

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

Lucas Pereira Fontanetti

**TRANSFERÊNCIA DO RADÔNIO EM SOLUÇÕES PORTADORAS DE
DERIVADOS DE PETRÓLEO**

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto (orientador)

Msc. Gabrielle Roveratti Ceccato (co-orientadora)

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LUCAS PEREIRA FONTANETTI

TRANSFERÊNCIA DO RADÔNIO EM SOLUÇÕES PORTADORAS
DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do
grau de Geólogo.

Rio Claro – SP

2024

F679t	Fontanetti, Lucas Pereira
	Transferência do radônio em soluções portadoras de derivados de petróleo / Lucas Pereira Fontanetti. -- Rio Claro, 2024
	79 p. : il., tabs., fotos
	Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
	Orientador: Daniel Marcos Bonotto
	Coorientadora: Gabrielle Roveratti Ceccato
	1. radônio. 2. minerais radioativos. 3. derivados de petróleo. 4. contaminação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

LUCAS PEREIRA FONTANETTI

TRANSFERÊNCIA DO RADÔNIO EM SOLUÇÕES PORTADORAS
DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do
grau de Geólogo.

Comissão Examinadora

Prof. Dr, Daniel Marcos Bonotto (orientador)

Dr. Jorge Luis Nepomuceno de Lima

Msc. Éder Queiroz Barbosa

Rio Claro, 21 de Março de 2024.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

Dedico este trabalho,

À minha mãe, Rosângela Aparecida Pereira Fontanetti,

Ao meu pai, Denilson do Carmo Fontanetti,

Ao meu irmão Pedro Pereira Fontanetti.

Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha sincera gratidão ao meu orientador, Daniel Marcos Bonotto, e à minha coorientadora, Gabrielle Roveratti Ceccato. Sem o apoio e orientação de vocês, este trabalho não teria sido possível. Suas orientações e suporte foram fundamentais em todas as etapas deste processo.

Agradeço também à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Programa de Formação de Recursos Humanos PRH 40 - Geociências Aplicadas ao Setor de Petróleo & Gás - UNESP Rio Claro, pelo incentivo financeiro concedido a esta pesquisa. Esta oportunidade foi verdadeiramente enriquecedora e proporcionou uma experiência incrível.

À equipe da UNESPetro, especialmente a Márcia, Arai, Iata, e outros profissionais, expresso minha gratidão pelo acolhimento caloroso e pelo ambiente positivo que criaram.

Quero dedicar um agradecimento especial aos meus pais, Denilson e Rosângela, por seu apoio incondicional ao longo de toda a minha jornada acadêmica. Seu amor e suporte foram essenciais para meu crescimento e realização.

Por fim, gostaria de agradecer a todos meus amigos e pessoas de bem que passaram por minha vida, pois cada um de vocês deixou uma marca permanente em meu caminho, contribuindo para meu amadurecimento pessoal e profissional.

A todos, meu mais sincero obrigado.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcuta

"Para pequenas criaturas como nós, a vastidão é suportável somente através do amor."

Carl Sagan

RESUMO

Experimentos conduzidos em laboratório na escala de tempo de cerca de 25 a 210 dias foram realizados para avaliar a transferência de radônio de diferentes minerais (tantalita, cassiterita e columbita) para soluções consistindo de água destilada e os seguintes derivados de petróleo: gasolina misturada com álcool anidro (27%), gasolina utilizada na aviação, óleo diesel e querosene. A concentração de urânio nos minerais variou de 421 a 1700 ppm, tendo sido também realizados ensaios empregando soluções contendo nitrato de urânio dissolvido e padrão de rádio-226 com valor conhecido de atividade ($2 \text{ nCi} = 74 \text{ Bq}$). Foi realizado um total de 61 leituras da concentração de atividade do radônio dissolvido por intermédio do equipamento PQ2000PRO da Genitron, que emprega uma câmara de ionização para as medidas das partículas alfa de 5,48 MeV de energia associadas ao ^{222}Rn , isótopo de radônio que possui uma meia-vida de cerca de 3,8 dias. O dispositivo é equipado com uma interface especializada (AquaKIT) e uma bomba de ar (AlphaPUMP) que permitiram efetuar a extração e análise do radônio nas diferentes fases presentes em cada ensaio realizado. A transferência de ^{222}Rn para os derivados de petróleo foi mais acentuada do que para a água destilada, comprovando os resultados de estudos prévios descritos na literatura. Os dados obtidos neste estudo são relevantes para abordagens com foco na presença de contaminantes orgânicos originados em áreas onde ocorreram vazamentos de combustíveis, podendo também ser de futura utilidade no enfoque de questões relacionadas com a qualidade radiológica das águas devido a presença de radônio dissolvido.

