cerca de 19 a 22% do teor total e minerais pesados como zircão, monazita, apatita, magnetita, ilmenita e riebekita dispõem de 61 a 65% deste teor (BONOTTO, 1986).

A uraninita distribui-se irregularmente em sienitos, com associação em paragêneses aos minerais de tório, terras raras, nióbio, tântalo, turmalina e zircão; os feldspatos e micas ocasionalmente estão associados a compostos uraníferos carbonatados (BETEJTIN 1970). Quanto a carbonatos, fosfatos, vanadatos, silicatos, sulfetos e sulfatos. O urânio também faz associação em paragênese (FRONDEL 1956; PERTLIK et al. 1974). Nas Tabelas 5 e 6 constam concentrações típicas de urânio em rochas metamórficas e sedimentares.

Tabela 4: 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 5: Concentração média de urânio em rochas metamórficas.

Rochas Metamórficas	U (ppm)
Anfibolito	3,5
Gnaiss	2,2
Paragneiss	4,5
Granulito	4,9
Ortogneiss	3,6
Cordierita Gnaiss	5,8
Mármore	0,17
Filito	1,9
Xisto	2,5

Fonte: Rogers e Adams (1969)

Tabela 6 : 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)

3.3 O rádio no ambiente

3.3.1 Propriedades gerais

O rádio é um metal radioativo que faz parte da família dos alcalinos terrosos, (sendo o mais pesado desta), pertence ao sétimo período e sua configuração eletrônica $7s^2$. Possui número atômico 88 e massa 226,025 u. Foi descoberto por Marie Curie e Pierre Curie em 1898, quando o casal estava manipulando pechblenda (uraninita) para a realização de suas pesquisas. 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 , e sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado.

O rádio possui propriedades químicas e geoquímicas análogas às do elemento bário. Possui um caráter elevadamente básico e o íon bivalente não é complexado com facilidade. A maioria dos compostos formados por rádio são sais brancos, assim que preparados, porém, devido a auto decomposição, se tornam amarelados e posteriormente acinzentados devido a

emissão alfa. Dentre os metais alcalinos terrosos é o elemento que têm a menor tendência de formar íons complexos (OLIVEIRA, 1993).

Entre os hidróxidos provenientes dos metais alcalinos-terrosos, o mais solúvel é o hidróxido de rádio e sua basicidade é maior que a do hidróxido de bário. O rádio forma sais solúveis em água quando se associa aos ânions de cloreto, brometo e nitrato, porém, quando se aumenta a concentração dos íons ácidos, a solubilidade diminui. Os compostos mencionados são utilizados em métodos de precipitação para posterior separação entre rádio e bário.

O rádio 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 sulfato de rádio (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 contêm rádio a oferecer o menor risco biológico (OLIVEIRA, 1993).

3.3.2 Ocorrência isotópica

Existem quatro isótopos naturais de rádio: ^{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 em torno de 25 isótopos de rádio, 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).

3.3.3 Os riscos relacionados ao rádio no meio ambiente

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

A importância dos estudos que tratam 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 (JIA & JIA, 2012).

Os riscos relacionados 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 (isótopo-filho do ^{226}Ra) e seus produtos de decaimento em residências (LAURIA, *et al.*, 2014).

Indústrias de fosfogesso e procedimentos industriais que utilizam combustão de minérios metálicos, óleo, gás e carvão, podem produzir quantidades elevadas de rádio e liberação no ambiente (JIA & JIA, 2012).

3.3.4 Comportamento geoquímico do rádio

O rádio apresenta um comportamento geoquímico envolvendo a coprecipitação e adsorção superficial, que é característico de metais alcalino terrosos. Em argilas, óxidos hidratados e sedimentos, o elemento aparece adsorvido, pois, apresenta uma alta afinidade por partículas sólidas e acaba dificultando que outros cátions bivalentes adentrem nas partículas, embora sua abundância natural seja baixa (da ordem de 10^{-12}g/L) em águas de superfície.

Os processos de troca iônica e adsorção são importantes mecanismos que controlam 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).

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

A separação do rádio das rochas contendo urânio acontece porque o elemento é um cátion grande (1,41 Å), se comparado ao U^{4+} (1,04 Å), que é metaestável em minerais como a uraninita e a cofinita. A perda se dá possivelmente por difusão entre o mineral hospedeiro para a camada de água, que ficará adsorvido na superfície do grão em contato com a solução (BROOKINS, 1984).

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

Há relevância científica das aplicações potenciais dos isótopos de rádio como traçadores dos mecanismos de transferência rocha-água e do transporte de vários constituintes em aquíferos. Nos sistemas hídricos, o rádio pode ser originado da interação das águas com materiais portadores desse elemento como, por exemplo, rochas, solos, sólidos em suspensão (material particulado) e sedimentos de fundo. Os isótopos de rádio são importantes em estudos ambientais tanto do ponto de vista de poluição quanto de hidrogeologia, constituindo uma ferramenta para o estudo de processos hidrogeológicos ao serem utilizados como traçadores de descarga de águas subterrânea na região costeira, onde ocorrem reações de troca associadas a processos geoquímicos (BENES, 1984). Geralmente, as razões de atividade dos isótopos de rádio em água subterrânea estão relacionadas às razões de atividade Th/ U presentes na rocha hospedeira. Este parâmetro é um indicador das características do aquífero e

das reações físicas e químicas que ocorrem no sistema rocha-água (ADAMS & GASPARINI, 1970).

Em vários compartimentos ambientais, os isótopos de rádio podem ser geoquimicamente separados em função das suas meias-vidas muito distintas (que variam de poucos dias a milhares de anos). Nestes compartimentos, o elemento químico análogo ao rádio é o bário. Estes podem ser transferidos para a água subterrânea por vários processos, incluindo o decaimento de radionuclídeos precursores, recuo alfa, reações de dessorção das superfícies do aquífero, dissolução de sólidos do aquífero, troca-iônica e lixiviação (VARGAS, 1995).

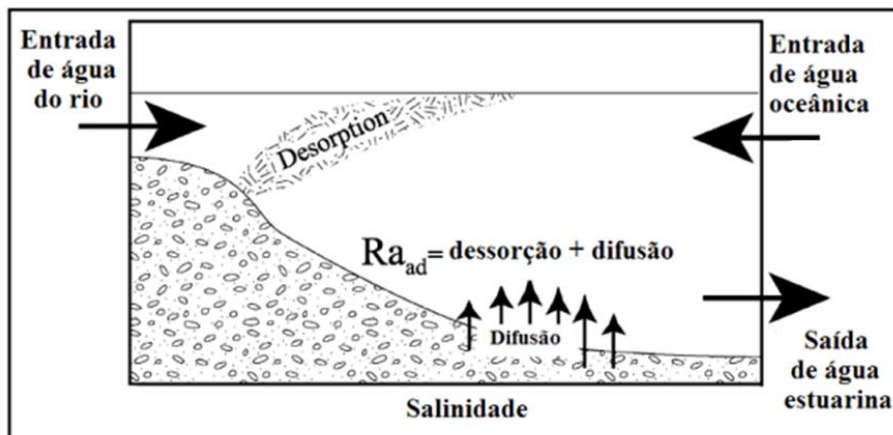
Os isótopos ^{224}Ra e ^{223}Ra que apresentam meia vida curta (3,66 dias e 11,4 dias respectivamente), são importantes traçadores para estudos cujos processos acontecem em escala de tempo pequena (dias). Seu curto tempo de decaimento é compensado por seu aporte constante na massa de água logo que os 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.

Em água doce, o rádio aparece adsorvido ao material particulado enquanto na água do mar apresenta um comportamento conservativo, sendo a concentração dos diferentes isótopos governada pelos processos de diluição e difusão, bem como pelo decaimento radioativo. Os isótopos, por apresentarem 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 dessorvido das partículas em suspensão uma vez que a força iônica aumenta e a concentração de partículas diminui (Fig. 15).

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 dessorção de elementos, os quais influenciam o fluxo de elementos químicos para os oceanos (LEE et al., 2005).

Figura 15: Esquema da presença de rádio na mistura de águas.



Fonte: modificado de Souza *et al.*, 2009.

Em estuários, o rádio aparece adsorvido nos materiais particulados e nos sedimentos, característica que se deve ao aumento da força iônica da água (LAURIA, 1999). Os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra com meia vida maior (1600 anos e 5,7 anos, respectivamente) podem ocorrer nas águas do mar, sendo produzidos na coluna d'água através do decaimento de tório dispersos 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 (estuários e oceanos) (PENTREATH, 1984).

Assim, estuários, manguezais e descargas de águas subterrâneas são importantes fornecedores de rádio para os oceanos. Os isótopos podem alcançar as águas oceânicas pela desorção feita por trocas iônicas com cátions de sódio, cálcio e magnésio, na medida em que o material particulado em suspensão contido em água doce alcança a água salgada (RAMA & MOORE, 1996). O ^{226}Ra quando se encontra dissolvido em águas oceânicas pode ser acumulado por certas espécies marinhas, como fitoplâncton e zooplâncton (neste último, em menor concentração). A concentração do isótopo acontece devido a identidade geoquímica entre rádio e bário e este acúmulo pode ser transferido para sedimentos em zonas biologicamente férteis. O elemento associado a plâncton pode ser conservado parcialmente imobilizado, contudo, foi constatado em amostras que, por processos de difusão, o ^{226}Ra se

deposita lentamente em sedimentos marinhos profundos (GOLDBERG & KOIDE, 1963; KOIDE et al., 1976; PENTREATH, 1984).

3.3.5 Distribuição de rádio na geosfera

A crosta terrestre é a principal fornecedora de rádio no ambiente, através de processos naturais e antropogênicos, levando o 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 de ^{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).

Rochas expostas ao intemperismo alteram significativamente o equilíbrio radioativo, onde ocorre a movimentação dos núclídeos, provocando alteração nas razões Ra/U ou Ra/Th. Por causa do intemperismo, o rádio se desloca da rocha para o solo, sendo conduzido como material particulado e posteriormente depositado como silte ou sedimento. A parcela solúvel do elemento pode se deslocar nas águas superficiais e se depositar no solo por meio de reações químicas ou biológicas (IYENGAR, 1990).

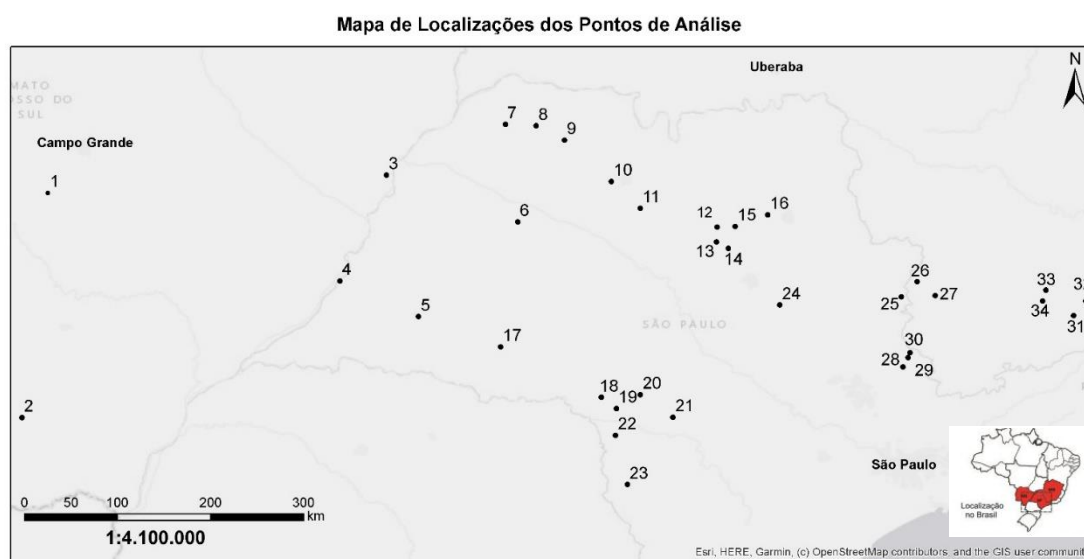
As primeiras medidas de rádio em águas oceânicas, feitas na costa da Califórnia, datam de 1938 (EVANS et al. 1938). A maioria das águas contém os isótopos ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{226}Ra . Os de meia vida menor podem ocorrer em atividades significativas. Em águas salinas na Austrália foram observados os valores de ^{228}Ra de 115 Bq/L, de ^{224}Ra acima de 350 Bq/L, e de ^{223}Ra acima de 60 Bq/L (DICKSON, 1990).

Águas subterrâneas são utilizadas como suprimento de água potável e estas podem exibir muitas variações em sua composição, pH (valores de 2 a 11) e salinidade maior que 250 mg/L. Em águas que tenham quantidade significativa de sais dissolvidos, a disposição de complexos com ânions ou ligantes orgânicos pode aumentar consideravelmente o transporte de rádio (IYENGAR 1990).

4. ÁREA DE ESTUDO

Neste trabalho, as águas subterrâneas analisadas procedem dos seguintes municípios localizados nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul (Fig. 16): 1- Sidrolândia; 2-Amambaí; 3-Três Lagoas; 4- Presidente Epitácio; 5- Presidente Prudente; 6- Araçatuba; 7- Jales; 8- Fernandópolis; 9-Votuporanga; 10-Mirassol; 11- Termas de Ibirá; 12-Monte Alto; 13-Taquaritinga; 14-Santa Ernestina; 15-Jaboticabal; 16-Sertãozinho; 17-Paraguaçu Paulista; 18-Santa Cruz do Rio Pardo; 19-Bernardino de Campos; 20-Águas de Santa Bárbara; 21-Avaré; 22-Sarutaiá; 23-São Pedro; 24- São Carlos; 25- Águas da Prata; 26- Poços de Caldas; 27- Pocinhos do Rio Verde; 28- Serra Negra; 29- Lindóia; 30- Águas de Lindóia; 31- São Lourenço; 32-Caxambu; 33-Cambuquira; 34-Lambari

Figura 16: Municípios onde foram coletadas as amostras de águas subterrâneas deste trabalho.



LEGENDA

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

Fonte: autora, 2020.

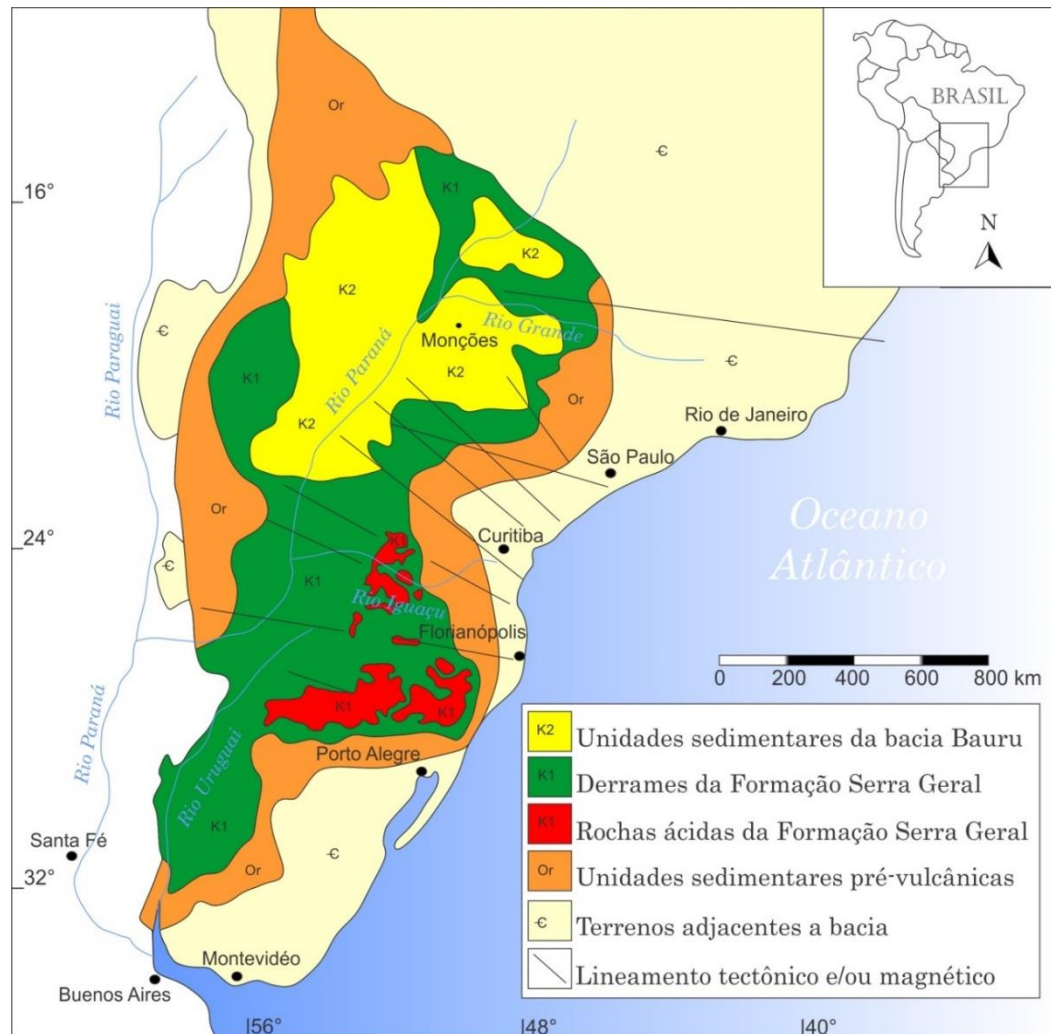
A localização dos 34 municípios restringe-se ao sul do Estado de Minas Gerais, porções oeste e central de São Paulo e centro-sul do Mato Grosso do Sul. Algumas destas cidades são conhecidas como estâncias hidrotermais pertencentes ao Circuito das Águas Paulista e ao Circuito das Águas de Minas Gerais, nas quais milhares de turistas todos os anos se direcionam buscando a qualidade de águas e tratamentos medicinais por meio de suas fontes naturais de águas.

4.1 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 do Paraná é considerada como uma bacia intracratônica Fanerozóica (com sua localização no interior de placas continentais), sua área total é aproximadamente 1500000 km², com 900 km de largura e 1800 km de comprimento. 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 (Fig. 17) (SCHNEIDER et al., 1974). 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 sequências sedimentares e magmáticas (MILANI et al., 2007).

Figura 17: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná. Legenda: € – Cambriano; Or – Ordoviciano; K1 – Cretáceo um; K2 – Cretáceo dois.



Fonte: modificado Machado (2009).

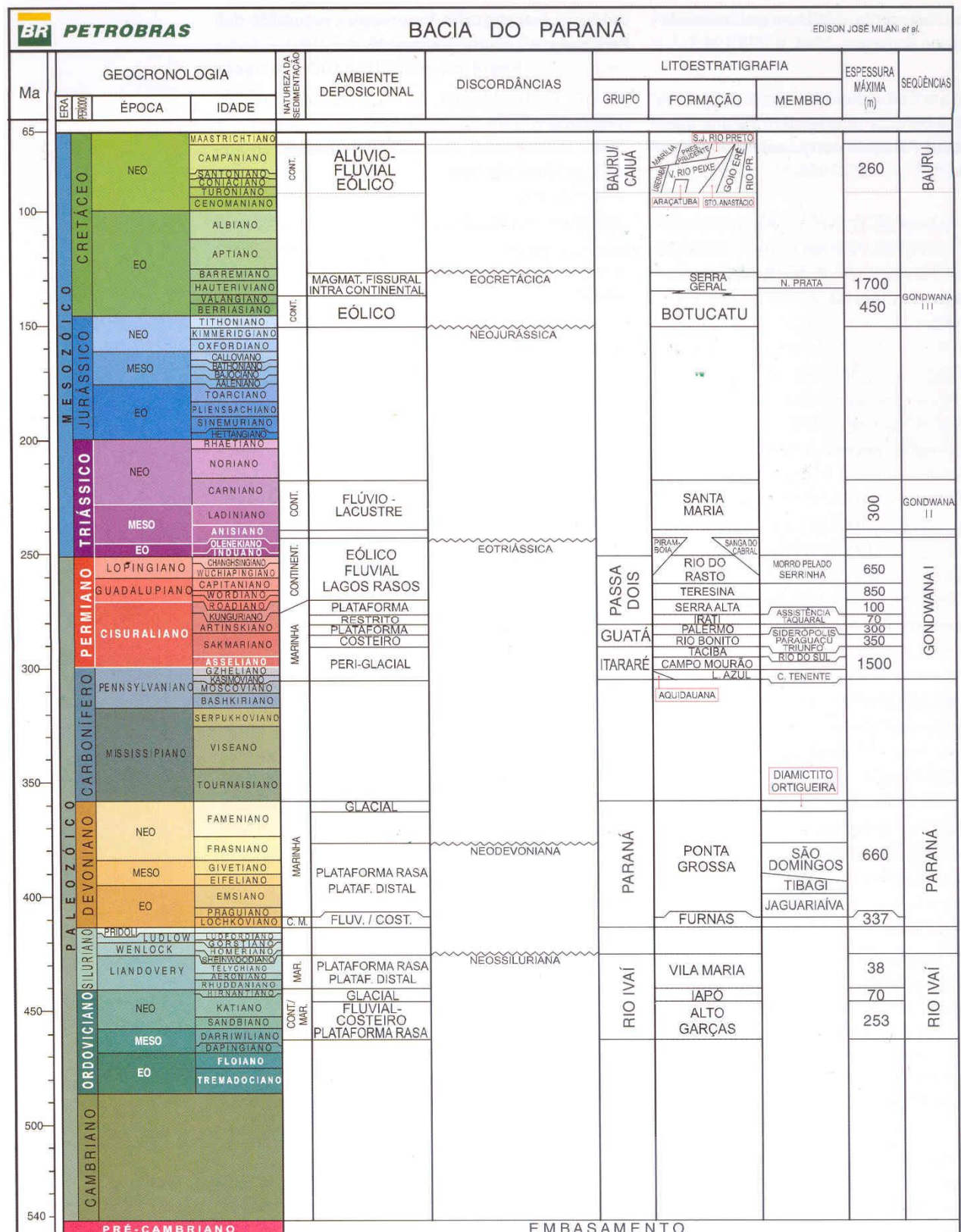
Sua origem é controversa, houve baixa ação tectônica durante sua época de evolução que está compreendida entre os períodos Ordoviciano (~ 460 Ma) até Cretáceo Inferior (~120 Ma). Os eventos tectônicos estão associados ao reativamento de estruturas do embasamento sedimentar e arcos marginais onde os processos de sedimentação foram controlados por ações orogênicas externas à área da bacia e o magmatismo presente associado à abertura do Gondwana. A Bacia do Paraná apresenta os seguintes ambientes deposicionais: marinho costeiro, glacial, eólico, fluvial-deltaico e plataformar clasto-carbonático.