Palavras-chave: radônio; minerais radioativos; derivados de petróleo; contaminação

ABSTRACT

Laboratory experiments carried out in the laboratory on the time scale of about 25 to 210 days were performed to evaluate the transfer of radon from different minerals (tantalite, cassiterite and columbite) to solutions consisting of distilled water and the following petroleum by products: gasoline mixed with anhydrous alcohol (27%), gasoline used in aviation, diesel oil and kerosene. The concentration of uranium in the minerals varied from 421 to 1700 ppm, and other tests were also carried out using solutions containing dissolved uranyl nitrate and radium-226 standard solution with a known activity value ($2 \text{ nCi} = 74 \text{ Bq}$). A total of 61 readings of the activity concentration of dissolved radon were carried out using Genitron's PQ2000PRO equipment, which uses an ionization chamber to measure alpha particles of 5.48 MeV energy associated with ^{222}Rn , an isotope of radon that has a half-life of about 3.8 days. The device is equipped with a specialized interface (AquaKIT) and an air pump (AlphaPUMP) that allowed the extraction and analysis of radon in the different phases present in each test carried out. The transfer of ^{222}Rn to petroleum by products was more pronounced than to distilled water, confirming the results of previous studies described in the literature. The data obtained in this study are relevant for approaches focusing on the presence of organic contaminants originating in areas where fuel leaks occurred, and may also be of future use in addressing issues related to the radiological quality of water due to the presence of dissolved radon.

Keywords: radon; radioactive minerals; petroleum by products; contamination

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A série natural de decaimento radioativo do urânio.	18
Figura 2: Constatação de contaminantes nas áreas cadastradas.	20
Figura 3: Porcentagem das áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo até dezembro de 2020.	21
Figura 4: Fases presentes no transporte de hidrocarbonetos.	23
Figura 5: Amostra de gasolina comum utilizada nos experimentos realizados	26
Figura 6: AVGAS aplicada no projeto de pesquisa.	29
Figura 7: Combustível querosene empregado nos experimentos para a confecção de soluções contaminadas por derivados de petróleo.	30
Figura 8: Combustível óleo diesel S500 empregado na confecção de soluções contaminadas por derivados de petróleo.	32
Figura 9: Equilíbrio radioativo entre o ^{222}Rn e ^{226}Ra na série de decaimento do ^{238}U	36
Figura 10: Dependência da solubilidade do radônio com a densidade.	37
Figura 11: Parâmetro de Hildebrand ($\delta = \text{MPa}^{1/2}$) para alguns NAPLs à 20°C versus o coeficiente de partição do radônio KNAPL/ar	40
Figura 12: Preparação dos materiais enriquecidos em radônio. A) Conjunto de peneiras granulométricas; e B) Balança analítica de alta precisão realizando medição de zip lock com todas as amostras de cassiterita.	44
Figura 13: À esquerda, soluções com 110 mL de água destilada e 10 mL de água destilada contendo ^{226}Ra e, à direita, soluções com 5,06 g de Nitrato de Uranila dissolvido em 20 mL de água destilada e 110 mL de água destilada.	45
Figura 14: Ilustração do aparato experimental utilizado nos experimentos. Os vasilhames à direita contém soluções que haviam sido preparadas.	46
Figura 15: Soluções contendo derivados de petróleo + materiais enriquecidos em radônio. A) Derivados de petróleo + Tantalita; B Derivados de petróleo + Columbita;	

C) Derivados de petróleo + Cassiterita; D) Derivados de petróleo enriquecidas + Nitrato de Uranila e E) *Derivados de petróleo + ^{226}Ra*48

Figura 16: Sistema utilizado para determinar a concentração de radônio nas soluções. O círculo vermelho indica o tubo de segurança, enquanto o círculo verde aponta o tubo de desgaseificação.51

Figura 17: Ambiente de trabalho e etapas de medição. A) Ambiente no qual foram preparadas e aferidas as amostras, evidenciando a capela de exaustão adjacente ao dispositivo AlphaGuard; B) Momento de transferência do fluido de intersecção entre a gasolina de avião e água destilada com Nitrato de Uranila para o tubo de desgaseificação; e C) Ilustração enfatizando a posição das torneiras, essenciais para possibilitar a medição das amostras.52

Figura 18: (a) Dimensões dos anéis de chumbo utilizados na blindagem da radiação lateral; (b, c) posicionamento do detector na blindagem para a aquisição dos dados de calibração e análise das amostras.55

Figura 19: Calibração em concentração de U do sistema gamaespectrométrico baseado no detector de cintilação 2BY2-DD da EG&G ORTEC.56

Figura 20: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com a amostra de Tantalita.58

Figura 21: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com a amostra de Cassiterita.59

Figura 22: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com a amostra de Columbita.61

Figura 23: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada.63

Figura 24: Frasco contendo Nitrato de Uranila utilizado nos experimentos deste trabalho.64

Figura 25: Frascos contendo ^{226}Ra dissolvido em água destilada.65

Figura 26: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada.65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo até dezembro de 2020.	20
Quadro 2: Principais características do querosene JET A, A-1 e C.	31
Quadro 3: Principais características do óleo diesel S10 e S500.	33
Quadro 4: Resultados obtidos na análise da concentração de urânio nas amostras de minerais utilizadas para os experimentos de exalação de radônio nas diferentes soluções com derivados de petróleo.	56
Quadro 5: Resultados obtidos nos experimentos de emanção de radônio com a amostra de Tantalita e as soluções com os derivados de petróleo.	57
Quadro 6: Resultados obtidos nos experimentos de emanção de radônio com a amostra de Cassiterita e as soluções com os derivados de petróleo.	59
Quadro 7: Resultados obtidos nos experimentos de emanção de radônio com a amostra de Columbita e as soluções com os derivados de petróleo.	60
Quadro 8: Resultados obtidos nos experimentos de emanção de radônio com Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada e as soluções com os derivados de petróleo.	62
Quadro 9: Resultados obtidos nos experimentos de emanção de radônio com ^{226}Ra dissolvido em água destilada e as soluções com os derivados de petróleo.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Solubilidade e coeficiente de partição octanol-água de alguns hidrocarbonetos presentes na gasolina.....	25
Tabela 2: Principais características da AVGAS 100LL.	28
Tabela 3: Efeitos da variação entre temperatura e solubilidade do ^{222}Rn	37
Tabela 4: Coeficientes de emissão de radônio de alguns minerais.....	38
Tabela 5: Variação da concentração da atividade de radionuclídeos em minério de cassiterita.	42
Tabela 6: Concentração de Urânio em soluções de nitrato de uranila com água destilada.....	43
Tabela 7: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Tantalita.	46
Tabela 8: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Cassiterita.	47
Tabela 9: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Columbita.	47
Tabela 10: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + ^{226}Ra dissolvido em água destilada.....	47
Tabela 11: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada.	47
Tabela 12: Período de preparo e medição das Soluções.	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR COMBUSTÍVEIS	19
3.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES DERIVADOS DE PETRÓLEO	22
3.3 PRINCIPAIS CONTAMINANTES DERIVADOS DE PETRÓLEO	25
3.3.1 Gasolina C Comum	25
3.3.2 Gasolina de Avião (AVGAS)	27
3.3.3 Querosene (QAV)	29
3.3.4 Óleo Diesel.....	32
3.4 RADIOATIVIDADE NATURAL.....	34
3.4.1 Rádio	35
3.4.2 Radônio.....	36
3.5 MATERIAIS EMANADORES DE RADÔNIO UTILIZADOS NESTE ESTUDO	40
3.5.1 Tantalita-Columbita.....	40
3.5.2 Cassiterita.....	41
3.5.3 Nitrato de Uranila	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1. PREPARO DE SOLUÇÕES ENRIQUECIDAS EM RADÔNIO	44
4.2. PREPARO DE SOLUÇÕES CONTENDO OS DERIVADOS DE PETRÓLEO	45
4.3. DETERMINAÇÃO DO RADÔNIO	48
4.4. APARATO EXPERIMENTAL	50
4.5. ALPHAGUARD PQ 2000 PRO	53

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO DAS AMOSTRAS DE MINERAIS	54
5.2. EXPERIMENTOS COM AMOSTRA DE TANTALITA	56
5.3. EXPERIMENTOS COM AMOSTRA DE CASSITERITA	58
5.4. EXPERIMENTOS COM AMOSTRA DE COLUMBITA.....	60
5.5. EXPERIMENTOS COM NITRATO DE URANILA	62
5.6. EXPERIMENTOS COM SOLUÇÃO DE RÁDIO DISSOLVIDO	64
6. CONCLUSÃO	67
7. REFERÊNCIAS.....	70
ANEXO 1.....	78

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e econômico significativo no Brasil, especialmente a partir da década de 70, demandou uma extensa elaboração e organização das redes de distribuição e produção de combustíveis derivados do petróleo (MARIANO, 2006). Nesse contexto, é razoável supor que a vida útil dos tanques de armazenamento, estimada entre 20 e 25 anos no passado, tenha se expirado, favorecendo o aumento de vazamentos e problemas ambientais associados (MANCINI, 2002). Assim, as preocupações sobre o potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas por combustíveis têm crescido.