Seis supersequências caracterizam a bacia, sendo as três primeiras com sedimentação definida por ciclos de transgressão e regressão produzidos pelo nível do mar durante o Paleozóico. Os três últimos equivalem a sequências sedimentares continentais com rochas vulcânicas associadas (Fig. 18) (MILANI et al. 2007):

- 1- *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-ordoviciano e compreende o período Ordoviciano-Siluriano.
- 2- *Supersequência Paraná*, tendo as Formações: Furnas (possui uma homogeneidade litológica com conglomerados basais e arenitos branco amarelados; apresenta estratificações cruzadas acanaladas e o sistema deposicional é o continental fluvial com marinho no topo) e Ponta Grossa (folhelhos, folhelhos silticos, siltitos e arenitos; apresenta marcas onduladas na estratificação e o ambiente deposicional é o marinho raso. Apresenta fósseis, compreendendo o período Devoniano.
- 3- *Supersequência Gondwana I*, contendo: *Subgrupo Itararé*, Formações Lagoa Azul, Campo Mourão, Mafra, Campo do Tenente, Taciba e Aquidauana (apresenta litologia relacionadas 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 caulínítico), Rio Bonito (arenitos, carvão, siltitos e folhelhos, ambiente deltáico), Palermo (siltitos e siltito arenoso, ambiente marinho raso). *Subgrupo Passa Dois* (golfs 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 siltito, calcário oolítico, ambiente de marés), Rio do Rastro (arenito, siltito e folhelho, ambiente deltaico). Fatores tectônicos e climáticos dificultaram a sedimentação. É a supersequência com maior instabilidade na evolução, compreendendo o período Carbonífero-Eotriássico.

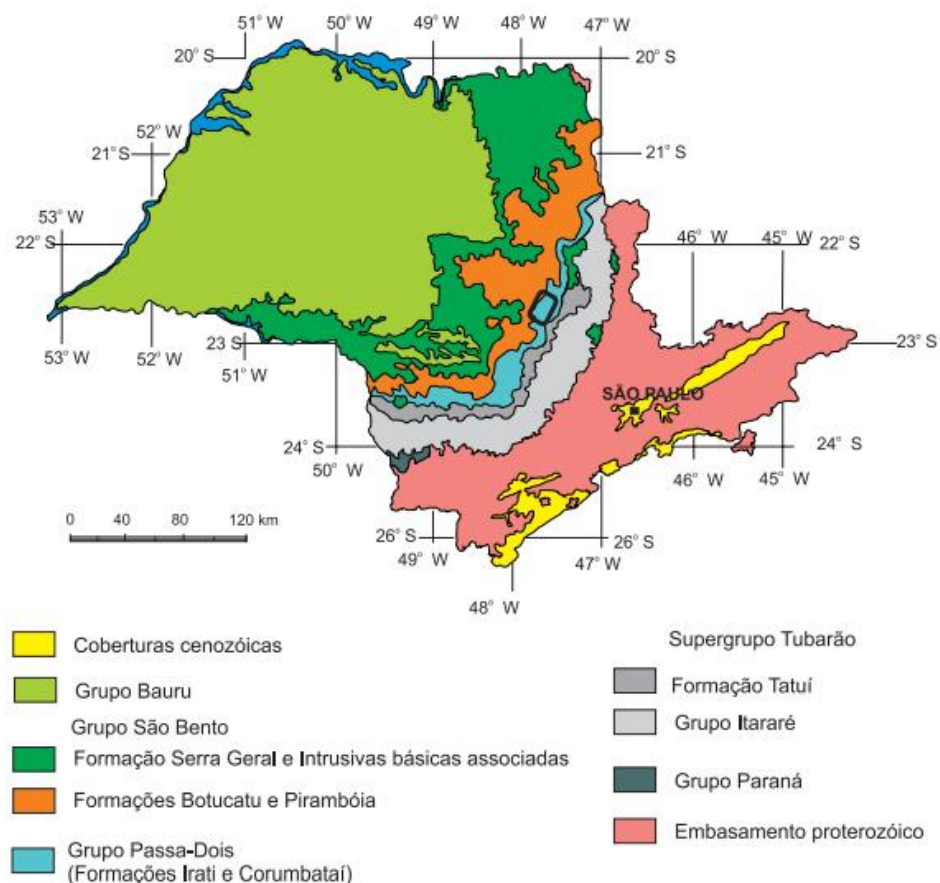
- 4- *Supersequência Gondwana II*: abrange as Formações Rosário do Sul (rica em fósseis de vegetais e animais vertebrados e invertebrados), Santa Maria e Pirambóia (arenitos flúvio-eólicos, com grãos polidos a subarredondados de granulação média a muito fina). A supersequência apresenta arenitos vermelhos e esbranquiçados e ocasionalmente arenito conglomerático. O ambiente de deposição é continental fluvial-eólico (com lagos rasos), a estratificação cruzada plano-acanalada e compreende o período Meso a Neotriássico.
- 5- *Supersequência Gondwana III*: abrange as Formações Botucatu (arenitos róseos, arenitos avermelhados com grandes 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 (apresenta intenso 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). Compreende o período Neojurássico a Eocretáceo.
- 6- *Supersequência Bauru*: compreende o *Subgrupo Bauru* (unidade siliciclástica Neocretácea pós-basáltica, cujo paleoambiente é caracterizado como semi-árido a desértico, compreendendo arenitos, arenitos argilosos, arenitos argilosos carbonatados, siltitos, argilitos e localmente 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. Compreende o período Neocretáceo.

Figura 18: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná.

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

A maior parte dos poços tubulares profundos onde foram coletadas as amostras de águas subterrâneas analisadas neste trabalho está localizada em municípios do centro e oeste paulista, nas regiões geomorfológicas: Planalto Ocidental, Cuestas Basálticas e Depressão Periférica. Alguns poços possuíam uma grande profundidade, com aproximadamente três mil metros de 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 (Fig. 19) (CASAGRANDE, 2016).

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



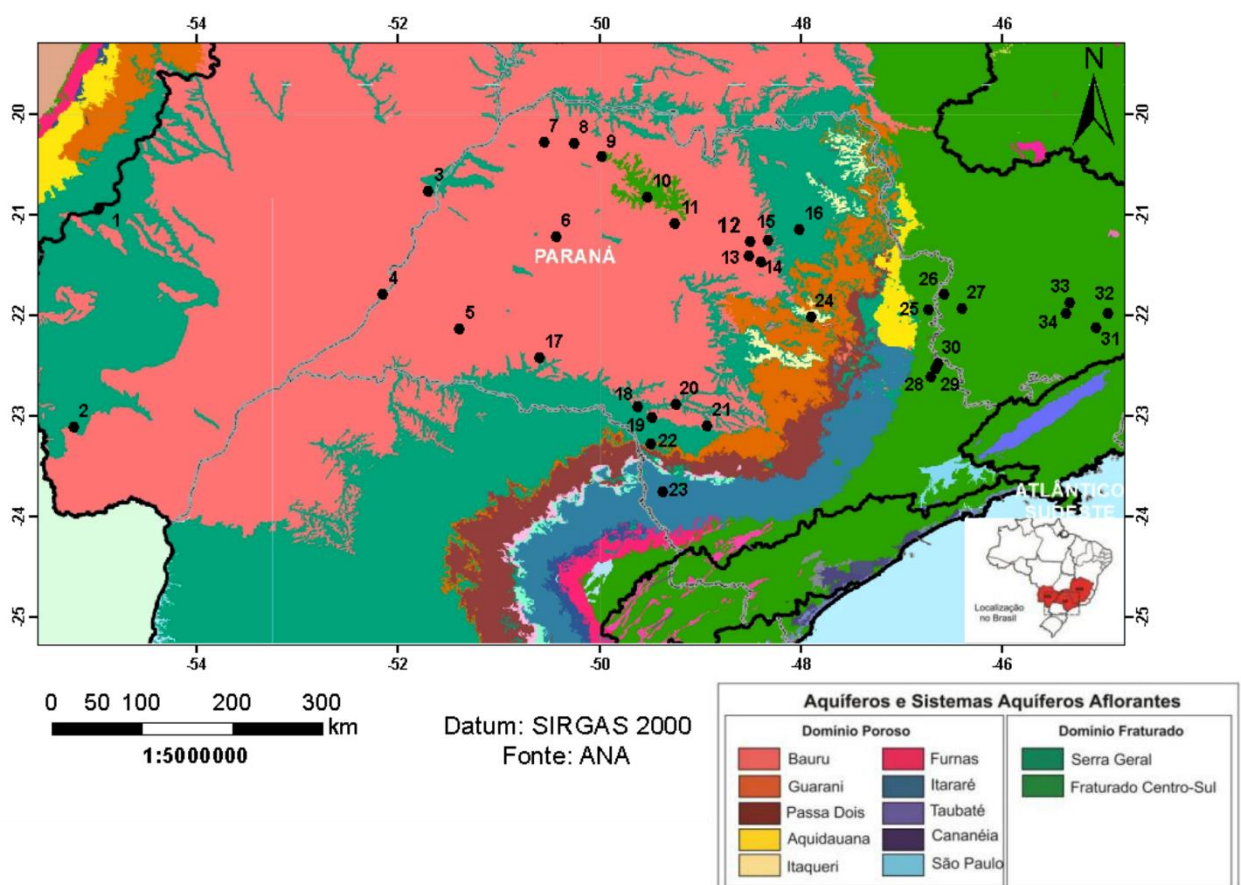
Fonte: modificado por Perinotto et al., 2008.

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) (DAEE, 2005). 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 Fig. 20, os pontos de amostragem neste estudo estão relacionados com os sistemas aquíferos explorados.

Figura 20: Cidades onde foram coletadas as amostras de água subterrânea e sistemas aquíferos aflorantes de parte do Sudeste e Centro-Oeste do Brasil.

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



Fonte: autora, 2020.

4.2 Província Hidrogeológica Escudo Oriental do Sudeste

É uma unidade hidrogeológica onde predominam rochas cristalinas como gnaisses, xistos, migmatitos, granitos, quartzitos etc., provindos de diferentes contextos geológicos. O sistema aquífero é o fraturado e seu potencial hidrogeológico é moderadamente fraco (MENTE, 2009).

Neste trabalho, alguns municípios dos Estados de São Paulo e Minas Gerais que estão inseridos 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).

4.2.1 O maciço alcalino de Poços de Caldas

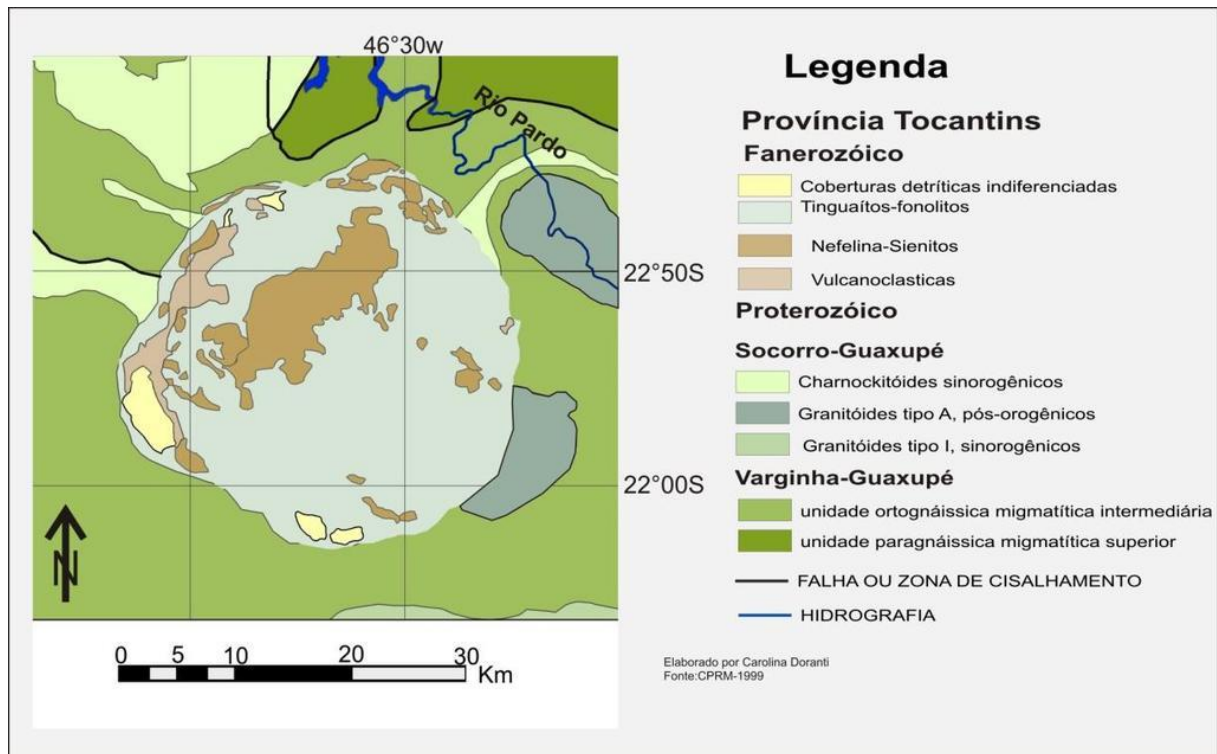
O maciço alcalino de Poços de Caldas (PCAM) é uma estrutura geológica localizada na divisa entre os estados de Minas Gerais e São Paulo. Nesse contexto estão inseridos os municípios de Poços de Caldas, Águas da Prata e Caldas. O Planalto de Poços de Caldas possui estrutura circular caracterizada por um conjunto de rochas alcalinas vulcânicas e plutônicas do período Cretáceo (TEDESCHI et al., 2015).

A região tem sido objeto de estudo em diversas pesquisas científicas, onde os primeiros trabalhos na região remontam do século XIX (1887) e os projetos de mapeamento executados nas décadas posteriores ajudaram na 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 (Fig. 21) (HASUI, 2012).

Na intrusão alcalina predominam tinguaitos e fonólitos isotrópicos, afaníticos a faneríticos de granulação fina e alterações mineralógicas representadas por aegirina e pseudoleucita. Com menos evidência ocorrem nefelinas sienitos, lujauritos e rochas piroclásticas representadas por brechas, aglomerados vulcânicos e tufos (TEDESCHI et al. 2015).

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



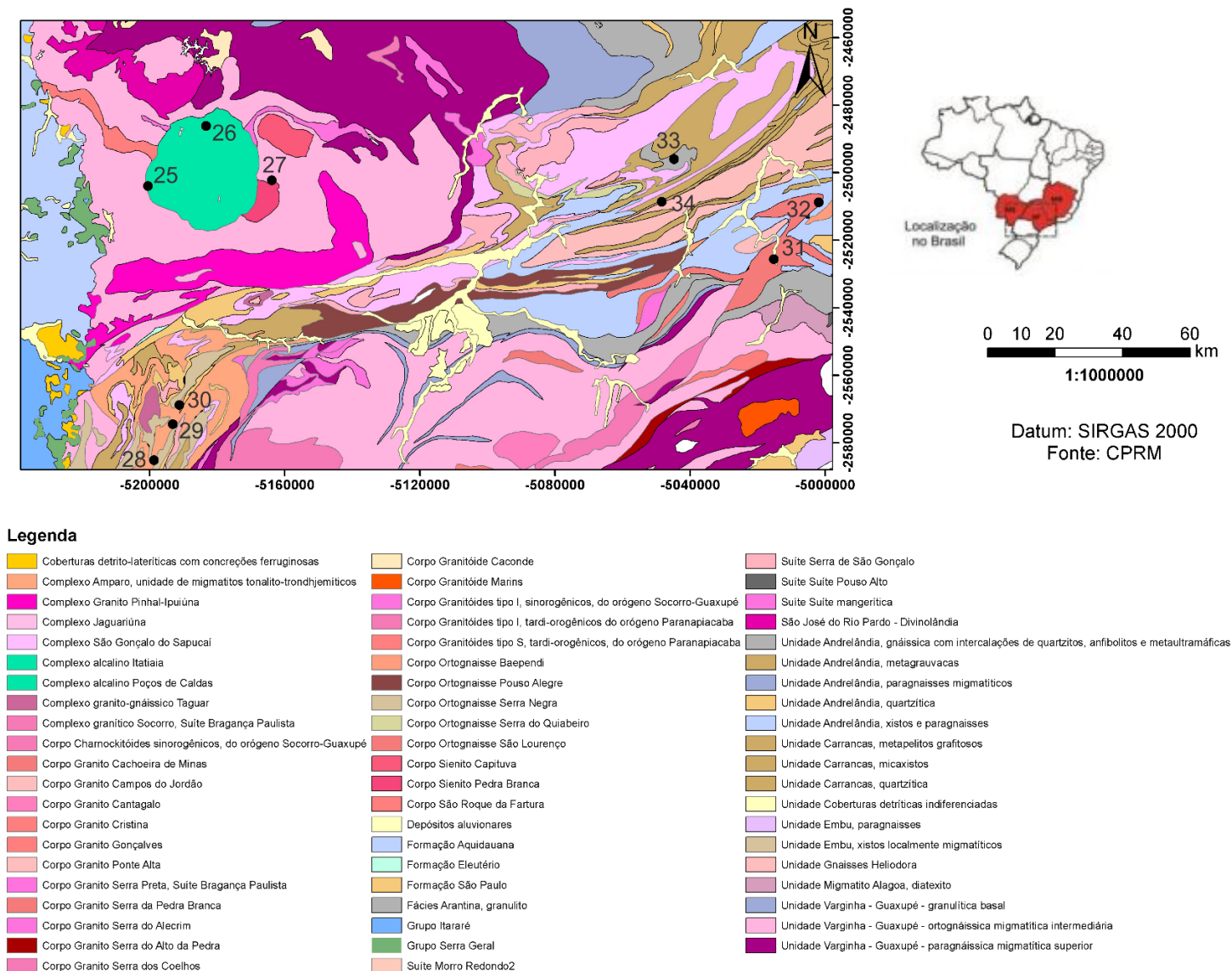
Fonte: modificado Doranti-Tiritan (2013).

Neste trabalho foram analisadas 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, TEDESCHI et al., 2015).

4.2.2 Faixa Alto Rio Grande

A Faixa Alto Rio Grande (Fig. 22) é uma porção tectônica Mesoproterozóica, periférica ao cráton do São Francisco, com elementos arqueanos e paleoproterozóicos retrabalhadas ao longo do Ciclo Brasileiro. 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).

Figura 22: Faixa Alto Rio Grande com a Nappe Socorro-Guaxupé. Municípios de amostragem: 25- Águas da Prata; 26- Poços de Caldas; 27- Pocinhos do Rio Verde; 28- Serra Negra; 29- Lindóia; 30- Águas de Lindóia; 31- São Lourenço; 32- Caxambu; 33- Cambuquira; 34- Lambari;



Fonte: autora, 2020

As porções mais antigas compreendem do Arqueano ao Neoproterozóico, sendo definidas pelos complexos Amparo (migmatitos estromáticos e flebíticos intensamente deformados, cortados por diques de biotita anfibolitos e ortognaisses) e São Gonçalo do Sapucaí (hornblenda-biotita gnaisses, tonalito-granodioríticos), e de modo mais reduzido, pelos Gnaisses Heliadora e Associação Máfico-Ultramáfico de Arcadas. Na porção oriental, ocorrem 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 apresentam uma cobertura metavulcano-sedimentar mesoproterozóica alóctone, que envolve a superfície do terreno.