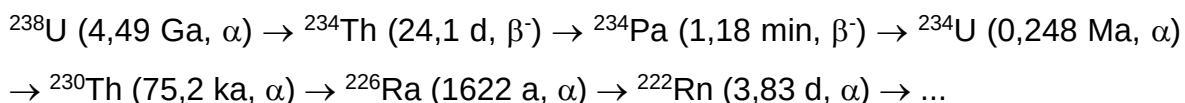
Os vazamentos provenientes de tanques de armazenamento subterrâneos em postos de combustíveis são a principal fonte de contaminação por combustíveis derivados do petróleo (SPILBORGHS, 1997). Fatores como falta de planejamento, manutenção inadequada, corrosão das paredes e a ausência de detectores de vazamentos durante a transferência do produto para os tanques são responsáveis por esses incidentes (PEARSON & OUDIJK, 1993).

Os vazamentos desses tanques apresentam riscos significativos à saúde pública e aos ecossistemas. O contato desses hidrocarbonetos com o meio ambiente pode resultar em poluição do solo, subsolo e da água subterrânea, além de aumentar os riscos de incêndios e explosões, especialmente devido à capacidade explosiva dos vapores de gasolina em certas concentrações no ar (MANCINI, 2002). Um dos principais riscos em derramamentos de combustíveis é a contaminação de aquíferos, utilizados como fontes de abastecimento de água para consumo humano, devido à toxicidade de alguns componentes. Componentes como benzeno e naftaleno são carcinogênicos e mutagênicos, com doses tóxicas de 10 a 90 ppm e de 4 a 5 ppm, respectivamente (SILVA, 2009).

Após um derramamento, os componentes dos combustíveis se dividem em três fases: líquida, gasosa e dissolvida. Uma parte dos componentes fica retida no solo em forma líquida pura, enquanto outra parte se evapora, causando contaminação atmosférica. A parte restante se dissolve na água do reservatório subterrâneo, migrando vertical e horizontalmente no aquífero (NADIM et al., 1999).

Durante a migração, os hidrocarbonetos geram fases distintas, sendo a fase líquida não aquosa (NAPL) uma das preocupações.

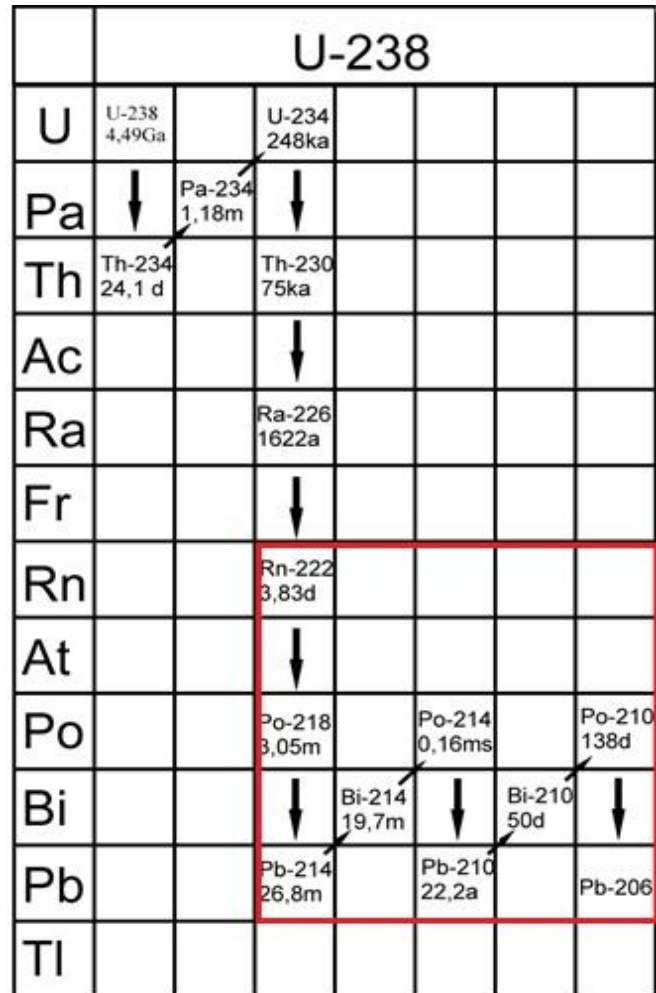
A avaliação do risco de contaminação por hidrocarbonetos requer o conhecimento da quantidade, distribuição e composição da fase orgânica em um aquífero (HUNKELER et al., 1997). Em diversos estudos, o radônio (^{222}Rn) tem sido utilizado como indicador de contaminação de águas subterrâneas. O radônio é um gás nobre presente na série de decaimento do urânio (^{238}U). O urânio possui dois isótopos primários, o ^{238}U e o ^{235}U , que ocorrem na proporção de 99,3% e 0,7%, respectivamente. Apesar de que o ^{235}U é o isótopo físsil que forma a base de produção de energia nuclear, a sua contribuição como fonte natural de radioatividade é pequena, pois, a atividade específica do ^{238}U é cerca de 20 vezes maior que a do ^{235}U . O ^{238}U e ^{235}U são geradores de séries de decaimento radioativo, $4n+2$ e $4n+3$, respectivamente, possuindo o ^{238}U um número maior de produtos de decaimento, muitos dos quais de longa meia-vida. Na série do ^{238}U , o radônio é gerado a partir da seguinte sucessão (Fig. 1):