O Grupo Itapira fragmenta as rochas metavulcano-sedimentares em três grandes sequências: *Subgrupo Plataform Transgressiva Carrancas* (composta por quartzitos micáceos e puros, granada-muscovita-biotita xistos, gnaisses granolepdoblásticos a oligoclásio e sillimanita, hornblenda-piroxênio gnaisses e gnaisses bandados básico-intermediário, composições dioríticas modificadas com transições calciossilicáticas e anfibolitos); *Subgrupo Grauváquica Andrelândia* (contendo granada-biotita-plagioclásio gnaisses, gnaisses calciossilicáticos, metagrauvas e anfibolitos, sendo comuns na formação sillimanita, cianita e muscovita); *Subgrupo Plataform Progradante Itapira* (caracterizada por muscovita-biotita gnaisses quartzosos, muscovita quartzito, cianita-sillimanita-granadabiotita-muscovita-quartzo xistos, gonditos, calciossilicáticas e anfibolitos) (CAMPOS NETO et al., 1990).

Os municípios de Águas de Lindóia, Lindóia e Serra Negra estão associados ao Grupo Itapira, Granito-Gnaiss Taguar, depósitos aluvionares recentes e às rochas do Complexo Amparo/São Gonçalo do Sapucaí. Sofrem influência da Falha de Monte Sião, que associa a ocorrência de fontes a fraturas com áreas de recarga possivelmente restritas a frações topograficamente mais altas 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; MORAIS, 1999, YOSHINAGA, 1990)

Na cidade de Serra Negra, as fontes Italianos, São Carlos, Santa Luzia, Santo Agostinho, Brunhara, Laudo Natel e Sant'ana se associam a gnaisses e migmatitos do Complexo Amparo e a fonte São Carlos têm como litologia pegmatitos associados a fraturas. Na Estância Hidrotermal de Lindóia ocorrem as fontes Bioleve e São Benedito (sua litologia é caracterizada 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, fazem parte do Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais. Possuem suas fontes de água normalmente associadas aos parques públicos. Sua litologia é caracterizada por ortognaisses, migmatitos e sequências metavulcanossedimentares da Faixa Alto Rio Grande. Predominam 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).

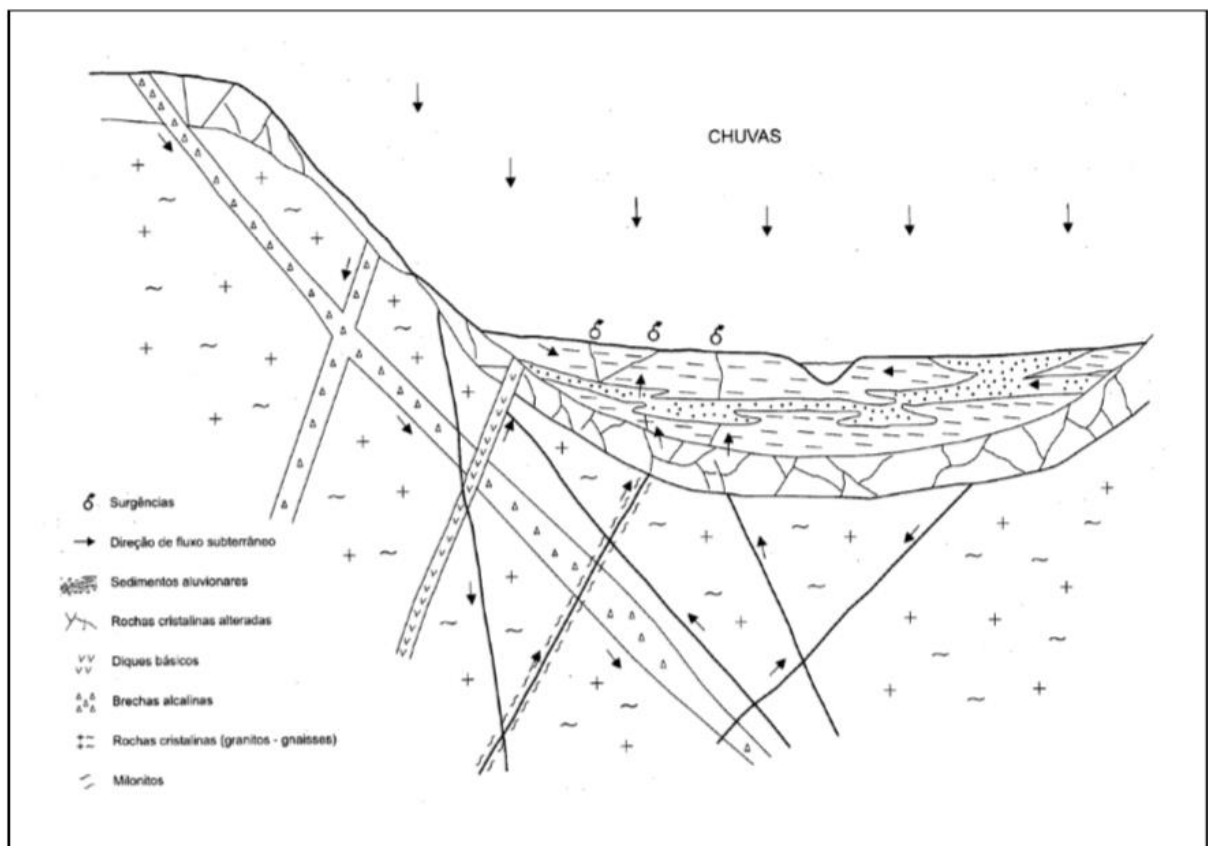
No município de Cambuquira, as fontes Roxo Rodrigues, Comandante Augusto Ferreira, Fernandes Pinheiro, Souza Lima e Regina Weneck no Parque das Águas estão localizadas em áreas dominadas por aquíferos fraturados e intergranulares, compostos por xistos granatíferos e gnaisses saprolizados, quartzitos muscovíticos e raros níveis anfibolíticos e veios pegmatóides. O complexo hidrogeológico de Lambari se assemelha ao de Cambuquira, porém, 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 exhibe em sua litologia gnaisses em conjuntura de brechas alcalinas na forma de sulcos modificados por ação hidrotermal, envoltos por sedimentos aluvionares, caracterizando um sistema aquífero intergranular (Fig. 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, situadas no Parque das Águas (localizado na base do “Morro de Caxambu” no alto da planície aluvionar).

Em São Lourenço, a litologia consiste de gnaisses intercalados por metabasitos e sulcos pegmatóides (semelhante à geologia de Cambuquira) e vasta 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: BEATO et al., 1999.

4.3 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 7) 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 7: 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
	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

5. METODOLOGIA

5.1 Pesquisa bibliográfica

Para o desenvolvimento do trabalho proposto foi feito o levantamento bibliográfico relacionado à temática do projeto. Foram pesquisados e utilizados livros, artigos, periódicos, mapas, dissertações, trabalhos acadêmicos e sites; isto para interligar os aspectos radiológicos de águas, comportamento geoquímico dos isótopos de rádio, decaimento radioativo dos isótopos, metodologias analíticas, características hidrogeoquímicas das rochas nas áreas abordadas pelo trabalho e utilização do software *Maestro* para a aquisição dos valores da atividade das amostras.

Desta forma, foram utilizados os acervos bibliográficos da UNESP, os bancos de dados online de trabalhos acadêmicos digitalizados, que são oferecidos pelas universidades mais importantes do país, sites especializados na divulgação e propagação do conhecimento científico na forma de artigos, relatórios e resumos técnicos.

5.2 Amostragem

O trabalho utilizou 109 amostras de águas subterrâneas para o desenvolvimento da metodologia proposta, que foram coletadas de diversas localidades dos estados de São Paulo, Minas Gerais e do Mato Grosso do Sul, abrangendo distintos sistemas aquíferos, os quais compreendem: Domínio poroso Bauru, Guarani, Passa Dois, Aquidauana, Itaqueri, Furnas, Itararé, Taubaté, Cananéia, São Paulo; Domínio fraturado Serra Geral, Fraturado Centro-Sul (Figura 20).

As amostras foram coletadas entre os anos de 2010 e 2015, em atividades de campo, e foram armazenadas em recipientes de PE-LD (polietileno) hermeticamente cerrados e sem a necessidade de usar materiais conservantes. Cada amostra foi armazenada nas dependências do LABIDRO – Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Departamento de Geologia e do campus da Unesp, Rio Claro, prontas para serem empregadas em trabalhos posteriores (Fig. 24).

Figura 24: Amostras de águas subterrâneas armazenadas no Labidro.



Fonte: autora, 2019.

Sobre os pontos de coleta, alguns foram de fácil acesso, pois, as amostras foram recolhidas diretamente de torneiras utilizadas com frequência como fonte de água pela população, especialmente nas estâncias hidrotermais situadas nos estados já mencionados. Os municípios em questão, têm uma parcela considerável de sua renda gerada pelo turismo, uma vez que suas águas são buscadas para diversos fins, como por exemplo, consumo e comércio de água mineral, tratamentos terapêuticos e banhos de imersão (PEREIRA 2016).

Algumas amostras foram coletadas de poços tubulares profundos que se prestam ao abastecimento urbano e tem seu gerenciamento feito pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp), explotando o aquífero Guarani, por exemplo.

5.3 Gamaespectrometria com HPGe

As meias vidas dos isótopos naturais de rádio ^{226}Ra (1622 anos), ^{224}Ra (3,66 dias), ^{223}Ra (11,1 dias) e ^{228}Ra (6,7 anos) se apresentam como um desafio a ser vencido no trabalho, uma vez que, para se conseguir medir o decaimento radioativo nas amostras de água, torna-se preciso lidar com tempos de decaimento muito distintos. Dentre eles, o isótopo ^{224}Ra é o mais difícil de medir a atividade, pois, sua meia vida é de 3,66 dias.

O método desenvolvido neste trabalho é uma adaptação de BONOTTO *et al.* (2009) e BONOTTO (2004). Os isótopos de rádio se formam 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).

No decaimento radioativo, os isótopos-pai estão continuamente formando os isótopos-filho, que, por sua vez, também vão decaindo e formando o próximo radionuclídeo da série, atingindo o equilíbrio radioativo na amostra depois de um certo tempo.

Uma vez que ocorre os decaimentos, os isótopos se acumulam, e, por esta razão, é possível medir a atividade dos isótopos de rádio a partir de um certo período de decaimento do elemento tório. A probabilidade de um núcleo decair independe do estado químico, temperatura, pressão ou presença de outros átomos.

O equipamento utilizado neste trabalho se encontra instalado no LARIN-Laboratório de Radiações Ionizantes do UNESPetro-Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo, IGCE-UNESP- Campus de Rio Claro (Figs. 25 e 26).

Figura 25: Espectrômetro HPGe instalado no UNESPetro, IGCE-UNESP- Campus de Rio Claro.

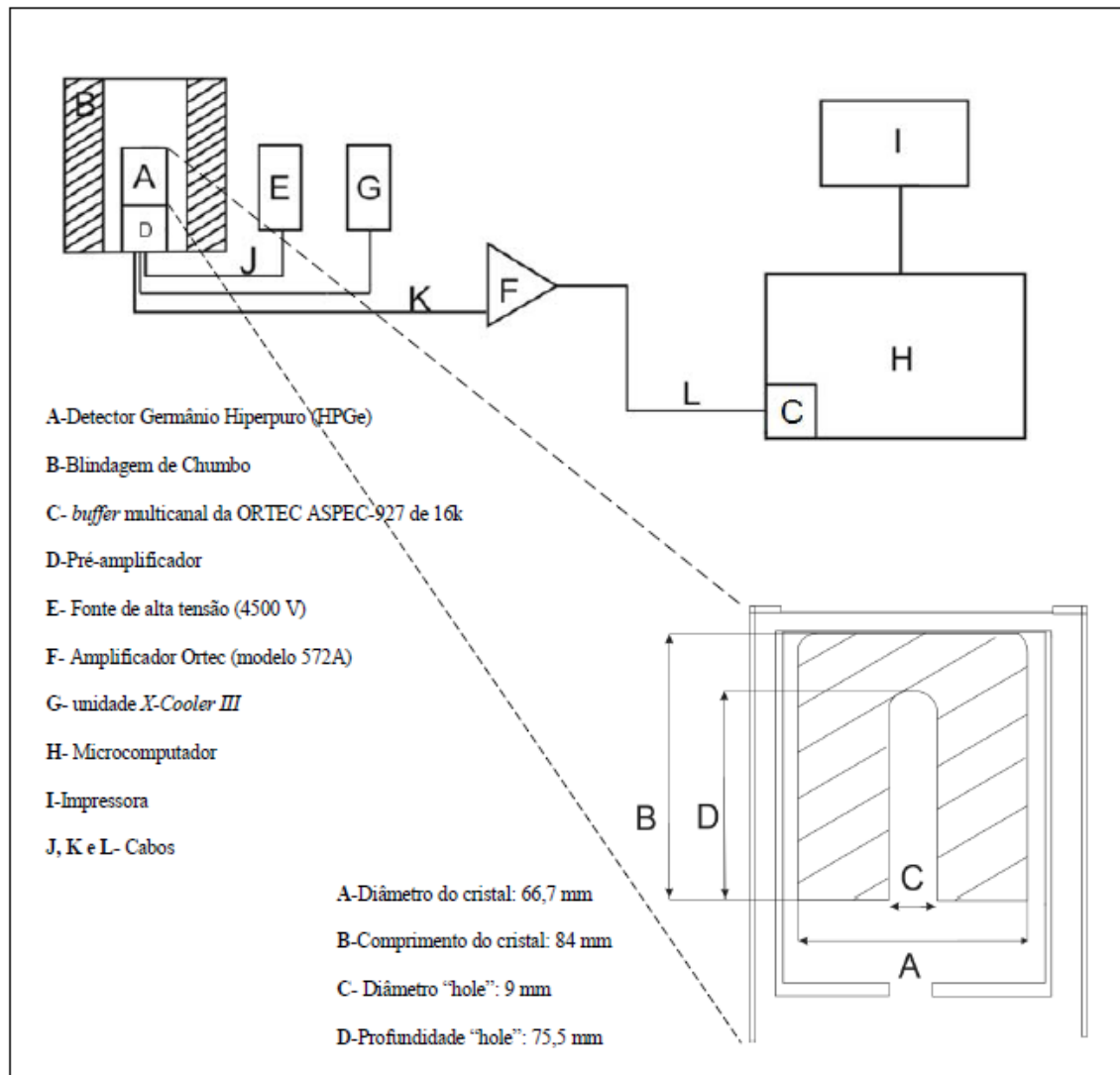


Fonte: autora, 2019.

O detector HPGe apresenta as seguintes características:

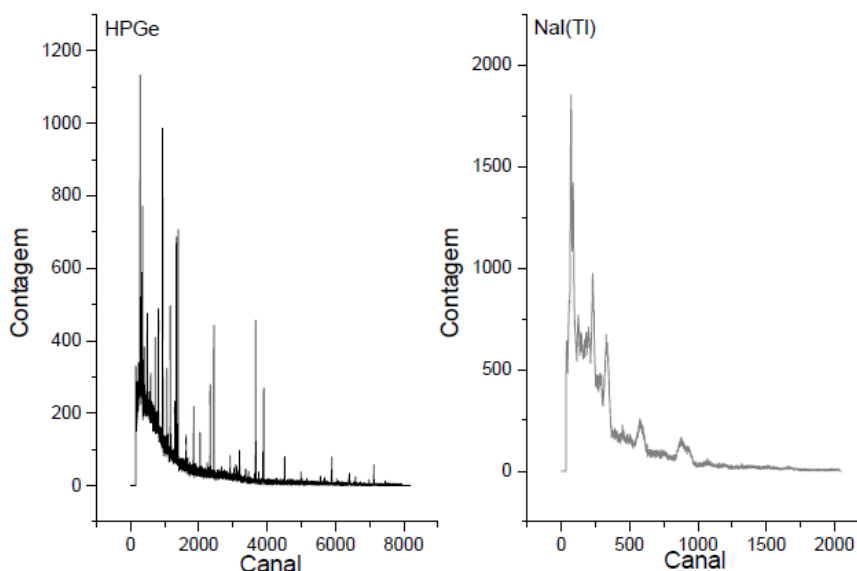
- Comprimento de 8,4 cm e diâmetro de 6,7 cm
- Voltagem de operação negativa de 4500 V
- Uso de unidade X-Cooler III para fornecer o resfriamento necessário pelo detector (77K nas CNTP) emprego do buffer multicanal da ORTEC ASPEC-927 de 16k para a aquisição de dados
- Eficiência de 63% e resolução (FWHM) de 2,1 keV no pico de 1,33 MeV do ^{60}Co
- Emprego do buffer multicanal da ORTEC ASPEC-927 de 16k para a aquisição de dados

Figura 26: Esquema geral do sistema que compõe o espectrômetro gama com detector (fora de escala) HPGe.



Fonte: Casagrande (2016)

Figura 27: Comparativo entre os espectrômetros gama HPGe e NaI(Tl), usando uma mesma amostra ambiental.



Fonte: Junior (2009)

O HPGe é um detector gama de alta resolução, tipo semiconductor. O sistema espectrométrico permanece acoplado a um equipamento de resfriamento *X-Cooler III* a fim de garantir uma temperatura próxima a 77 K, possibilitando um bom desempenho do sistema, que se baseia num detector, componentes eletrônicos que coletam e processam os sinais emitidos no detector e um software que gera a curva referente ao espectro do radionuclídeo em questão (Fig. 26). Logo, é esperado obter resultados precisos a partir dos espectros de isótopos pesados dissolvidos em águas, face sua resolução superior à dos detectores de cintilação de NaI(Tl) (Fig. 27).

Um detector do tipo semiconductor opera baseado no princípio de geração de pares elétron-lacuna para a detecção da radiação gama. A radiação incide no detector, gera um número destes pares e o campo elétrico ajustado no sistema proporciona a migração deles para o ânodo e cátodo, produzindo um sinal elétrico equivalente.

Uma vez gerados os sinais elétricos no detector, estes se deslocam através do pré-amplificador e amplificador para que sejam captados.

O *software* GammaVision da Ortec processa e cria visualmente um gráfico do espectro gama, no qual os canais (16383 no total) se encontram no eixo da abscissa e as contagens emitidas nas transições nucleares se localizam no eixo da ordenada. A medida da atividade do pico de interesse se faz pela integral da área em questão.

O método de Bonotto *et al.* (2009) utilizou um detector de NaI(Tl), que propiciou vários aspectos positivos da técnica gama instalada: baixo custo, identificação de variados radionuclídeos presentes na água, baixa absorção de raios gama pelos sais dissolvidos na própria amostra. Isto se trata de um aspecto importante quando se analisa a variação da salinidade de águas, cuja alta absorção de partículas beta é evitada na emissão dos raios gama. O sistema gama utilizado foi previamente calibrado para a obtenção da atividade beta total, minimizando o tempo de trabalho com o processamento radioquímico das amostras.

Neste trabalho, procedeu-se inicialmente o levantamento das curvas de calibração em energia, concentração (ppm) e concentração de atividade (Bq.g⁻¹). Para isto, padrões de tório, urânio e potássio (empregados em sistemas espectrométricos gama) serviram de base para a construção das curvas de concentração (ppm) e concentração de atividade (Bq.g⁻¹) por meio da análise de fotopicos, característicos dos isótopos de interesse.

Para a realização desse procedimento, foi utilizado ao menos um radionuclídeo representante das séries de decaimento do ²³⁸U, ²³⁵U e ²³²Th (Tabelas 8 e 9). A contribuição do ²³⁵U nas águas é pequena, pois, sua proporção isotópica natural é baixa (0,7204%). Não foi levada em conta a contribuição da emissão gama proveniente do decaimento do isótopo ⁴⁰K, por captura eletrônica.

O procedimento de leitura é simples. Em laboratório, as amostras são colocadas em béqueres do tipo *Marinelli* (medida de um litro em volume foi adequado para a análise). Esses frascos foram submetidos à análise pelo sistema espectrométrico gama, cujo tempo de leitura para cada amostra foi em média de 8 horas e meia para obtenção dos respectivos espectros. A análise da emissão gama no equipamento foi feita por meio do *software* Gamma Vision da Ortec, versão 6.09, instalado no espectrômetro gama disponível no LARIN-Laboratório de Radiações Ionizantes do UNESPetro-Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo.

Tabela 8: Emissões gama relacionadas ao decaimento beta 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	1,3			
^{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 9: Emissões gama relacionadas ao decaimento alfa 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)

5.3.1 Radiação de Fundo (BG)

É necessário detectar a radiação de fundo (*background*, BG) durante as análises feitas pelo sistema, pois, seu valor interfere nos resultados da atividade das amostras e, por isso deve ser subtraído da taxa de contagem nos picos analisados. A radiação de fundo foi medida por um tempo de aproximadamente 9 horas e, de um modo geral, sua quantificação foi de suma importância nos processos analíticos envolvendo o sistema espectrométrico.

Sua origem mais evidente se encontra na própria blindagem do sistema espectrométrico, juntamente com a radioatividade do ambiente, ar, solo, subsolo e materiais constituintes da própria sala de medidas. Juntamente com o chumbo que constitui a blindagem, encontram-se outros radionuclídeos das séries de decaimento do urânio e tório que podem afetar a atividade medida nas amostras.

5.3.2 Calibração do sistema em energia

A calibração em energia do espectrômetro gama é fundamental para tornar a leitura exequível. Para esta finalidade, empregaram-se fontes monoenergéticas com energia conhecida, uma vez que correlaciona a energia gama de um determinado radionuclídeo (pico) com seu respectivo canal. Os picos gama utilizados na calibração que foram executadas são provenientes de fontes artificiais radioativas, consistindo em ^{137}Cs e ^{60}Co e fontes radioativas naturais (^{40}K e ^{214}Bi).

Mediante os canais dos picos de ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{40}K e ^{214}Bi , foi gerada a curva de calibração em energia do sistema (Tabela 10). A curva descreve no eixo da abscissa o número do canal do sistema e no eixo da ordenada o valor da energia gama. O valor de energia correspondente a 2505 keV se refere ao “pico soma” que pertence à soma das energias das outras duas transições nucleares associadas ao ^{60}Co (1173,237 e 1332,501 keV) (Fig. 28). A ocorrência deste pico ocorre num nível intermediário de energia quando a meia-vida é curta se comparada ao tempo de resposta do detector HPGe, uma vez que existem transições nucleares coincidentes (DUARTE, 2002).

Figura 28: Espectro gama dos padrões de ^{60}Co e ^{137}Cs utilizados para calibração em energia.

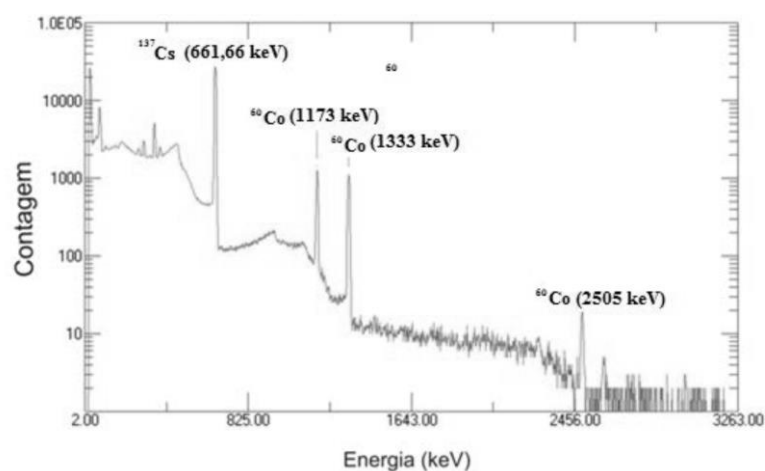


Tabela 10: Calibração em energia para o sistema utilizado.

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

5.3.3 Calibração do sistema em concentração

A calibração do sistema gama em concentração foi realizada para diferentes 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, consistindo em pechblenda e areia monazítica. A partir dos espectros obtidos foram localizados os picos de interesse para as calibrações em beta e alfa (Tabela 11).

Tabela 11: Radionuclídeos utilizados nas calibrações em concentração e atividade do sistema espectrométrico gama.

Série	Radionuclídeo	Energia gama keV	Intensidade %	Decaimento
^{238}U	^{226}Ra	186,1	3,505	α
^{235}U	^{223}Ra	269	13,7	α
^{232}Th	^{224}Ra	240,986	4,1	α
^{232}Th	^{228}Ac	911,21	25,8	β
^{232}Th	^{228}Ac	968,97	15,8	β

O gráfico de calibração em concentração foi produzido pelo *software* Excel. No eixo da abcissa o parâmetro foi a intensidade efetiva (taxa de contagem por massa), enquanto no eixo da ordenada o parâmetro foi a concentração de urânio ou tório (ppm) dos padrões.

Para realizar a calibração do sistema gama visando a leitura do ^{226}Ra (186,1010 keV), há sobreposição do pico do ^{235}U (185,7121 keV), ambos associados a emissões alfa pertencentes à série de decaimento do ^{238}U e ^{235}U , nessa ordem. Devido à ausência de picos isolados, não foi possível escolher outros picos, apesar da alta resolução do detector HPGe empregado. O representante da série ^{235}U foi o isótopo ^{223}Ra (269 keV), emissor alfa.

Procedeu-se a determinação da taxa de contagem (número de contagens dividido pelo tempo de contagem, cps) no pico de interesse, subtraindo-se as contagens totais na região do pico das contagens da radiação de fundo (BG).

Os padrões de tório provenientes do “New Brunswick laboratory” do U.S. Department of Energy”, Estados Unidos, são constituídos por areia monazítica. Além deles, foram usados padrões elaborados no LABIDRO (Laboratório de Isótopos e Hidroquímica), a partir de amostras de sedimento de corrente proveniente do Morro do Ferro (Poços de Caldas, MG).

Para leituras de ^{228}Ra da série do ^{232}Th , os picos corresponderam ao nuclídeo ^{228}Ac , emissor beta da série do ^{232}Th . Os picos gama usados para o ^{228}Ac foram os de maior intensidade, com energias de 911,21 e 968,97 keV.

Na série do ^{232}Th , houve possibilidade de calibração do sistema para o ^{224}Ra (240,986 keV). O nuclídeo se apresenta sobreposto ou muito próximo a picos relativamente intensos: ^{212}Pb (238,632 keV, da série do ^{232}Th), ^{227}Th (235,971 keV, da série do ^{235}U) e ^{214}Pb

(241,997 keV, da série do ^{238}U). Desta forma, foi necessário fazer correções para as concentrações de U e Th nas amostras, visando separar as diferentes contribuições para cada pico de interesse.

5.3.4 Calibração do sistema em concentração de atividade

Para calibrar o sistema espectrométrico em concentração de atividade, foram empregados os mesmos padrões referidos anteriormente que possuem concentrações conhecidas dos núclídeos de interesse. Então, foram feitos cálculos da atividade de cada padrão utilizado, considerando os valores de atividade específica de cada radionuclídeo (Tabela 12), bem como a concentração de cada um dos padrões. Depois, o valor obtido foi relacionado à massa dos padrões utilizados na calibração (Bq/g).

Tabela 12: Valores de atividade específica utilizados para tório e urânio.

Nuclídeo	Atividade Específica Bq/g
^{232}Th	4057
^{238}U	12437

Fonte: Pearce (2008)

De acordo com essas informações, foram geradas as curvas de calibração em concentração de atividade, onde os gráficos apresentam, no eixo da abscissa a variável expressa em cps.g^{-1} (intensidade efetiva) para cada um dos picos de interesse e; no eixo da ordenada, o valor de atividade obtido conforme os parâmetros já mencionados (Bq.g^{-1}). Nas Tabelas 13 e 14 constam informações destes padrões.

Tabela 13: Dados de atividade (Bq) e atividade 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 14: 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

5.3.5 Eficiência de detecção do espectrômetro gama

Para os cálculos envolvendo a eficiência de detecção, alguns critérios foram utilizados visando maior confiabilidade nos resultados: quantidade de amostra empregada na análise, utilização de padrões certificados, diluição adequada dos padrões, padronização dos recipientes, tempo de contagem. A eficiência de detecção do sistema espectrométrico depende propriamente da energia da radiação gama incidente no detector e seus valores possuem uma tendência a ser inversamente proporcional ao aumento de energia da emissão gama.

Demais fatores como absorção, auto absorção, dispersão da radiação e disposição geométrica da amostra também interferem neste quesito, especialmente este último, onde foram comparadas as eficiências de detecção entre fontes pontuais e recipientes do tipo *Marinelli*, conforme descrito por RODRIGUES *et al.*, (2011) e JUNIOR *et al.*, (2009).

A eficiência de detecção (ϵf) trata-se da razão entre o número de eventos detectados e o real número de decaimentos efetuados pela fonte radioativa, da mesma forma conhecida como contagens medidas (cps) pela taxa de desintegração teórica (dps), conforme a fórmula:

$$\epsilon f(\%) = \frac{cps}{dps}$$

assim:

$$\epsilon f(\%) = \frac{(cps - BG)}{f\% \cdot A}$$

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)

Para obtenção de uma curva de eficiência do espectro gama referentes as energias dos isótopos de rádio, foi utilizado o radionuclídeo ^{228}Ac usando as seguintes energias da radiação gama associada ao radioisótopo: 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV que está detalhado em *6.4 Curva de Calibração da Eficiência de Detecção (ϵf)*.

5.3.6 Concentração de atividade das amostras

Depois de calculada a eficiência de detecção (ϵf), será realizado o cálculo da atividade (A) das amostras referente a cada uma das séries de decaimento já mencionadas, baseando-se na equação a seguir:

$$A = \frac{cps - BG}{f\% \cdot \epsilon f(\%)}$$

Sendo “V” o volume da amostra expresso em litros, pode-se obter o valor final em concentração de atividade (atividade por volume, Bq/L), também denominada algumas vezes como atividade específica (As):

$$As = \frac{A}{V}$$

Será necessário fazer correções quando os picos de interesse para esse trabalho se encontrarem sobrepostos ou com interferência de outros radionuclídeos, especificamente para o ^{226}Ra e ^{224}Ra .

Os cálculos necessários para correção dos picos sobrepostos do ^{226}Ra e ^{235}U envolverá o uso da equação descrita por RODRIGUES et al., 2011, a seguir, levando em conta a razão entre as taxas de decaimento (cps) do ^{235}U e ^{238}U , ou seja, a taxa de decaimento do ^{226}Ra no pico total obtido pela análise espectrométrica da amostra:

$$\varepsilon_f (\%) = \frac{TS - TB}{f \cdot AS}$$

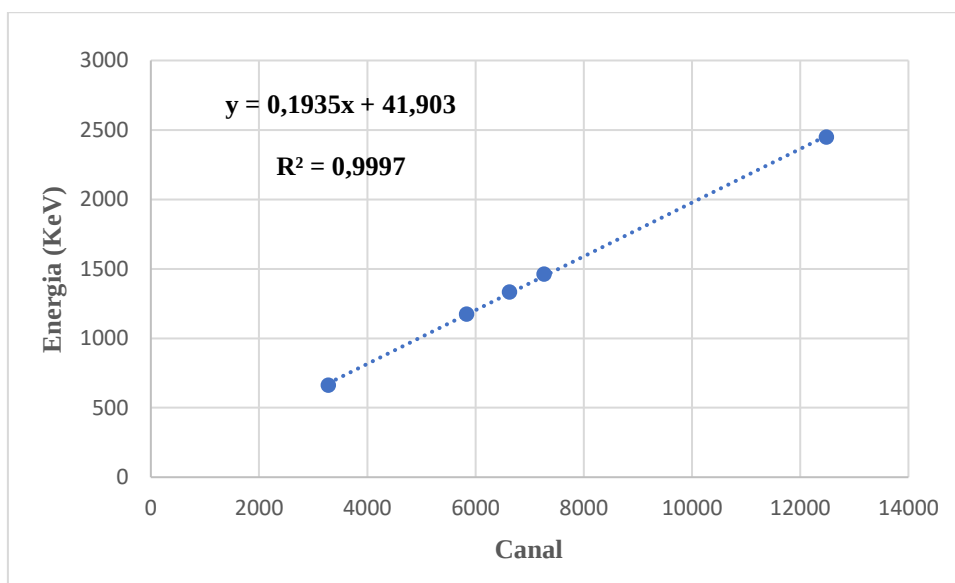
Para o ^{224}Ra , o pico reflete a contribuição de três séries de decaimento distintas: ^{238}U (^{214}Pb), ^{235}U (^{227}Th) e ^{232}Th (^{212}Pb e ^{224}Ra). Correções serão igualmente necessárias para a filtragem dos dados de ^{224}Ra .

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Calibração em energia

A curva de calibração em energia apresentou-se adequada e compatível com os padrões geralmente referidos na literatura, fornecendo um satisfatório coeficiente de correlação. Os valores obtidos foram adequadamente definidos pela função: $y = 0,1935x + 41,903$; onde y é a energia (em keV) e x representa o número do canal no analisador multicanal. O ajuste dos pontos à curva correspondeu a um valor de $R^2 = 0,9997$ (Fig. 29).

Figura 29: Curva de calibração em energia do gamaespectrômetro baseado no detector HPGe.



6.2 Calibração em concentração

A calibração em concentração e concentração de atividade dos isótopos ^{226}Ra e ^{223}Ra foram feitas utilizando os valores dos padrões de urânio conforme descritos na Tabela 15:

Tabela 15: Dados utilizados para a calibração em concentração e concentração de atividade dos isótopos ^{226}Ra e ^{223}Ra , relativo aos padrões de urânio.

Código do Padrão de Urânio	Massa (g)	Concentração U (ppm)	U (%)	U (g)	Atividade (Bq)	Atividade por massa (Bq/g)
NBL-101-A	50	10000	1	0,5	6218,5	124,37
NBL-102-A	50	1000	0,1	0,05	621,85	12,437
NBL-103-A	50	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	10	0,001	0,0005	6,21	0,12437

A calibração em concentração e concentração de atividade dos isótopos ^{224}Ra e ^{228}Ra foram feitas utilizando os valores dos padrões de tório conforme descritos na Tabela 16. A calibração em concentração dos padrões de tório para o ^{228}Ra foram feitas levando em conta seus descendentes: ^{228}Ac (energia = 911,21 keV e intensidade absoluta $f = 25,8\%$) e ^{228}Ac (energia 968,97 keV e intensidade absoluta $f \% = 15,8$).

Tabela 16: Dados utilizados para a calibração em concentração e concentração de atividade dos isótopos ^{224}Ra e ^{228}Ra , relativo aos padrões de tório.

Código do Padrão de Tório	Massa (g)	Concentração Th (ppm)	Th (%)	Th (g)	Atividade (Bq)	Atividade por massa (Bq/g)
NBL-106-A	50	10000	1	0,5	2028,50	40,57
NBL-107-A	50	1000	0,1	0,05	202,85	4,057
NBL-108-A	50	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	10	0,001	0,0005	2,02	0,04057

6.2.1 ^{226}Ra

A calibração em concentração dos padrões de urânio para o ^{226}Ra (energia = 186,10 keV e intensidade absoluta $f = 3,6\%$) foi realizada a partir dos dados expressos nas Tabelas 15 e 17, que permitiram traçar a curva. Para separar o valor da contribuição da atividade do ^{235}U no pico do ^{226}Ra foi necessário levar em conta fator de correção relacionado com as constantes de decaimento do ^{235}U e ^{226}Ra e respectivas intensidades absolutas no pico obtido ($^{235}\text{U} + ^{226}\text{Ra}$), cuja contribuição do ^{226}Ra corresponde a 5,9% do pico obtido (TZORTZIS et al., 2003; CASAGRANDE & BONOTTO, 2018; RODRIGUES et al., 2011).

$$\log(y) = 0,9619 \log(x) - 5,1972$$

y é a concentração de urânio da fonte radioativa padrão (ppm)

x é a intensidade efetiva (I_e , cps/g), conforme descrita na Tabela 17

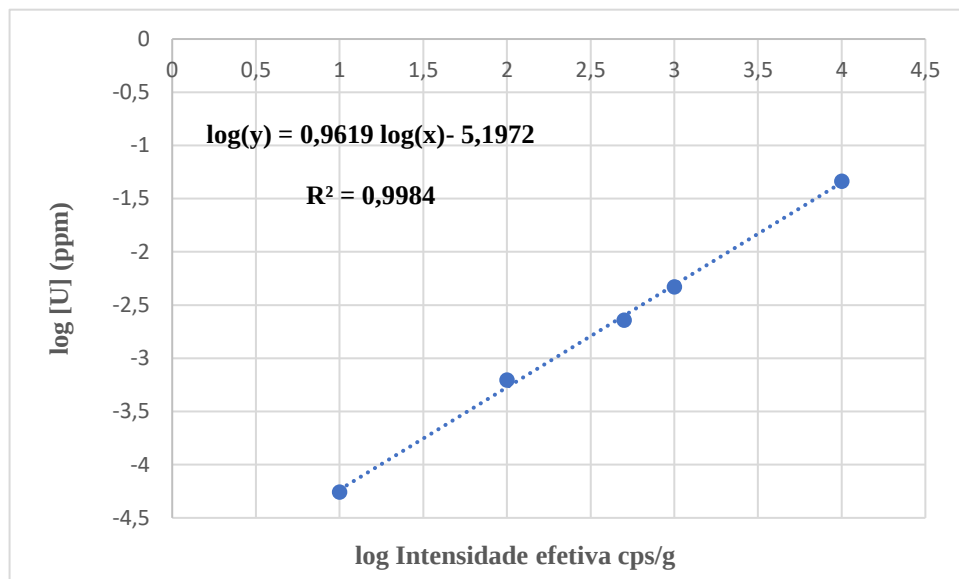
O coeficiente de correlação obtido pela interpolação dos dados é $R^2 = 0,9984$ e a

porcentagem isotópica do ^{238}U no padrão é 99,3%.

Tabela 17: Dados obtidos para a calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{226}Ra , utilizando o fator de correção.

Código do Padrão de Urânio	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Taxa de contagem BG	Taxa de contagem (cps)	I_e (cps/g)	$I_e \cdot 0,059$ (cps/g)
NBL-101-A	890-932	261,66	10239	0,075372693	39,05556058	0,781111211	0,046085561
NBL-102-A	890-932	1211,44	4883	0,075372693	3,95536753	0,07910735	0,004667334
NBL-103-A	890-932	7744,32	15556	0,075372693	1,933325295	0,038666505	0,002281324
NBL-104-A	890-932	11027,9	6533	0,075372693	0,517033839	0,010560331	0,00062306
NBL-105-A	890-932	79403,76	9712	0,075372693	0,046938895	0,000938777	0,000055387

Figura 30: Curva de calibração em concentração referente ao pico do ^{226}Ra .



6.2.2 ^{223}Ra

A calibração em concentração dos padrões de urânio para o ^{223}Ra (energia = 269 keV e intensidade absoluta $f = 13,7\%$) foi realizada a partir dos dados expressos nas Tabelas 15 e 18, que permitiram traçar a curva (Fig. 31):

$$\log(y) = 0,9265 \cdot \log(x) - 4,386$$

y é a concentração de urânio da fonte radioativa padrão (ppm),

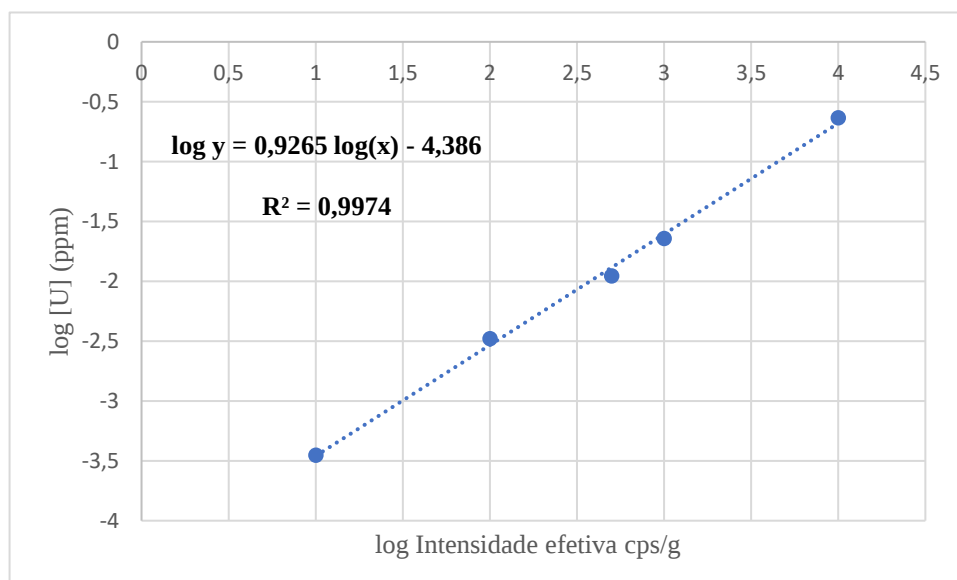
x é a intensidade efetiva (I_e , cps/g), conforme descrita na Tabela 18

O coeficiente de correlação obtido pela interpolação dos dados é $R^2 = 0,9974$ e a porcentagem isotópica do ^{235}U no padrão é 0,7%.

Tabela 18: Dados obtidos para calibração dos padrões de urânio em leituras relativas ao pico do ^{223}Ra .

Código do Padrão de Urânio	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Taxa de contagem BG	Taxa de contagem (cps)	Ie (cps/g)
NBL-101-A	1312-1355	261,66	3046	0,032490021	11,6085709	0,232171418
NBL-102-A	1312-1355	1211,44	1419	0,032490021	1,138843268	0,022776865
NBL-103-A	1312-1355	7744,32	4545	0,032490021	0,554391719	0,011087834
NBL-104-A	1312-1355	11027,9	2149	0,032490021	0,162379355	0,003316571
NBL-105-A	1312-1355	79403,76	3979	0,032490021	0,017620956	0,000352419

Figura 31: Curva de calibração em concentração referente ao pico do ^{223}Ra .