O ^{222}Rn tem sido utilizado como marcador de partição entre as fases aquosas e orgânica, permitindo a localização de zonas contaminadas por hidrocarbonetos. Esse método tem se mostrado eficaz, pois a dissolução preferencial de radônio na fase orgânica resulta em déficits locais de ^{222}Rn nas águas subterrâneas em áreas contaminadas (HUNKELER et al., 1997; SEMPRINI et al., 2000; FAN et al., 2007; SCHUBERT et al., 2007).

O ^{222}Rn é produzido no solo pelo decaimento do ^{226}Ra , entrando em equilíbrio secular após cerca de 25 dias. Sua presença nos aquíferos reflete a saturação da NAPL nos fluxos de água subterrânea. Apesar de sua utilidade como traçador, a presença de radônio em águas destinadas ao consumo humano é preocupante devido à radiação adicional que ele pode causar. Estudos têm sido conduzidos para entender essa contribuição à saúde humana, resultando em regras específicas para limitar a exposição (ce, 2004).

Figura 1: A série natural de decaimento radioativo do urânio.



Fonte: Ku (1976).

2. OBJETIVOS

Considerando-se a preocupação e os problemas sanitários e de saúde pública causados pela contaminação das águas subterrâneas devido aos derivados de petróleo, é objetivo do presente trabalho investigar a transferência de radônio para a fase líquida contendo diferentes concentrações de combustível em solução.

Para tanto, foram conduzidos experimentos em laboratório empregando soluções possuindo valores conhecidos de concentração de atividade de ^{222}Rn , as quais contemplam gasolina comum, gasolina de avião, querosene e óleo diesel, de maneira a se determinar o coeficiente de distribuição devido à partição desse radionuclídeo na fase orgânica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR COMBUSTÍVEIS

O expressivo desenvolvimento industrial e econômico no Brasil, especialmente a partir da década de 70, demandou uma extensa elaboração e organização de todas as redes de distribuição e produção de combustíveis derivados do petróleo (MARIANO, 2006). Nesse cenário, é razoável supor que a vida útil dos tanques de armazenamento, anteriormente estimada entre 20 e 25 anos, tenha se esgotado, o que pode propiciar o aumento da incidência de vazamentos e, conseqüentemente, desafios ambientais (MANCINI, 2002).