6.2.3 ^{224}Ra

A calibração em concentração dos padrões de tório para o ^{224}Ra (energia = 241 keV e intensidade absoluta $f = 4,1\%$) foi realizada a partir dos dados expressos nas Tabelas 16 e 19, que permitiram traçar a curva. Com o ^{224}Ra também acontece uma sobreposição de picos, porém, nesse 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 o valor efetivo da contribuição do ^{224}Ra no pico foi levado em conta fator de correção envolvendo as constantes de decaimento e a intensidade absoluta de cada um desses radionuclídeos, cuja contribuição do ^{224}Ra corresponde a 0,03% do pico obtido (TZORTZIS et al., 2003; CASAGRANDE & BONOTTO, 2018; RODRIGUES et al., 2011).

$$\log(y) = 0,9282 \log(x) - 7,1622$$

y é a concentração de tório da fonte radioativa padrão (ppm),

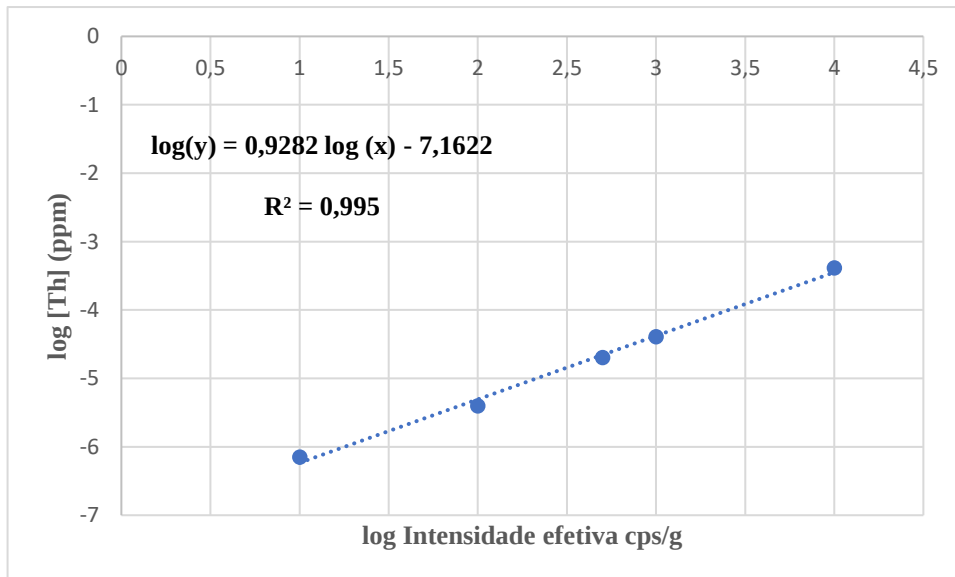
x é a intensidade efetiva (I_e , cps/g), conforme descrita na Tabela 19

O coeficiente de correlação obtido pela interpolação dos dados é **$R^2 = 0,995$** .

Tabela 19: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{224}Ra utilizando o fator de correção.

Código do Padrão de Tório	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Taxa de contagem BG	Taxa de contagem (cps)	Ie (cps/g)	Ie . 0,0003 (cps/g)
NBL-106-A	1148-1206	197,78	13562	0,059939885	68,51119977	1,370223995	0,000411067
NBL-107-A	1148-1206	757,18	5156	0,059939885	6,749537386	0,134990747	$4,04972 \cdot 10^{-05}$
NBL-108-A	1148-1206	1204,34	4114	0,059939885	3,356038991	0,067120779	$2,01362 \cdot 10^{-05}$
NBL-109-A	1148-1206	6049,86	4297	0,059939885	0,650324484	0,013282771	$3,98483 \cdot 10^{-06}$
NBL-110-A	1148-1206	20585,60	3665	0,059939885	0,118105838	0,002362116	$7,08635 \cdot 10^{-07}$

Figura 32: Curva de calibração em concentração referente ao pico do ^{224}Ra



6.2.4 ^{228}Ac (energia 911,21 keV)

A calibração em concentração dos padrões de tório para o ^{228}Ra foi feita levando em conta seu descendente ^{228}Ac (energia = 911,21 keV e intensidade absoluta $f = 25,8\%$) e os dados obtidos nas Tabelas 16 e 20, que permitiram traçar a curva (Fig. 33):

$$\log(y) = 1,003 \cdot \log(x) - 4,6362$$

y é a concentração de tório da fonte radioativa padrão (ppm),

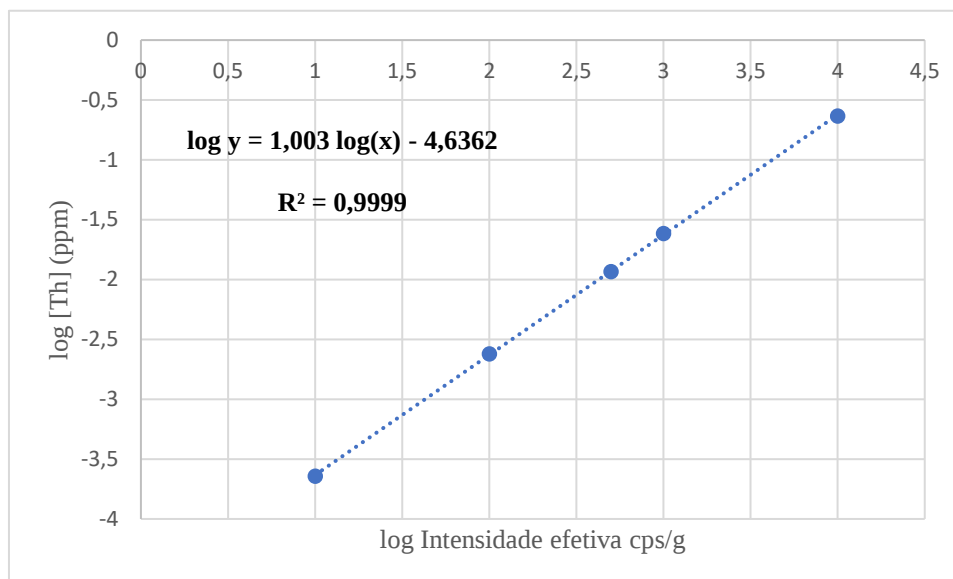
x é a intensidade efetiva (Ie, cps/g), conforme descrita na Tabela 20

O coeficiente de correlação obtido pela interpolação dos dados é **R² = 0,9999**

Tabela 20: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ²²⁸Ac (energia 911,21 keV).

Código do Padrão de Tório	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Taxa de contagem BG	Taxa de contagem (cps)	Ie (cps/g)
NBL-106-A	4510-4600	197,78	2305	0,017072765	11,63729067	0,232745813
NBL-107-A	4510-4600	757,18	930	0,017072765	1,211168868	0,024223377
NBL-108-A	4510-4600	1204,34	724	0,017072765	0,584086376	0,011681727
NBL-109-A	4510-4600	6049,86	814	0,017072765	0,117475803	0,002399424
NBL-110-A	4510-4600	20585,60	586	0,017072765	0,011393735	0,000227874

Figura 33: Curva de calibração em concentração referente ao pico do ^{228}Ac (energia 911,21 keV).



6.2.5 ^{228}Ac (energia 968,97 keV)

A calibração em concentração dos padrões de tório relativamente ao ^{228}Ac (energia 968,97 keV e intensidade absoluta $f = 15,8\%$) foi feita com os dados obtidos nas Tabelas 16 e 21, que permitiram traçar a curva (Fig. 34):

$$\log(y) = 0,9766 \cdot \log(x) - 4,6874$$

y é a concentração de tório da fonte radioativa padrão (ppm),

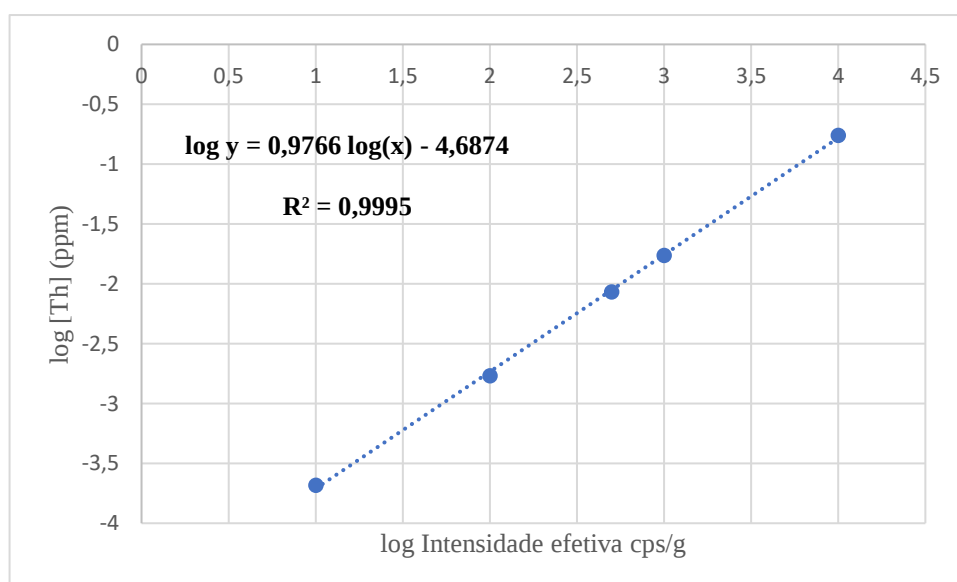
x é a intensidade efetiva (I_e , cps/g), conforme descrita na Tabela 21

O coeficiente de correlação obtido pela interpolação dos dados é $R^2 = 0,9995$.

Tabela 21: Dados obtidos para calibração dos padrões de tório em leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (energia 968,97 keV).

Código do Padrão de Tório	Canal	Tempo de contagem (s)	Número de contagens	Taxa de contagem BG	Taxa de contagem (cps)	Ie (cps/g)
NBL-106-A	4795-4885	197,78	1722	0,013840052	8,692803694	0,173856073
NBL-107-A	4795-4885	757,18	667	0,013840052	0,86706013	0,017341202
NBL-108-A	4795-4885	1204,34	534	0,013840052	0,429556331	0,008591126
NBL-109-A	4795-4885	6049,86	591	0,013840052	0,083848158	0,001712584
NBL-110-A	4795-4885	20585,60	499	0,013840052	0,010400193	0,000208003

Figura 34: Curva de calibração em concentração referente ao pico do ^{228}Ac (energia 968,97 keV).



6.3 Calibração em concentração de atividade

6.3.1 ^{226}Ra

Na Figura 35 consta a curva obtida para as atividades dos padrões de U relativamente ao pico do ^{226}Ra .

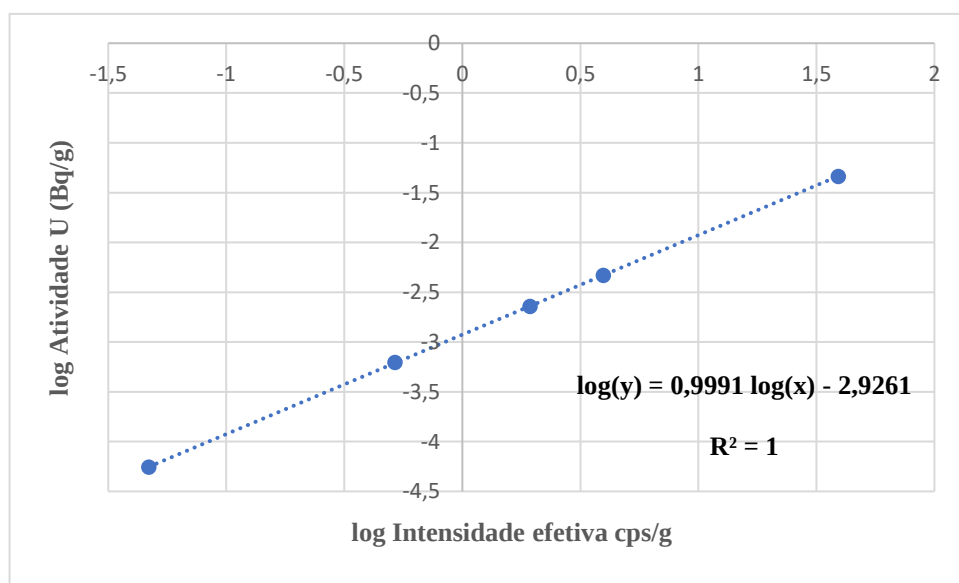
y é a atividade em Bq/g do padrão de urânio

x é a intensidade efetiva (cps/g)

$$\log(y) = 0,9991 \cdot \log(x) - 2,9261$$

O coeficiente de correlação é $R^2 = 1$.

Figura 35: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) referente ao pico do ^{226}Ra .



6.3.2 ^{223}Ra

Na Fig. 36 consta a curva obtida para as atividades dos padrões de U relativamente ao pico do ^{223}Ra .

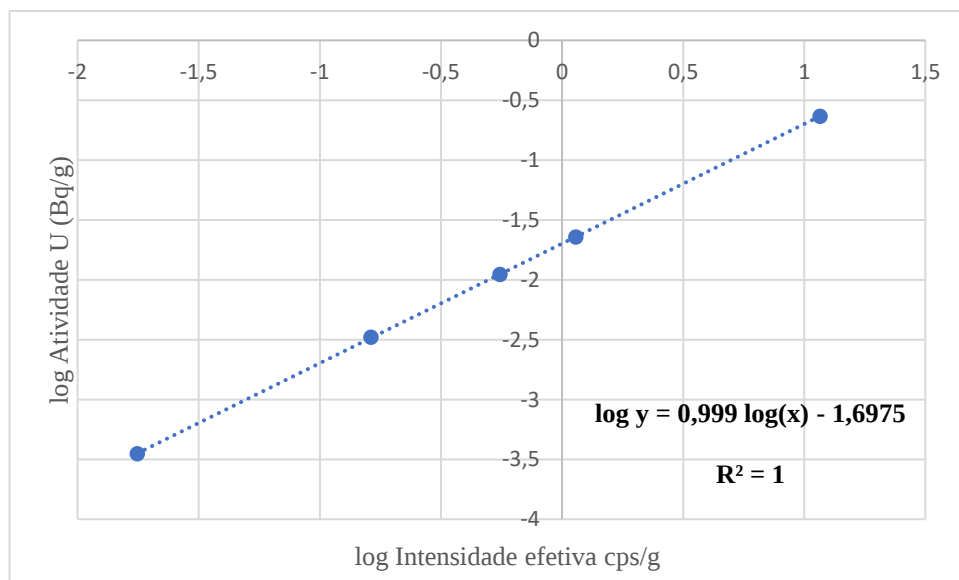
y é a atividade em Bq/g do padrão de urânio

x é a intensidade efetiva (cps/g)

$$\log(y) = 0,999 \cdot \log(x) - 1,6975$$

O coeficiente de correlação é $R^2 = 1$.

Figura 36: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativa ao pico do ^{223}Ra .



6.3.3 ^{224}Ra

Na Figura 37 consta a curva obtida para as atividades dos padrões de Th relativamente ao pico do ^{224}Ra .

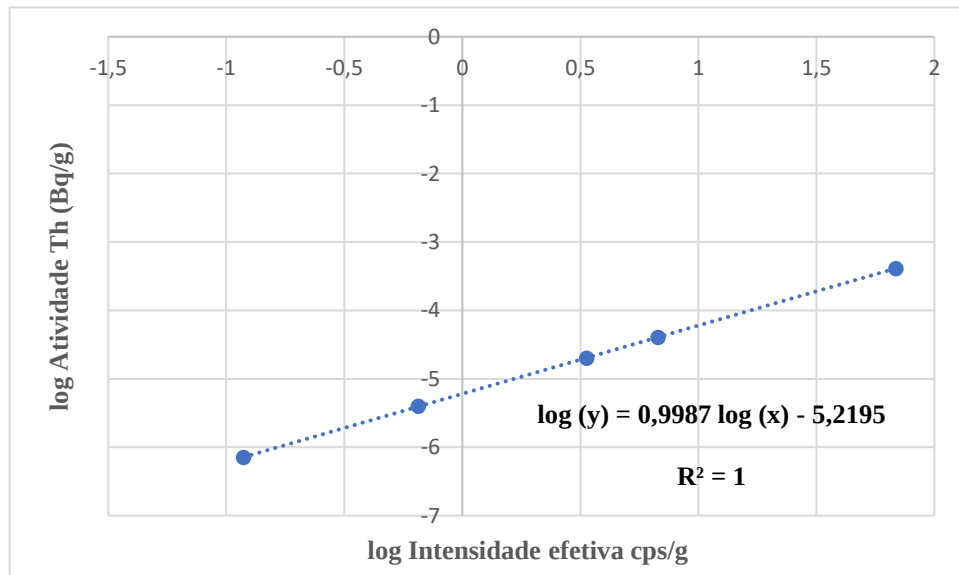
y é a atividade em Bq/g do padrão de tório

x é a intensidade efetiva (cps/g)

$$\log (y) = 0,9987 \log (x) - 5,2195$$

O coeficiente de correlação é $R^2 = 1$.

Figura 37: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativa ao pico do ^{224}Ra .



6.3.4 ^{228}Ac (energia = 911,21 keV)

Na Fig. 38 consta a curva obtida para as atividades dos padrões de Th relativamente ao pico do ^{228}Ac (energia = 911,21 keV).

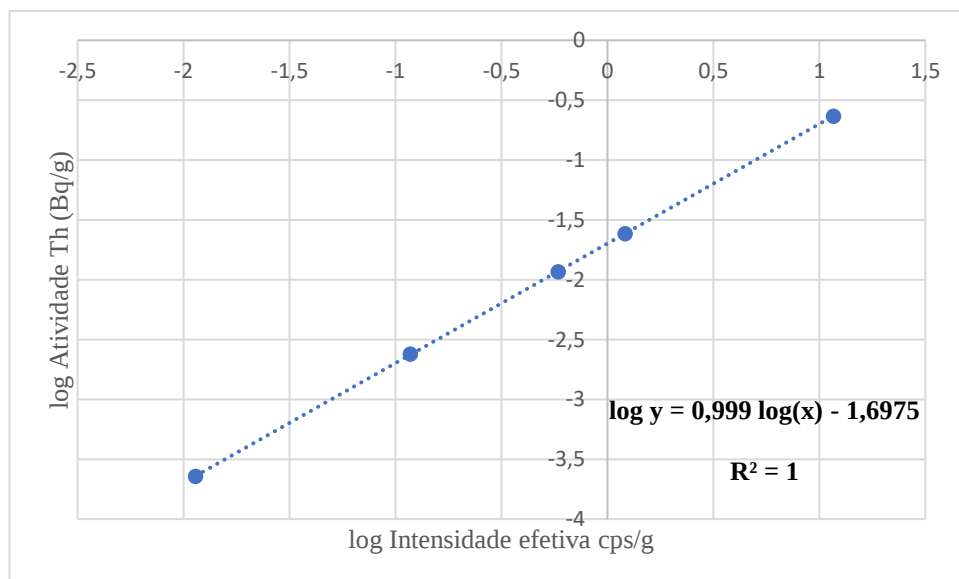
y é a atividade em Bq/g do padrão de tório

x é a intensidade efetiva (cps/g)

$$\log(y) = 0,999 \cdot \log(x) - 1,6975$$

O coeficiente de correlação é $R^2 = 1$.

Figura 38: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativa ao ^{228}Ac (energia = 911,21 keV).



6.3.5 ^{228}Ac (energia = 968,97 keV)

Na Fig. 39 consta a curva obtida para as atividades dos padrões de Th relativamente ao pico do ^{228}Ac (energia = 968,97 keV).

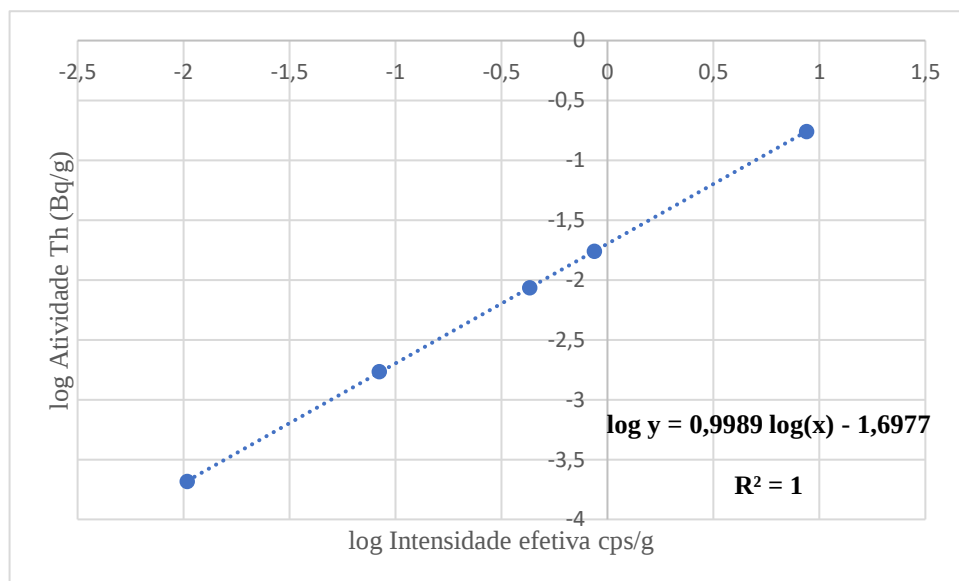
y é a atividade em Bq/g do padrão de tório

x é a intensidade efetiva (cps/g)

$$\log(y) = 0,9989 \cdot \log(x) - 1,6977$$

O coeficiente de correlação é $R^2 = 1$.

Figura 39: Curva de calibração em concentração de atividade (Bq/g) relativa ao ^{228}Ac (energia = 968,97 keV).



6.4 Curva de Calibração da Eficiência de Detecção (ϵ_f)

Foi utilizado o radionuclídeo ^{228}Ac para fazer a calibração de eficiência de detecção (ϵ_f), usando as seguintes energias da radiação gama associada ao radioisótopo: 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV. Os dados empregados referem-se aos padrões descritos na Tabela 16 e leituras realizadas, conforme descritas nas Tabelas 22 a 28.

Tabela 22: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (99 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.

Código do Padrão de Tório	Tempo de contagem (s)	Canal	Número de contagens	Taxa de contagem Tc (cps)	BG (cps)	Taxa de contagem líquida, TCL (cps) TCL = Tc-BG	Intensidade pico (f)	$\epsilon_f = \text{TCL}/f \cdot A$
NBL-106-A	197,78	460-495	1967	9,945393872	0,023908605	9,921485267	0,013	0,376234249
NBL-107-A	757,18	460-495	975	1,28767268	0,023908605	1,263764075	0,013	0,479234021
NBL-108-A	1204,34	460-495	710	0,589534516	0,023908605	0,565625911	0,013	0,429004984
NBL-109-A	6049,86	460-495	1016	0,16793777	0,023908605	0,144029165	0,013	0,557863371
NBL-110-A	20585,60	460-495	1026	0,049843086	0,023908605	0,025934481	0,013	0,987603999

A = Atividade (em Bq), conforme Tabela 16

Tabela 23: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (129 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.

Código do Padrão de Tório	Tempo de contagem (s)	Canal	Número de contagens	Taxa de contagem Tc (cps)	BG (cps)	Taxa de contagem líquida, TCL (cps) TCL = Tc-BG	Intensidade pico (f)	$\epsilon_f = \text{TCL}/f \cdot A$
NBL-106-A	197,78	599-644	2788	14,09647083	0,040139518	14,05633131	0,024	0,2887258917
NBL-107-A	757,18	599-644	1152	1,521434798	0,040139518	1,48129528	0,024	0,3042673733
NBL-108-A	1204,34	599-644	1034	0,858561535	0,040139518	0,818422017	0,024	0,3362346418
NBL-109-A	6049,86	599-644	1408	0,232732658	0,040139518	0,19259314	0,024	0,4040641574
NBL-110-A	20585,60	599-644	1519	0,073793029	0,040139518	0,033653511	0,024	0,6941730817

A = Atividade (em Bq), conforme Tabela 16

Tabela 24: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (209 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.

Código do Padrão de Tório	Tempo de contagem (s)	Canal	Número de contagens	Taxa de contagem Tc (cps)	BG (cps)	Taxa de contagem líquida, TCL (cps) TCL = Tc-BG	Intensidade pico (f)	$\epsilon f = \text{TCL}/f \cdot A$
NBL-106-A	197,78	1004-1053	2565	12,9689554	0,029565853	12,93938955	0,039	0,1635588954
NBL-107-A	757,18	1004-1053	1080	1,426345123	0,029565853	1,39677927	0,039	0,1765583095
NBL-108-A	1204,34	1004-1053	904	0,750618596	0,029565853	0,721052743	0,039	0,1822967055
NBL-109-A	6049,86	1004-1053	1258	0,207938696	0,029565853	0,178372843	0,039	0,2302951984
NBL-110-A	20585,60	1004-1053	1340	0,065097208	0,029565853	0,035531355	0,039	0,4510199924

A = Atividade (em Bq), conforme Tabela 16

Tabela 25: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (270 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.

Código do Padrão de Tório	Tempo de contagem (s)	Canal	Número de contagens	Taxa de contagem Tc (cps)	BG (cps)	Taxa de contagem líquida, TCL (cps) TCL = Tc-BG	Intensidade pico (f)	$\epsilon f = \text{TCL}/f \cdot A$
NBL-106-A	197,78	1303-1355	1756	8,860670983	0,017880943	8,84279004	0,035	0,1245507242
NBL-107-A	757,18	1303-1355	689	0,90995536	0,017880943	0,892074417	0,035	0,1256487083
NBL-108-A	1204,34	1303-1355	584	0,484912898	0,017880943	0,467031955	0,035	0,1315694157
NBL-109-A	6049,86	1303-1355	780	0,128928603	0,017880943	0,11104766	0,035	0,159757819
NBL-110-A	20585,60	1303-1355	1106	0,042604665	0,017880943	0,024723722	0,035	0,3496990382

A = Atividade (em Bq), conforme Tabela 16

Tabela 26: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (328 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.

Código do Padrão de Tório	Tempo de contagem (s)	Canal	Número de contagens	Taxa de contagem Tc (cps)	BG (cps)	Taxa de contagem líquida, TCL (cps) TCL = Tc-BG	Intensidade pico (f)	$\epsilon_f = \text{TCL}/f \cdot A$
NBL-106-A	197,78	1592-1636	1257	6,355546567	0,013402288	6,342144279	0,03	0,104217308
NBL-107-A	757,18	1592-1636	495	0,653741514	0,013402288	0,640339226	0,03	0,1052237657
NBL-108-A	1204,34	1592-1636	420	0,348738728	0,013402288	0,33533644	0,03	0,1102137777
NBL-109-A	6049,86	1592-1636	457	0,075538938	0,013402288	0,06213665	0,03	0,1042911212
NBL-110-A	20585,60	1592-1636	525	0,025504503	0,013402288	0,012102215	0,03	0,1997065182

A = Atividade (em Bq), conforme Tabela 16

Tabela 27: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (338 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.

Código do Padrão de Tório	Tempo de contagem (s)	Canal	Número de contagens	Taxa de contagem Tc (cps)	BG (cps)	Taxa de contagem líquida, TCL (cps) TCL = Tc-BG	Intensidade pico (f)	$\epsilon_f = \text{TCL}/f \cdot A$
NBL-106-A	197,78	1650-1700	2888	14,60208312	0,014244141	14,58783898	0,113	0,0636410748
NBL-107-A	757,18	1650-1700	1109	1,464645131	0,014244141	1,45040099	0,113	0,0632753611
NBL-108-A	1204,34	1650-1700	867	0,719896374	0,014244141	0,705652233	0,113	0,061572767
NBL-109-A	6049,86	1650-1700	879	0,145292618	0,014244141	0,131048477	0,113	0,0583948155
NBL-110-A	20585,60	1650-1700	905	0,043964905	0,014244141	0,029720764	0,113	0,1302057478

A = Atividade (em Bq), conforme Tabela 16

Tabela 28: Dados obtidos para os padrões de tório nas leituras relativas ao pico do ^{228}Ac (409 keV) utilizado na calibração de eficiência em detecção.

Código do Padrão de Tório	Tempo de contagem (s)	Canal	Número de contagens	Taxa de contagem Tc (cps)	BG (cps)	Taxa de contagem líquida, TCL (cps) TCL = Tc-BG	Intensidade pico (f)	$\epsilon_f = \text{TCL}/f \cdot A$
NBL-106-A	197,78	2010-2036	520	2,74547477	0,008250153	2,737224617	0,019	0,0710201891
NBL-107-A	757,18	2010-2036	210	0,277344885	0,008250153	0,269094732	0,019	0,0698194756
NBL-108-A	1204,34	2010-2036	135	0,112094591	0,008250153	0,103844438	0,019	0,0538897332
NBL-109-A	6049,86	2010-2036	199	0,032893323	0,008250153	0,02464317	0,019	0,0653076006
NBL-110-A	20585,60	2010-2036	221	0,010736181	0,008250153	0,002486029	0,019	0,0647740674

A = Atividade (em Bq), conforme Tabela 16

Tabela 29: Eficiência média de detecção para cada energia da radiação gama associada ao ^{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 40) a partir dos dados descritos na Tabela 29, onde pode-se observar que a eficiência em detecção decresce com o aumento da energia. Isto está relacionado com a dificuldade de detecção na medida em que aumenta a energia da radiação gama, pois, o detector perde sua eficiência nesses casos.

Também foram traçadas curvas de eficiência de detecção nas Figs. 41 a 45 para cada padrão de tório utilizado, isto é, concentrações de 10000 ppm, 1000 ppm, 500 ppm, 100 ppm e 10 ppm (Tabela 16), levando-se em conta as diferentes energias de radiação gama do ^{228}Ac , conforme já mencionado.

Figura 40: Curva da eficiência média de detecção (ϵ_f) em função da energia da radiação gama do ^{228}Ac .

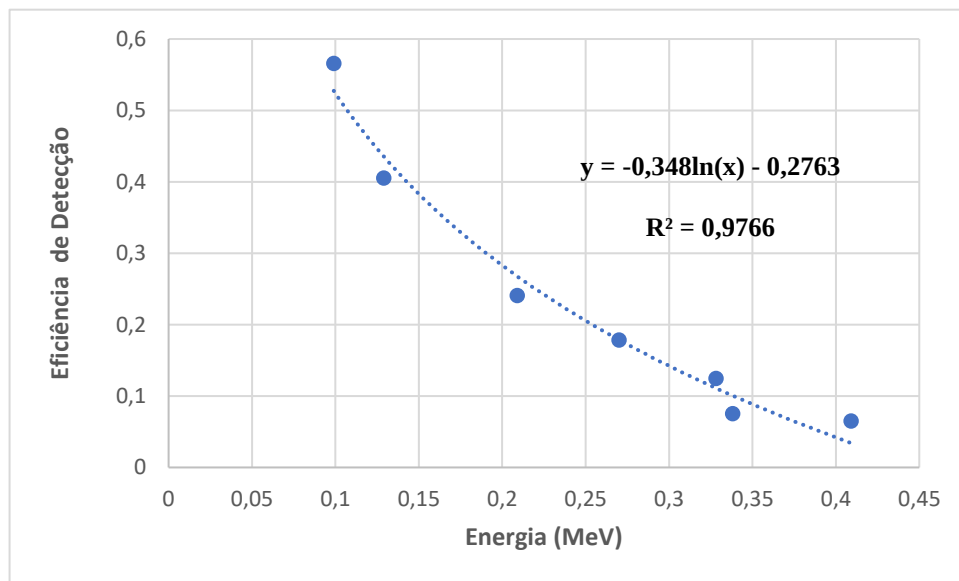


Figura 41: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 10000 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.

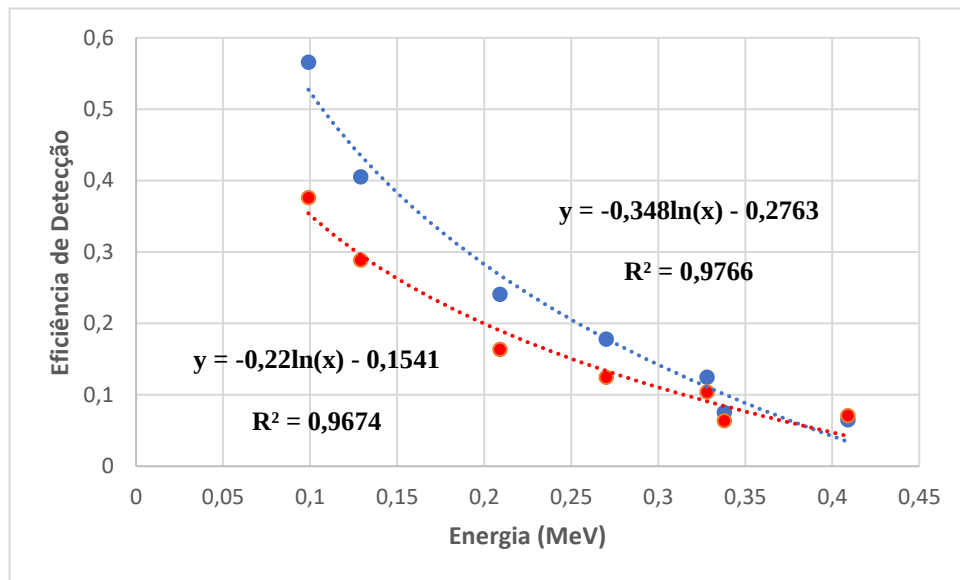


Figura 42: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 1000 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.

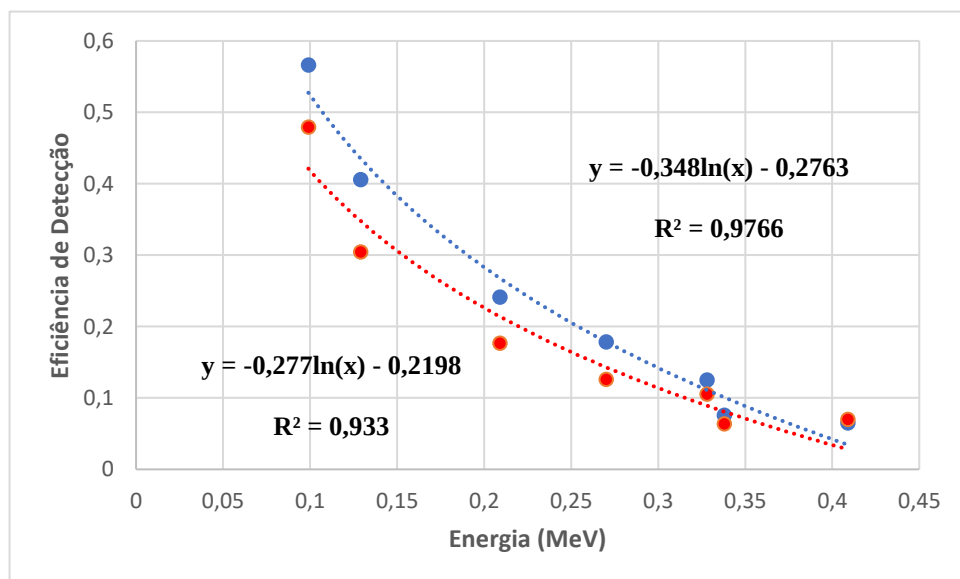


Figura 43: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 500 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.

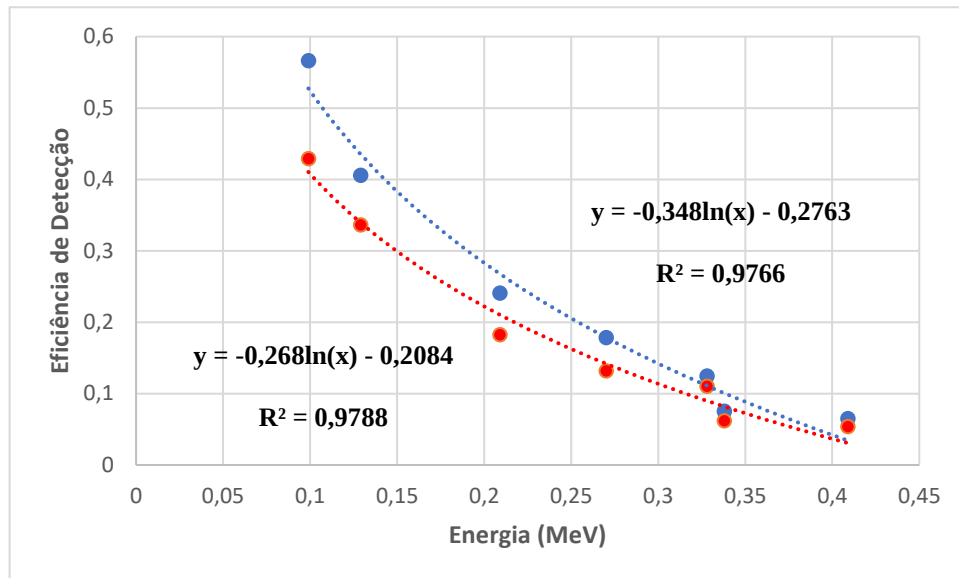


Figura 44: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 100 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.

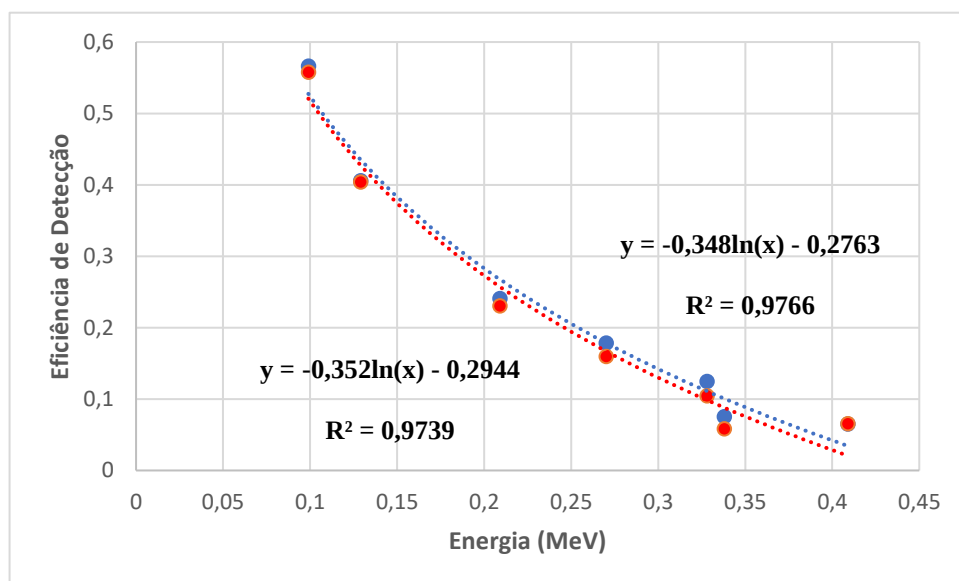
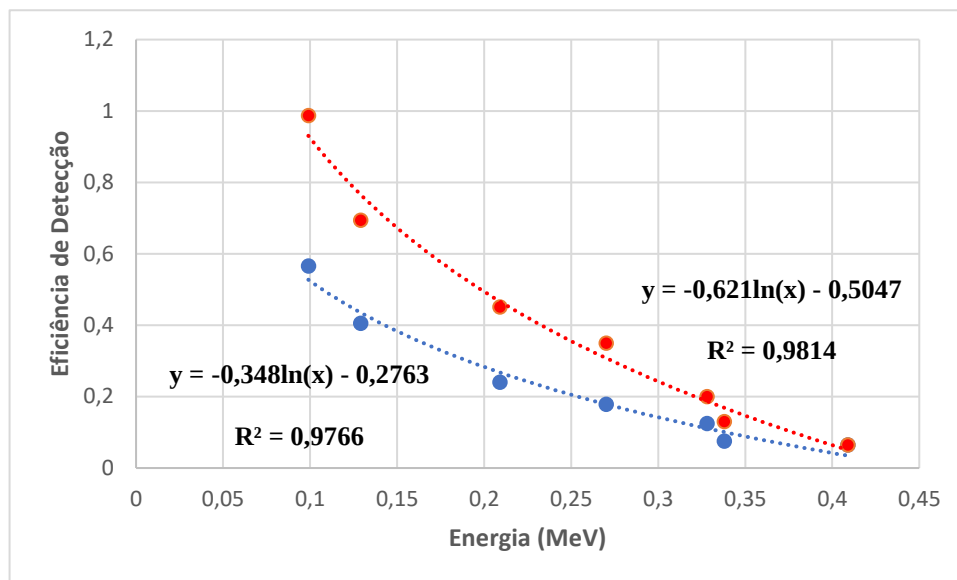


Figura 45: Curva de eficiência de detecção gerada a partir dos dados obtidos. A curva em vermelho refere-se aos dados para o padrão de tório de 10 ppm. A curva em azul representa a eficiência média de detecção. Ambas as curvas utilizaram as seguintes energias de radiação gama do ^{228}Ac : 99 keV, 129 keV, 209 keV, 270 keV, 328 keV, 338 keV e 409 keV.



A energia gama dos isótopos naturais de rádio de interesse neste trabalho situam-se no intervalo de 186 keV (^{226}Ra) a 338 keV ($^{228}\text{Ac} = ^{228}\text{Ra}$), que está compreendido naquele dos experimentos realizados para traçar a curva de eficiência de detecção (99 a 409 keV). Dentre as várias curvas obtidas, optou-se por empregar aquela gerada para o padrão de tório de menor concentração (10 ppm), uma vez que deve ser a que mais se aproxima das atividades esperadas para as amostras de água. Assim, foi adotada a equação da curva ilustrada na Fig. 45 para se determinar a eficiência (ϵ_f) de cada isótopo de rádio, onde:

$$y = \text{eficiência de detecção } (\epsilon_f)$$

$$x = \text{energia gama do radionuclídeo (MeV)}$$

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

Na Tabela 30 estão representados os valores obtidos, que são extremamente coerentes com o esperado, pois, a maior eficiência (54%) foi encontrada para a radiação gama de menor

energia (^{226}Ra - 0,186 MeV), enquanto que a menor (16,9%) para a radiação gama de maior energia (^{228}Ra - 0,338 MeV). Na Tabela 31 constam as equações utilizadas para a determinação da atividade dos isótopos de rádio nas amostras de água consideradas nesse trabalho. No numerador, TCL corresponde à taxa de contagem líquida obtida em cada fotopico e, no denominador, o parâmetro L, conforme especificado na Tabela 31.