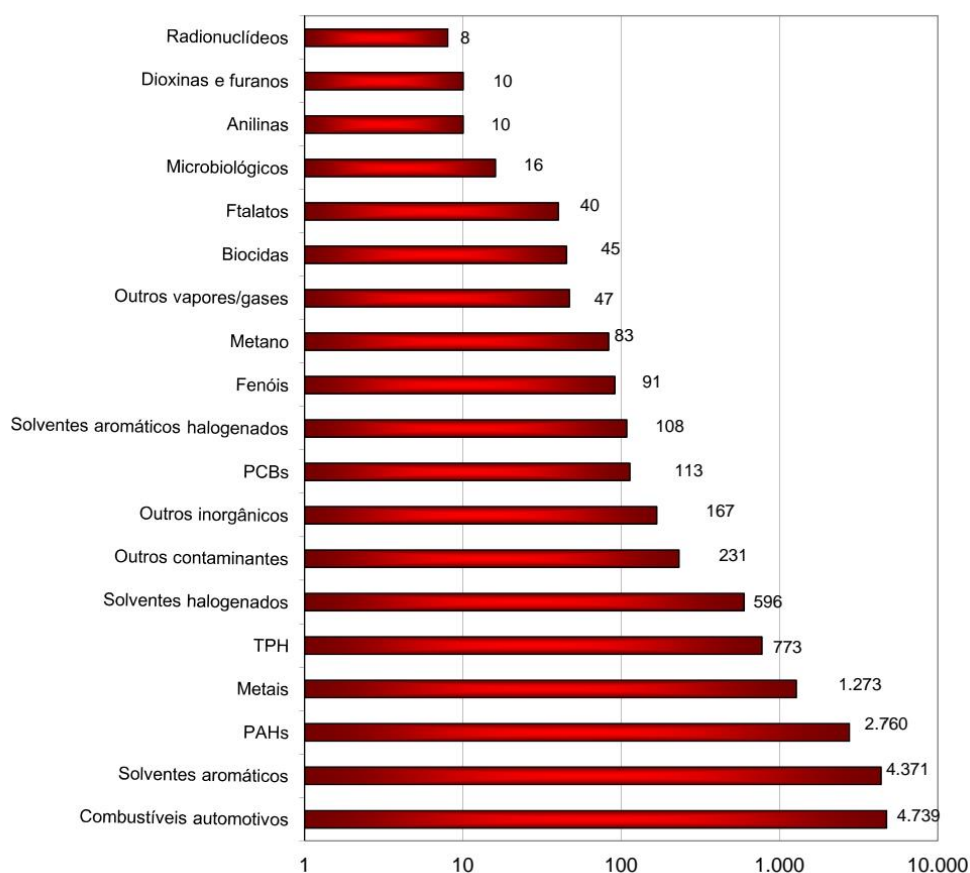
Esses vazamentos geralmente resultam da ausência de planejamento e manutenção adequada dos tanques, assim como da não detecção de vazamentos durante a transferência do produto para os tanques. Outras formas comuns de ocorrência incluem a disposição inadequada de resíduos de petróleo e derramamentos acidentais (NADIM et al., 1999; SPILBORGH, 1997).

A CETESB é o órgão governamental responsável pelo mapeamento, monitoramento e acompanhamento dos processos de reabilitação de áreas degradadas no território do estado de São Paulo, incluindo aquelas contaminadas por postos de combustíveis.

Conforme o levantamento de áreas contaminadas e reabilitadas divulgado pela CETESB até dezembro de 2020, o Estado de São Paulo apresenta 6.434 áreas cadastradas como contaminadas ou recentemente reabilitadas. Essas áreas estão associadas a diversas atividades, tais como industriais, comerciais, resíduos, agricultura, acidentes ou de origem desconhecida.

Os principais conjuntos de substâncias poluentes presentes nas áreas registradas refletem a influência da atividade de revenda de combustíveis, com destaque para solventes aromáticos (principalmente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e TPH (CETESB, 2020). A Fig. 2 exibe os principais contaminantes dentro das áreas cadastradas.

Figura 2: Constatação de contaminantes nas áreas cadastradas.



Fonte: (CETESB, 2020).

O Quadro 1 indica o número de áreas cadastradas por região e contaminante (CETESB, 2020).

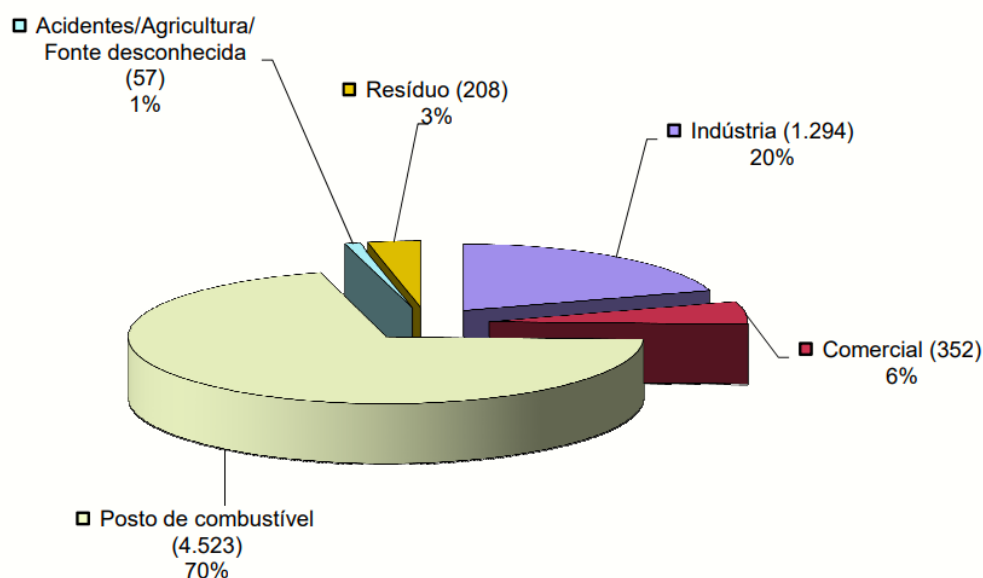
Quadro 1: Áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo até dezembro de 2020.