Tabela 30: 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 31: Equações utilizadas para determinação da atividade de cada isótopo de rádio nas amostras de água estudadas nesse trabalho. Para TCL_{226} , empregou-se o fator de correção 0,059, enquanto que para TCL_{224} adotou-se o fator de correção 0,0003.

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

6.4.1 Aplicação da metodologia para as amostras de águas

Na Tabela 32 consta os valores de TCL_{228} , TCL_{226} , TCL_{224} e TCL_{223} determinados a partir do tratamento de dados dos espectros gama obtidos para as amostras de águas subterrâneas analisadas, bem como as atividades calculadas com base nas equações mostradas na Tabela 31. A partir das atividades calculadas (A), foi determinada a concentração de atividade (As) para cada isótopo de rádio, utilizando a equação:

$$As = \frac{A}{V}$$

Onde: V é o volume de cada amostra (em L). A concentração de atividade (atividade por volume, expressa em mBq/L), também é denominada às vezes atividade específica. Os valores encontrados para as amostras analisadas estão representados na Tabela 33.

Tabela 32: Taxa de contagem líquida (TCL) e atividade (A) dos isótopos de rádio determinadas nas amostras de águas subterrâneas analisadas.

Código	Cidade	TCL_{228} (cps)	TCL_{226} (cps)	TCL_{224} (cps)	TCL_{223} (cps)	A_{228} (Bq)	A_{226} (Bq)	A_{224} (Bq)	A_{223} (Bq)
1	Sidrolândia – MS	0,00077	0,00000767	0,000016869	0,0023	0,040526316	0,000403684	0,001054313	0,053488372
2	Amambaí – MS	0,00349	0,00007139	0,000020409	0,00298	0,183684211	0,003757368	0,001275563	0,069302326
3	Três Lagoas – MS	0,00243	0,00106849	0,000027759	0,00809	0,014386826	0,056236316	0,000073251	0,026037957
4	Presidente Epitácio – SP	0,0023	0,00016107	0,000028179	0,00244	0,121052632	0,008477368	0,001761188	0,056744186
5		0,00153	0,00010325	0,000021099	0,00156	0,080526316	0,005434211	0,001318688	0,03627907
6		0,00312	0,000131275	0,000017409	0,00385	0,164210526	0,006909211	0,001088063	0,089534884
7	Presidente Prudente – SP	0,00308	0,00030385	0,000011229	0,00415	0,162105263	0,015992105	0,000701813	0,096511628
8		0,001798	0,00036108	0,000013155	0,002227	0,094631579	0,019004211	0,000822188	0,051790698
9		0,00269	0,00018526	0,000014109	0,0033	0,141578947	0,009750526	0,000881813	0,076744186
10		0,00169	0,00022597	0,000011349	0,00363	0,088947368	0,011893158	0,000709313	0,084418605
11	Araçatuba – SP	0,00358	0,00157707	0,000016209	0,01337	0,188421053	0,083003684	0,001013063	0,310930233
12		0,00403	0,000186381	0,000015819	0,00367	0,212105263	0,009809526	0,000988688	0,085348837
13		0,00438	0,0003068	0,00004323	0,00543	0,230526316	0,016147368	0,002701875	0,12627907
14	Jales – SP	0,00543	0,00020355	0,00003411	0,00323	0,285789474	0,010713158	0,002131875	0,075116279
15		0,00239	0,00032568	0,000014349	0,00264	0,125789474	0,017141053	0,000896813	0,061395349
16		0,00127	0,00036462	0,000023559	0,00113	0,066842105	0,019190526	0,001472438	0,02627907
17	Fernandópolis – SP	0,00153	0,00020886	0,000009519	0,00498	0,080526316	0,010992632	0,000594938	0,115813953
18		0,00241	0,00021535	0,000010749	0,00357	0,126842105	0,011334211	0,000671813	0,083023256
19		0,00283	0,00006608	0,000016869	0,00338	0,148947368	0,003477895	0,001054313	0,078604651
20		0,00264	0,0004425	0,000018189	0,00126	0,138947368	0,023289474	0,001136813	0,029302326
21	Votuporanga – SP	0,00391	0,00064133	0,00003198	0,00226	0,205789474	0,033754211	0,00199875	0,05255814

22		0,00243	0,00031211	0,000024999	0,00249	0,127894737	0,016426842	0,001562438	0,057906977
23		0,00149	0,00030857	0,000009879	0,00158	0,078421053	0,016240526	0,000617438	0,036744186
24		0,00058	0,0001121	0,000014409	0,00334	0,030526316	0,0059	0,000900563	0,077674419
25		0,00182	0,00027671	0,000016389	0,00404	0,095789474	0,014563684	0,001024313	0,093953488
26		0,00368	0,00042893	0,000024939	0,003766	0,193684211	0,022575263	0,001558688	0,087581395
27	Mirassol – SP	0,00273	0,00014927	0,000014049	0,00267	0,143684211	0,007856316	0,000878063	0,062093023
28	Termas de Ibirá – SP	0,00245	0,00081597	0,0000447	0,0127	0,140160183	0,046680206	0,003036685	0,321031345
29		0,00371	0,00053926	0,000011079	0,00649	0,195263158	0,028382105	0,000692438	0,150930233
30		0,00184	0,00008968	0,000022419	0,00787	0,096842105	0,00472	0,001401188	0,183023256
31		0,0073	0,0008024	0,000027249	0,00953	0,384210526	0,042231579	0,001703063	0,221627907
32		0,00381	0,00088441	0,00004656	0,00939	0,393188854	0,091270382	0,005705882	0,428180575
33	Monte Alto – SP	0,00195	0,00019057	0,000007869	0,00191	0,102631579	0,01003	0,000491813	0,044418605
34		0,00135	0,00023364	0,000014229	0,00271	0,071052632	0,012296842	0,000889313	0,063023256
35		0,00096	0,00007316	0,000012999	0,00276	0,050526316	0,003850526	0,000812438	0,064186047
36	Taquaritinga – SP	0,00084	0,000168622	0,000024909	0,00191	0,044210526	0,008874842	0,001556813	0,044418605
37		0,00288	0,00029441	0,000024009	0,0081	0,151578947	0,015495263	0,001500563	0,188372093
38		0,00205	0,00020945	0,000014109	0,00158	0,107894737	0,011023684	0,000881813	0,036744186
39	Santa Ernestina – SP	0	0,00007552	0,000013779	0,00201	<Ld	0,003974737	0,000861188	0,046744186
40		0,00095	0,00014868	0,000012369	0,00208	0,05	0,007825263	0,000773063	0,048372093
41		0,00259	0,0002655	0,000012729	0,00213	0,136315789	0,013973684	0,000795563	0,049534884
42		0,00121	0,00021948	0,000010929	0,00332	0,063684211	0,011551579	0,000683063	0,077209302
43	Jaboticabal – SP	0,00171	0,00023659	0,000006249	0,00143	0,09	0,012452105	0,000390563	0,033255814
44		0,00111	0,00017169	0,000012819	0,00055	0,058421053	0,009036316	0,000801188	0,012790698
45	Sertãozinho – SP	0,00308	0,0001534	0,000014919	0,00177	0,162105263	0,008073684	0,000932438	0,041162791
46	Paraguaçu Paulista – SP	0,00167	0,00032804	0,000016569	0,00346	0,087894737	0,017265263	0,001035563	0,080465116
47		0,00441	0,000059	0,000017169	0,00512	0,232105263	0,003105263	0,001073063	0,119069767
48		0,00375	0,000068676	0,000016179	0,00108	0,197368421	0,003614526	0,001011188	0,025116279
49	Santa Cruz do Rio Pardo – SP	0,00163	0,00037406	0,000017829	0,00226	0,085789474	0,019687368	0,001114313	0,05255814
50		0,00399	0,00012744	0,000021969	0,00197	0,21	0,006707368	0,001373063	0,045813953
51		0,00147	0,00015104	0,000012579	0,00286	0,077368421	0,007949474	0,000786188	0,066511628
52		0,00272	0,00349811	0,000018009	0,0025	0,143157895	0,184111053	0,001125563	0,058139535
53	Bernardino de Campos – SP	0,00109	0,00032509	0,000013809	0,00241	0,057368421	0,01711	0,000863063	0,056046512
54		0,00103	0,00013275	0,000013059	0,00186	0,054210526	0,006986842	0,000816188	0,043255814
55	Águas de Santa Bárbara – SP	0,00191	0,00050799	0,000022899	0,00391	0,100526316	0,026736316	0,001431188	0,090930233
56		0,00448	0,00033807	0,000017259	0,00316	0,235789474	0,017793158	0,001078688	0,073488372
57		BG	0,00042775	0,000012999	0,00332	<Ld	0,022513158	0,000812438	0,077209302
58	Avaré – SP	0,00395	0,00029323	0,000013359	0,00378	0,207894737	0,015433158	0,000834938	0,087906977
59		0,00166	0,00027022	0,000014259	0,00179	0,087368421	0,014222105	0,000891188	0,041627907
60		0,004	0,000364325	0,000023709	0,0024	0,210526316	0,019175	0,001481813	0,055813953
61		0,00104	0,000321314	0,000016719	0,00324	0,054736842	0,016911263	0,001044938	0,075348837
62		0,00024	0,0002537	0,000008916	0,0015	0,012631579	0,013352632	0,00055725	0,034883721
63	Sarutaiá – SP	0,00201	0,000290811	0,000015129	0,00262	0,105789474	0,015305842	0,000945563	0,060930233
64	São Pedro – SP	0,00092	0,000176292	0,000023925	0,00278	0,048421053	0,009278526	0,001495313	0,064651163
65	São Carlos – SP	0,00116	0,0003422	0,000013299	BG	0,061052632	0,018010526	0,000831188	<Ld
66	Águas da Prata – SP	0,0025	0,00014278	0,000006519	0,00575	0,131578947	0,007514737	0,000407438	0,13372093
67		0,006902	0,00033748	0,000016209	0,00494	0,363263158	0,017762105	0,001013063	0,114883721
68	Poços de Caldas – MG	0,008614	0,00056168	0,00007323	0,00273	0,453368421	0,029562105	0,004576875	0,063488372
69		0,00068	0,00006018	0,000025419	0,00335	0,035789474	0,003167368	0,001588688	0,077906977
70		0,00515	0,00028733	0,00003132	0,00371	0,271052632	0,015122632	0,0019575	0,08627907
71		0,005641	0,00009086	0,000020259	0,00253	0,296894737	0,004782105	0,001266188	0,058837209
72	Pocinhos do Rio Verde – MG	0,00538	0,00102306	0,00004194	0,00674	0,345314506	0,065664955	0,003196646	0,191151446
73		0,00324	0,00081184	0,000025509	0,01326	0,170526316	0,042728421	0,001594313	0,308372093
74		0,00354	0,00091745	0,000019419	0,00882	0,186315789	0,048286842	0,001213688	0,205116279
75	Serra Negra – SP	0,00692	0,00127499	0,000026559	0,01887	0,364210526	0,067104737	0,001659938	0,438837209
76		0,00256	0,00136526	0,000015849	0,01064	0,134736842	0,071855789	0,000990563	0,24744186

77		0,00753	0,00174876	0,000023019	0,01342	0,396315789	0,09204	0,001438688	0,312093023
78		0,00592	0,00120655	0,000023139	0,01315	0,311578947	0,063502632	0,001446188	0,305813953
79		0,00828	0,00185791	0,000021039	0,01167	0,435789474	0,097784737	0,001314938	0,271395349
80		0,0068	0,00149978	0,0000606	0,01257	0,357894737	0,078935789	0,0037875	0,292325581
81		0,00655	0,00164197	0,000025209	0,02049	0,344736842	0,086419474	0,001575563	0,476511628
82	Lindóia – SP	0,003335	0,00099946	0,000018609	0,00669	0,175526316	0,052603158	0,001163063	0,155581395
83		0,00984	0,00152987	0,000024249	0,01395	0,517894737	0,080519474	0,001515563	0,324418605
84	Águas de Lindóia – SP	0,00945	0,00102129	0,00004431	0,01827	0,497368421	0,053752105	0,002769375	0,424883721
85		0,002575	0,000238891	0,000009342	0,00307	0,135526316	0,012573211	0,000583875	0,071395349
86		0,008871	0,00030031	0,000013779	0,00376	0,466894737	0,015805789	0,000861188	0,08744186
87	São Lourenço – MG	0,0185	0,00030326	0,000029319	0,01148	0,9737	0,01596	0,00183	0,26698
87		0,006446	0,000230159	0,000015309	0,00225	0,339263158	0,012113632	0,000956813	0,052325581
88		0,004031	0,00012036	0,000017469	0,0071	0,212157895	0,006334737	0,001091813	0,165116279
89		0,01255	0,00052097	0,000017619	0,00658	0,660526316	0,027419474	0,001101188	0,153023256
90		0,004004	0,00081774	0,000011049	0,00408	0,210736842	0,043038947	0,000690563	0,094883721
91		0,002944	BG	0,000011049	BG	0,154947368	<Ld	0,000690563	<Ld
92		0,005695	0,000871924	0,000022869	0,00452	0,299736842	0,045890725	0,001429313	0,105116279
93	Caxambu – MG	0,001	0,00086258	0,000023889	0,01136	0,052631579	0,045398947	0,001493063	0,264186047
94		0,00328	0,00007788	0,000012039	0,00535	0,215789474	0,005123684	0,000940547	0,155523256
95		0,0015	0,0011505	0,00003855	0,00681	0,157894737	0,121105263	0,00481875	0,316744186
96		0,00979	0,00110094	0,0000468	0,01107	0,769049489	0,086483896	0,004365672	0,384241583
97		0,00121	0,00080299	0,000029079	0,0096	0,077663671	0,051539795	0,002216387	0,272263188
98		0,00647	0,00113044	0,00004035	0,0089	0,046714224	0,072557125	0,00012869	0,034932891
99		0,00297	0,000032981	0,00003999	0,00828	0,217105263	0,002410892	0,003471354	0,26744186
100	Cambuquira – MG	0,003607	0,00031919	0,000021099	0,00155	0,220746634	0,019534272	0,001533358	0,041914548
101		0,001242	BG	0,000020379	0,0053	0,070288625	<Ld	0,001369556	0,132533133
102		0,006377	0,00020827	0,000016779	0,00961	0,335631579	0,010961579	0,001048688	0,223488372
103		0,0026	0,00091214	0,00003411	0,01061	0,157289776	0,055180883	0,002450431	0,283614007
104		0,00006	BG	0,000020139	0,00749	0,003157895	<Ld	0,001258688	0,174186047
105	Lambari – MG	0,00289	0,00008791	0,000006459	0,0087	0,169005848	0,005140936	0,000448542	0,224806202
106		0,001725	0,00043837	0,000017589	0,0067	0,103169856	0,026218301	0,001249219	0,177061311
107		BG	0,00055106	0,000012909	0,00594	<Ld	0,031525172	0,00087697	0,150151668
108		0,00216	0,00116407	0,00006756	0,01876	0,157894737	0,085092836	0,005864583	0,605943152
109		0,00545	0,00018526	0,000016269	0,00512	0,421826625	0,014339009	0,001495313	0,175102599

BG = radiação de fundo; <Ld = menor que limite de detecção.

Tabela 33: Concentração de atividade (As) dos isótopos de rádio determinada nas amostras de águas subterrâneas analisadas.

Amostra	Cidade	Volume (L)	As ₂₂₈ (mBq/L)	As ₂₂₆ (mBq/L)	As ₂₂₄ (mBq/L)	As ₂₂₃ (mBq/L)
1	Sidrolândia – MS	1	40,52	0,4	1,05	53,49
2	Amambaí – MS	1	183,68	3,75	1,27	69,3
3	Três Lagoas – MS	1	14,37	56,23	0,073	26,04
4	Presidente Epitácio – SP	1	121,05	8,48	1,76	56,74
5		1	80,52	5,43	1,32	36,28
6		1	164,21	6,90	1,09	89,53
7	Presidente Prudente – SP	1	162,1	16	0,7	96,51
8		1	94,63	19	0,82	51,79
9		1	141,58	9,75	0,88	76,74
10		1	88,95	11,9	0,71	84,42

11	Araçatuba – SP	0,98	192,27	84,7	1,03	317,27
12		0,98	216,43	10	1	87,09
13		1	230,52	16,15	2,7	126,28
14	Jales – SP	1	285,79	10,71	2,13	75,11
15		1	125,79	17,14	0,9	61,39
16		1	66,85	19,19	1,47	26,28
17	Fernandópolis – SP	1	80,52	11	0,59	115,81
18		1	126,84	11,33	0,67	83,02
19		1	148,95	3,48	1,05	78,6
20		1	138,95	23,29	1,13	29,3
21	Votuporanga – SP	1	205,79	33,75	2	52,56
22		1	127,9	16,43	1,56	57,9
23		1	78,42	16,24	0,61	36,74
24		0,98	31,15	6,02	0,92	79,26
25		1	95,79	14,56	1,02	93,95
26		1	193,7	22,57	1,56	87,58
27	Mirassol – SP	0,96	149,67	8,18	0,91	64,68
28	Termas de Ibirá – SP	0,92	140,16	46,68	3,04	321,03
29		1	212,24	28,38	0,75	164,05
30		1	96,84	4,72	1,4	183,02
31		1	446,75	49,10	1,98	257,7
32		0,51	393,19	91,27	5,7	428,18
33	Monte Alto – SP	1	102,63	10,03	0,49	44,42
34		1	71,05	12,3	0,89	63,02
35		1	50,52	3,85	0,81	64,18
36	Taquaritinga – SP	1	44,21	8,87	1,55	44,42
37		1	151,58	15,5	1,5	188,37
38		1	107,9	11,02	0,88	36,74
39	Santa Ernestina – SP	1	<<Ld	3,97	0,86	46,74
40		0,98	51,02	8	0,79	49,36
41		1	136,31	13,97	0,79	49,53
42		1	63,68	11,55	0,68	77,21
43	Jaboticabal – SP	1	90	12,45	0,39	33,25
44		1	58,42	9,03	0,8	12,79
45	Sertãozinho – SP	1	162,1	8,07	0,93	41,16
46	Paraguaçu Paulista – SP	1	87,9	17,26	1,03	80,46
47		1	232,15	3,1	1,07	119,07
48		1	197,37	3,61	1,01	25,11
49	Santa Cruz do Rio Pardo – SP	1	85,79	19,7	1,11	52,56
50		1	210	6,7	1,37	45,81
51		1	77,37	7,95	0,78	66,51
52		0,74	193,45	248,8	1,52	78,57
53	Bernardino de Campos – SP	0,7	81,95	24,44	1,23	80,06
54		1	54,21	6,7	0,81	43,25
55	Águas de Santa Bárbara – SP	1	100,53	26,74	1,43	90,93
56		1	235,79	17,8	1,08	73,49
57		1	<Ld	22,51	0,81	77,21
58	Avaré – SP	1	207,9	15,43	0,83	87,9

59		0,9	97,07	15,8	1	46,25
60		0,9	233,92	21,3	1,65	62,01
61		0,6	91,23	28,18	1,74	125,58
62		1	12,63	13,35	0,55	34,88
63	Sarutaiá – SP	1	105,79	15,3	0,94	60,93
64	São Pedro – SP	1	48,42	9,3	1,49	64,65
65	São Carlos – SP	1	61,05	18,01	0,83	<Ld
66	Águas da Prata – SP	0,92	363,26	8,16	0,44	145,35
67		1	141,58	17,76	1,01	114,88
68	Poços de Caldas – MG	1	453,37	29,56	4,57	63,49
69		1	35,8	3,17	1,59	77,9
70		1	271,05	15,12	1,95	86,23
71		1	297	4,78	1,26	58,84
72	Pocinhos do Rio Verde – MG	0,84	337,09	64,10	3,12	186,60
73		1	170,52	42,73	1,6	308,37
74		1	186,31	48,3	1,21	205,11
75	Serra Negra – SP	1	364,21	67,1	1,65	438,84
76		1	134,74	71,85	1	247,44
77		1	396,31	92,04	1,44	312,09
78		1	311,58	63,5	1,45	305,81
79		1	435,79	97,78	1,31	271,4
80		1	357,89	78,93	3,8	292,32
81		1	497,37	53,75	2,77	424,9
82	Lindóia – SP	1	175,5	52,6	1,16	155,6
83		1	517,9	80,52	1,51	324,41
84	Águas de Lindóia – SP	1	497,37	53,75	2,77	424,9
85		1	135,5	12,57	0,58	71,4
86		1	466,9	0,86	87,44	273,7
87	São Lourenço – MG	0,5	1947,37	31,92	3,66	533,95
87		1	339,26	12,11	0,96	52,32
88		1	212,16	6,33	1,09	165,12
89		1	660,5	27,42	1,1	153,02
90		1	210,7	43,04	0,7	94,88
91		1	155	<Ld	0,69	<Ld
92		1	299,73	45,9	1,43	105,11
93	Caxambu – MG	1	52,63	45,4	1,49	264,19
94		0,68	215,8	14,34	1,49	175,1
95		0,8	157,9	5,12	0,94	155,52
96		0,5	769,05	121,1	4,82	316,74
97		0,67	77,66	86,48	4,36	384,24
98		0,82	14,38	72,56	0,13	34,93
99		0,72	217,1	2,41	3,47	267,44
100	Cambuquira – MG	0,86	220,75	19,53	1,53	41,91
101		0,93	70,29	<Ld	1,37	132,53
102		1	335,63	10,96	1,05	223,49
103		0,87	157,29	55,18	2,45	283,61
104		1	3,16	<Ld	1,26	174,19
105	Lambari – MG	0,9	169	5,14	0,45	224,8

106		0,88	103,17	26,21	1,25	177,06
107		0,92	<Ld	31,52	0,87	150,15
108		0,72	157,89	85,1	5,86	605,94
109		0,68	421,83	14,34	1,49	175,1

<Ld = menor que limite de detecção.

O rádio é um elemento extremamente tóxico e sua ação nos organismos é acumulativa. Nos seres humanos, o rádio se acumula nos ossos, podendo ser responsável pelo surgimento de alguns tipos de câncer ao longo do tempo de sua ingestão. Os isótopos de rádio que costumam ser monitorados nas águas para fins de avaliação de sua qualidade radiológica são o ^{226}Ra (emissor alfa) e o ^{228}Ra (emissor beta), devido a sua meia vida mais longa. Os valores máximos recomendados de concentração de atividade pela legislação brasileira e da Organização Mundial de Saúde são de **1 Bq/L (=1000 mBq/L)** para ^{226}Ra e de **0,1 Bq/L (=100 mBq/L)** para ^{228}Ra (BRASIL, 2011; WHO, 2011). Os dados apresentados na Tabela 34 indicam que nenhuma amostra de água subterrânea excedeu o valor máximo permitido para ^{226}Ra . Porém, para aproximadamente 70 amostras (65% dentre as analisadas) a concentração de atividade de ^{228}Ra excedeu o valor de referência de 100 mBq/L, nas mais distintas litologias. Isto havia sido constatado por Bonotto (2015) em amostras de águas minerais coletadas nas mesmas litologias enfocadas neste trabalho. Porém, a base de dados apresentada na Tabela 34 é mais ampla que a descrita por Bonotto (2015), a qual foi gerada por metodologia totalmente diversa daquela que está sendo apresentada nessa Dissertação. Dessa forma, pode-se ressaltar que a metodologia implementada mostrou-se viável para a determinação dos isótopos de rádio ^{226}Ra e ^{228}Ra especificados na legislação nacional e internacional para o controle radiológico da qualidade das águas. A aplicação do método desenvolvido na análise de amostras de águas provenientes de fontes ocorrendo em estâncias hidrominerais e de águas subterrâneas captadas de poços tubulares profundos confirmou os resultados descritos no estudo conduzido por Bonotto (2015). Contudo, a técnica implementada possui a vantagem, em relação a outros métodos, de também permitir a determinação da concentração de atividade dos isótopos de ^{224}Ra e ^{223}Ra , possibilitando futuras abordagens hidrogeoquímicas inovadoras sobre a sua presença nas águas estudadas.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, desenvolveu-se método radiométrico que 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 acumula nas amostras, desta forma, possibilitando sua medida de atividade por gamaespectrometria.

Os isótopos naturais de rádio exibem meia-vida muito distintas, cuja variação é de dias a mais de mil anos. Por exemplo, pelo decaimento do radionuclídeo-pai tório (^{232}Th) é produzido o radionuclídeo-filho rádio (^{228}Ra), sendo gerado na sequência outro descendente, o ^{224}Ra , cuja meia vida é de 3,66 dias. Assim, a presença desses isótopos de rádio nas águas deve-se à ocorrência de tório nas rochas e solos.

Na natureza ocorre variação dos processos de interação água-rocha/solo mesmo a nível local, pois, a lixiviação dos radionuclídeos membros das séries de decaimento é diferente. O rádio exibe a tendência geoquímica de sofrer coprecipitação e adsorção superficial, que é uma característica típica de metais alcalino terrosos. O rádio tem alta afinidade por argilas, óxidos hidratados, sedimentos e partículas sólidas, acaba dificultando que outros cátions bivalentes adentrem nas partículas e desta forma, é alta sua dispersão no meio. Isto dificulta mensurar a atividade dos isótopos de rádio cuja meia vida é baixa.

O monitoramento da presença dos isótopos de rádio é importante sob a perspectiva da qualidade de águas utilizadas para o consumo e abastecimento público, tendo a Organização Mundial de Saúde proposto em sua atual legislação valores de referência para o controle radiológico das águas quanto à sua presença. Além da toxicidade característica do rádio quando ingerido através de águas e alimentos, este elemento é “pai” do radônio, que é um gás nobre cuja atividade corresponde a mais da metade da dose de exposição à radiação considerada natural para os seres vivos.

A ingestão de isótopos de rádio em organismos é acumulativa e nos seres humanos se acumula nos ossos, podendo ser responsável pelo surgimento de alguns tipos de câncer ao longo do tempo de sua ingestão. Os isótopos monitorados nas águas para fins de avaliação de sua qualidade radiológica são o ^{226}Ra (emissor alfa) e o ^{228}Ra (emissor beta), devido as suas meias vidas mais longas. Os valores máximos recomendados de concentração de atividade pela legislação brasileira e da Organização Mundial de Saúde são de 1 Bq/L (=1000 mBq/L) para ^{226}Ra e de 0,1 Bq/L (=100 mBq/L) para ^{228}Ra .

Neste trabalho não se obteve valores para ^{226}Ra acima do permitido; para ^{228}Ra aproximadamente 70 amostras (65% dentre as analisadas) apresentaram valores de atividade gama acima dos limites recomendados pela legislação brasileira e da OMS.

A metodologia desenvolvida neste trabalho se apresentou eficaz para a análise da atividade de isótopos de rádio, tendo sido obtidos resultados satisfatórios de decaimento gama para os isótopos naturais ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra nas amostras analisadas e oriundas de diferentes contextos litológicos, corroborando resultados obtidos em estudos prévios.

A base de dados apresentada a partir do emprego da metodologia deverá trazer importante contribuição para o monitoramento e consequente avaliação da concentração de atividade desses radionuclídeos envolvendo águas para consumo humano.

Os valores obtidos referentes às curvas de calibração em eficiência de detecção são satisfatórios e foram passíveis de aplicação em amostras de águas subterrâneas coletadas em vários municípios dos estados de São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul.

A aplicação do método desenvolvido na análise de amostras de águas provenientes de fontes ocorrendo em estâncias hidrominerais e de águas subterrâneas captadas de poços tubulares profundos confirmou os resultados descritos em estudos prévios. Contudo, a técnica implementada possui a vantagem, em relação a outros métodos, de também permitir a determinação da concentração de atividade dos isótopos de ^{224}Ra e ^{223}Ra , possibilitando futuras abordagens hidrogeoquímicas inovadoras sobre a sua presença nas águas estudadas.

Dentre as litologias associadas às amostras abordadas no trabalho, já era esperado que as fontes provenientes de sistemas aquíferos fraturados associados a ortognaisses, migmatitos, sequências metassedimentares, pegmatitos e rochas alcalinas apresentassem valores de atividade mensuráveis, como constatado para algumas fontes ocorrendo nos municípios de São Lourenço, Caxambu, Cambuquira, Lambari, Serra Negra, Águas de Lindóia, Poços de Caldas e Águas da Prata.

Ambientes possuindo estes litotipos tendem a exibir elevadas concentrações de urânio e tório, tornando as águas subterrâneas mais radioativas. Porém, fatores locais como pH e Eh podem também contribuir na dinâmica local das trocas iônicas entre a água e os estratos do aquífero.

8. REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Tecnologia Mineral. 1994. 2p
- ADAMS, J. A. S. & GASPARINI, P. **Gamma-ray spectrometry of rocks**. Amsterdam. Elsevier Publishing Company, 1970. 279p.
- AQUINO, A. S.; AQUINO, F. S. **Radioatividade e Meio Ambiente: os Átomos Instáveis da Natureza**. Coleção Química no Cotidiano. Volume 8. 2012.
- BARBOSA, O. 1954. **Évolution Du Géosynclinal Espinhaço**. In: Int. Geol. Congr, XIX. 1952, Argelia. Section XII, p. 2-37.
- BAYES, J.C., GOMEZ, E., GARCÍAS, F., CASAS, M., CERDA, V. **Radium determination in mineral waters**, appl. Radiat. Isot. 47 9/10 (1996) 849-853.
- BEATO, D.A., OLIVEIRA, F.A., VIANA, H.S. **Projeto Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: CPRM, 1999.
- BENES, P. **Migration of radium in terrestrial hydrospherein The Behavior of Radiumthe Waterways and Aquifers**, IAEA TECDOC 301, p. 117-173, Vienna, 1984.
- BETEJTIN, A. **Curso de Mineralogia**. Moscou: Editorial Mir, 1970.
- BIRKS, J. B. - **The Theory and Practice of Scintillation Counting**. London, Pergamon Press. 1964. 662 p.
- BONOTTO, D. M. **A comparative study of aquifer systems occurring at the Parana´ sedimentary basin, Brazil: major hydrochemical trends**. Environmental Earth Sciences. Volume 67, pages 2285–2300, 2012.
- 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. 377f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- BONOTTO, D.M. **Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil**. *Journal of Hydrology*. Pages 353–386, 2006.
- BONOTTO, D.M. **²²²Rn, ²²⁰Rn and other dissolved gases in mineral waters of southeast Brazil**. *Journal of Environmental Radioactivity*. Volume 132, pages 21–30, 2014.
- BONOTTO, D.M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo: Editora UNESP, 2004.

BONOTTO, D.M. & SILVEIRA, E.G. **Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais**. São Paulo: Fundação Editora da UNESP, 154 p, 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, Pages 92-101, January 2009

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

BRASIL. **Ministério da Saúde**, Portaria N° 2.914, 2011.

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

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.

CAMPOS NETO, M. DA C. **A porção ocidental da faixa Alto do Rio Grande: ensaio de evolução tectônica**. 1991. 210 p. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

CASAGRANDE, M.F.S. **Metodologia alternativa para caracterização da atividade alfa e beta total nas águas e sua aplicação em diferentes sistemas aquíferos**, Trabalho de Conclusão de Curso, UNESP, 2016.

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, volume 137, pages1-11, 2018.

CETESB – **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Águas Subterrâneas**. 2020. Disponível em: <http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/>. Acessado em 10/01/2020.

CHU, S.Y.F., Ekström, L.P., Firestone, R.B., 1999. **The Lund/LBNL Nuclear Data Search**. (<http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/index.asp>).

COTHERN, C.R.; REBBERS, P. **Radon, Radium and Uranium in Drinking Waters**. Lewis Publishers, Inc., 285 p. 1990.

CROUTHAMEL, C. E., ed. - **Applied Gamma-Ray Spectrometry**. London, Pergamon Press 1960. 443 p.

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

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

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

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM (Brasil). **Anuário Mineral Brasileiro 2010**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2010

DEL REY, A. C. **Estudo hidrogeotérmico da região de Águas de Lindóia, Amparo e Socorro – nordeste do Estado de São Paulo**. 1989, 124p. Dissertação (Mestrado em geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Perfil analítico do tório e terras raras**. Boletim nº28. 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)**. 2013. 160 p. Tese (Doutorado em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2013.

DUARTE, C. R. **Radioelementos naturais na área do Projeto Rio Preto (GO)**. Tese Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP – Rio Claro, 2002.

EISENBUD, M.; GESELL, T. **Environmental Radioactivity: from natural, industrial, and military sources**. New York: Academic Press, 656 p. 1997.

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

ELLERT, R. **Contribuição À Geologia Do Maciço Alcalino De Poços De Caldas.** São Paulo, Fac. Filos. Ciênc. Let/Usf, Boletim 237, 1959, 18: p. 5 – 63.

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, 168 p.

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

GODOY, J.M. & GODOY, M.L. **Natural radioactivity in Brazilian groundwater.** Journal of Environmental Radioactivity, 85: pp. 71-83, 2006.

GOLDBERG, E. D.; KOIDE, M. **Rates of sediment accumulation in the Indian Ocean.** In: Earth Sciences and Meteoritics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 90-102 p. 1963.

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

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 Ltda, 1984. p. 308 – 344.

HASUI, Y. **Sistema Orogênico Mantiqueira.** In: Hasui, Y.; Carneiro C.D. R.; Almeida F. F. M.; Bartorelli, A. (org). Geologia do Brasil. São Paulo: Editora Beca, p. 331-371, 2012.

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.

IRITANI, M. A. e EZAKI, S. **As águas subterrâneas do Estado de São Paulo.** Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA, 2012. 104p.: il. Color: 3a edição.

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, G.; JIA, J. **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, 98-119 p., 2012.

JÚNIOR J. A. S.; 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.** Grupo de Estudos em Radioecologia (RAE), Departamento de Energia Nuclear (DEN), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). 2009

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, vol. 80, p. 327–339, 2005.

KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à Geoquímica.** São Paulo: Polígono, 1972. v.2

KOIDE, M.; BRULAND, K.; GOLDBERG, E. D. **^{226}Ra chronology of coastal marine sediment.** Earth and Planetary Science Letters, v. 31, 31-36 p. 1976.

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, vol. 42, p. 1380 – 1386, 2007.

KU, T. L. & BROECKER, W. S. **The uranium-series methods of age determination.** An. Rev. Earth Plan. Sci., v.4, p. 347-379, 1976.

LAURIA, D.C.; VEIGA, L.H.S.; FRANKLIN, M.R. **Radioatividade em Água Potável,** Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, RJ-2014.

LAURIA, D.C. **Transporte de Radionuclídeos e Elementos das Terras Raras Leves no Sistema Lagunar de Buena, R.J.** Tese de doutorado, Departamento de química PUC/RJ. 1999.

LANGMUR, D.; HERMAN, J.S. **The mobility of thorium in natural waters at low temperatures.** Geoch. Cosmc. Acta, v. 44, p. 1753 – 66. 1980.

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. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2009.

MAFRA, O. Y. - **Manual Experimental de Técnicas e Medidas Nucleares.** São Paulo, IEA, 1970, 141 p. (Informações IEA no 17).

MANCINI, L.H. **Migração de ^{226}Ra e o ^{228}Ra nas águas superficiais e subterrâneas no Complexo Alcalino do Barreiro de Araxá (MG).** Dissertação Doutorado. Universidade Estadual Paulista, 2002.

MAZZILLI, B. P.; MÁDUAR, M. F.; CAMPOS, M. P. **Radioatividade no meio ambiente e avaliação de impacto radiológico ambiental.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Universidade de São Paulo. 2013.

MENTE, A. J. **Análise das informações sobre recursos hídricos subterrâneos no país.** Relatório técnico 015, jun. 2009.

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.

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: The environmental behaviour of radium. IAEA, Vienna, v. 1, c. 1-2. 1990.

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 1:250000 Estados de São Paulo e Minas gerais: nota explicativa.** São Paulo: CPRM, Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB; Projeto de Integração Geológico-Metalogenética Folha Rio de Janeiro, 1999.

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.

O'KELLEY, G. D. - **Detection and Measurement of Nuclear Radiation.** Oak Ridge, USAEC, 1970. 138 p.

OLIVEIRA, J. **Determinação de ^{226}Ra e o ^{228}Ra a em águas minerais da região de Águas da Prata.** Dissertação Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Universidade de São Paulo. 1993.

PEARCE, A. **Recommended Nuclear Decay Data. NPL REPORT IR 6.** National Physical Laboratory Hampton Road, Teddington, UK, 2008.

PENTREATH, R. J. **Alpha-emitting nuclides in the marine environment.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 223. 493-501 p. 1984.

PEREIRA, T. H. A. A. **Estância Hidromineral de Águas de São Pedro (SP) e a construção de um espaço voltado ao termalismo.** Dissertação de Mestrado. USP - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”- Centro de Energia Nuclear na Agricultura. 2016.

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. 147 p. Dissertação de Mestrado (Geoquímica e Geotectônica) – IG, USP, São Paulo, 1991.

PERTLIK, F.; ROGER, J. J. N.; ADAMS, J. A.S. **Uranium. In: HandBook of Geochemistry** WEDWPOHL, K. H (ed.), Berlim: Springer Velag, 1974.

PRICE, W. J. - **Nuclear Radiation Detection.** New York, McGraw Hill. 382 p, 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, 4645-4652 p. 1996.

RANKAMA, K. **Isotope Geology.** New York: McGraw-Hill Bool Co., INC. 535 p., 1954.

RODRIGUES, J.L., KASTNER, G.F., FERREIRA, A.V., 2011. **Determinação de curvas de eficiência para detector HPGe em diferentes geometrias de contagem.** In: ABEN (Associação Brasileira de Energia Nuclear) (Ed.) Proceedings 2011 International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2011. ABEN, Belo Horizonte, pp. 1–11.

ROGERS, J.J.W.; ADAMS, J.A.S. Uranium. In: WEDEPOHL, K.H. (Ed.) **Handbook of Geochemistry.** New York: Springer-Verlag, 1969a. v. 4, cap. 92.

RUSSO, P.A.; VO, D.T. S/D. Gamma-ray detectors for nondestructive analysis. Disponível em: <http://www.lanl.gov/orgs/n/n1/panda/1.%20Gammaray%20Detectors%20LAUR.pdf>, acessado em em 05 de janeiro de 2020.

SANTOS, F. P. C. **Radionuclídeos naturais em águas minerais comercializadas na cidade de Recife-PE**. Dissertação Mestrado. Departamento de Energia Nuclear/UFPE. Centro Regional de Ciências Nucleares-NE/CNEN. (PROTEN). 2010.

SCHNEIDER, R. L.; MUHLMANN, 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... Porto Alegre: SBG, 1974, v. 1, p. 41-65.

SZIKSZAY M.; TEISSEDE, 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.

SOUZA, T. A.; GODOY, J. M. O.; MOREIRA, I. M. N. S.; CARVALHO, Z. L.; REZENDE, C.E. **Radium Isotopes as a Tool for the Study of Water Mixing in the Paraíba do Sul River Estuary**. 2009.

SZIKSZAY, M.; SAMPA, M. H. O. **Variação de radioatividade nas águas de fontes da estância de Águas da Prata**. Boletim IG USP, São Paulo, v. 13, p. 25-42, 1982.

TAYLOR, S. R. Trace element abundances and the chondritic Earth model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.28, p.1989-1998, 1964.

TANARRO SANZ, A. - **Instrumentación Nuclear**. Madrid, J.E.N., 1970. 565 p.

TEIXEIRA, L. F.L. **Determinação dos radionuclídeos naturais urânio e tório nos sedimentos superficiais do sistema Cananéia – Iguape**. Dissertação Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Universidade de São Paulo. 2017.

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**. Universidade Federal de Minas Gerais, 78 p. 2015.

TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física Moderna**. LTC. 5ª edição. 2008.

TROUW, R. A. J.; RIBEIRO, A; PACIULLO, F. V. P. **Geologia da Folha Caxambu**. Projeto Sul de Minas, Etapa I, Capítulo 3. COMIG, UFMG, UFRJ, UERJ. p. 120, 2013

TZORTZIS, M.; TSERTOS, H.; CHRISTOFIDES, S.; CHRISTODOULIDES, G. **Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic geological rocks Radiation Measurements**. volume 37, pages 221 – 229, 2003.

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.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION), **Guidelines for Drinking Water Quality: Radiological Aspects**, 4th ed. Geneva: WHO. v. 1, 2011.

VARGAS, M.J. DE SOTO, F.F. **Influence of Ba on the electrodeposition of ^{226}Ra** , J.Radioanal. Nucl. Chem. 198 1 (1995) 143-150.

YOSHINAGA, S. **Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia, SP, 1990**. 120 p. Dissertação (Mestrado) – IG, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1990.

<http://www.abinam.com.br/home.php>

<https://portal.if.usp.br/fnc/pt-br/p%C3%A1gina-de-livro/decaimento-alfa>

<https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/45/073/45073466.pdf>

<https://www.ifi.unicamp.br/~fauth/3RadioatividadeeParticulas/1AlfaBetaGama/Alfabetagaama.html>

<https://slideplayer.com/>

http://www.if.ufrgs.br/~marcia/FN_aula2.pdf

<https://inis.iaea.org/>

<https://brasilescola.uol.com.br/>

https://cds.cern.ch/record/1309915/files/978-3-642-02586-0_BookBackMatter.pdf

http://www.abinam.com.br/lermais_materias.php?cd_materias=71 (10/01/2020)

<https://docplayer.com.br/14958969-Geologia-da-bacia-do-parana-antonio-liccardo.html>

http://rodadas.anp.gov.br/arquivos/Round14/Mapas/sumarios/Sumario_Geologico_R14_Parana.pdf (10/01/2020)