Áreas Cadastradas no Estado de São Paulo - dezembro de 2020						
Região	Atividade					Total
	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de combustíveis	Acidentes/ Desconhecida/ Agricultura	
São Paulo	153	497	59	1.674	15	2.398
RMSP - outros	61	340	39	689	14	1.143
Interior	99	341	73	1.650	22	2.185
Litoral	33	50	31	289	4	407
Vale do Paraíba	6	66	6	221	2	301
Total	352	1.294	208	4.523	57	6.434

Fonte: (CETESB, 2020).

No levantamento de dezembro de 2020, dentre as áreas contaminadas registradas, os postos de combustíveis se destacam, totalizando 4.523 registros, o que equivale a aproximadamente 70% do total. Logo em seguida, as atividades industriais vêm com 1.294 registros (20%), seguidas pelas atividades comerciais, que contabilizam 352 registros (6%). As instalações voltadas para a gestão de resíduos apresentam 208 casos (3%), enquanto acidentes, agricultura e fontes de contaminação de origem desconhecida somam 57 registros (1%), como observado na Fig. 3 (CETESB, 2020).

Figura 3: Porcentagem das áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo até dezembro de 2020.



Fonte: (CETESB, 2020).

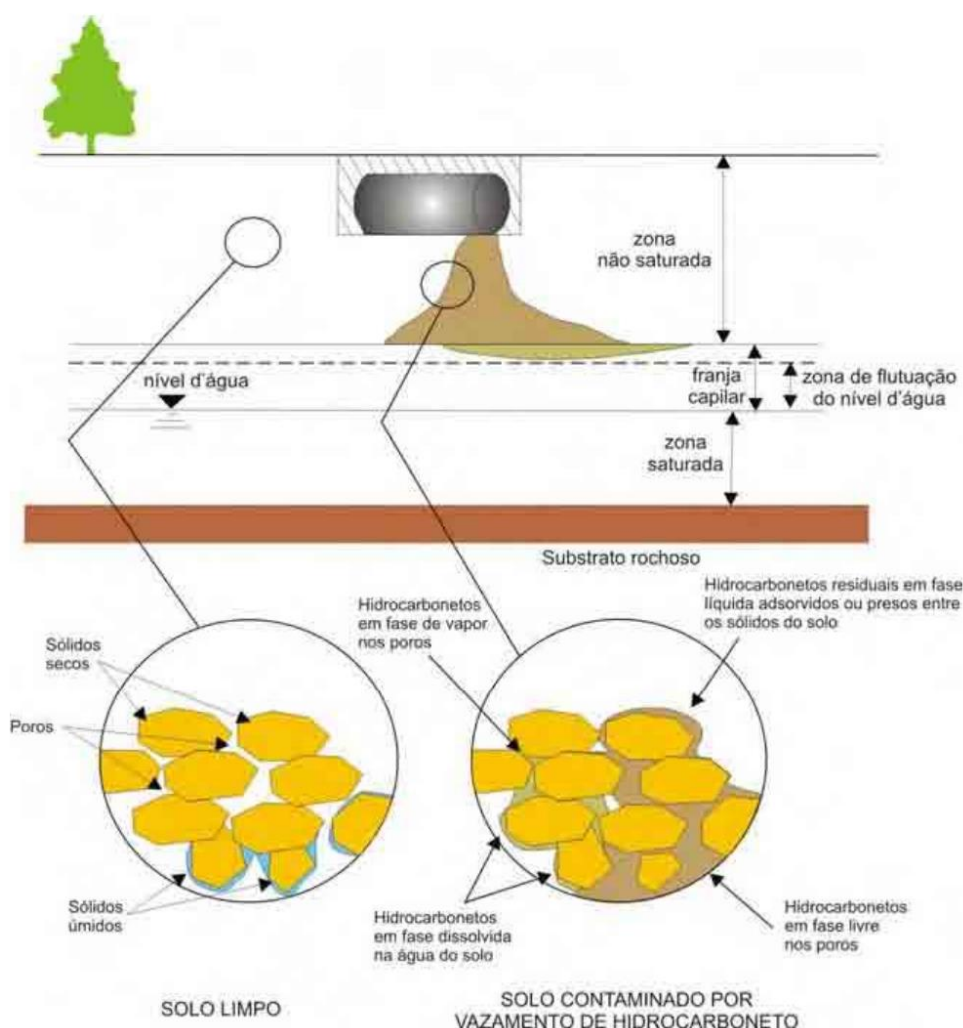
3.2 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES DERIVADOS DE PETRÓLEO

Os vazamentos em tanques subterrâneos provocam a migração vertical dos derivados de petróleo pela zona não saturada, impulsionados pelas forças gravitacional e capilar. Além disso, ocorre alguma expansão horizontal devido à influência das forças capilares. O escoamento dos hidrocarbonetos em meio saturado é sempre bifásico, uma vez que esses compostos orgânicos exibem baixa miscibilidade em água (MARIANO, 2006).

A fase que compreende os hidrocarbonetos é denominada NAPL (*non-aqueous phase liquid*) ou fase líquida não aquosa. Existem dois tipos de NAPLs, diferenciados pela densidade do hidrocarboneto (GUIGUER, 2000 *apud* MARIANO, 2006): LNAPL (*light non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa leve), caracterizada por ter densidade menor que a água, é comumente associada à produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, como gasolina, óleo diesel e querosene. Por outro lado, o DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa densa) tem densidade maior que a água e está principalmente relacionado a atividades industriais que envolvem hidrocarbonetos clorados, PCBs (bifenilas poli-cloradas), antraceno, pireno, 1,1,1-TCE e fenol.

Segundo Mariano (2006) o transporte dos hidrocarbonetos no solo é marcado por quatro fases: fase líquida residual, fase líquida livre, fase dissolvida e fase vapor (Fig. 4)

Figura 4: Fases presentes no transporte de hidrocarbonetos.



Fonte: (GUIGUER, 2000 apud MARIANO, 2006).

A fase líquida residual pode estar presente no solo na forma de resíduos líquidos relativamente imóveis, adsorvidos ou retidos entre os sólidos do solo. Por sua vez, a fase líquida livre, percola pelo solo e, ao atingir o nível d'água subterrâneo, passa a flutuar sobre ele. Hidrocarbonetos em fase dissolvida podem estar presentes na superfície sólida do solo, formando películas, ou na água do solo. Quando alcançam o nível d'água subterrâneo, geram a chamada pluma de contaminação. Os hidrocarbonetos em fase de vapor podem existir como componentes do vapor do solo, podendo condensar-se e adsorver-se na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo (GUIGUER, 2000 apud MARIANO, 2006).

Com baixa viscosidade e alta densidade, os modelos de migração de DNAPLs (Líquidos Não Aquosos Densos) indicam que esses compostos migram para as águas subterrâneas na zona saturada, continuando a se movimentar até atingir a condição de saturação residual. Isso pode levar à formação de grandes reservatórios. Por outro lado, os LNAPLs (Líquidos Não Aquosos Leves) geralmente permanecem em duas fases nas franjas capilares dos aquíferos, com mudanças graduais de concentração com a profundidade. A água de infiltração dissolve os componentes solúveis, como os BTEXs (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), transportando-os para a zona saturada e formando plumas de contaminação (FETTER, 1999; FERREIRA & ZUQUETTE, 1998).

A migração do LNAPL resulta da retenção do contaminante na matriz mineral do aquífero, ocupando até 20% do espaço poroso e, devido à sua baixa solubilidade em água, pode ser considerada uma fonte de contaminação orgânica a longo prazo (SCHUBERT et al., 2007).

Os principais problemas associados à contaminação por combustíveis estão relacionados aos componentes BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Esses componentes, devido à sua maior solubilidade, apresentam um potencial significativo de migração na água subterrânea. Além disso, esses contaminantes são classificados como substâncias perigosas devido ao seu efeito depressor no sistema nervoso central, conforme observado por CORSEUIL & MARINS (1997).

A maior mobilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em sistemas solo-água está relacionada ao coeficiente de partição entre octanol-água (K_{ow}) (GALHARDI, 2012). Esse coeficiente indica a tendência dos compostos em se distribuírem entre as fases orgânica (octanol) e aquosa, sendo um indicador da afinidade relativa de um composto por essas fases. No caso dos hidrocarbonetos aromáticos, um K_{ow} menor sugere uma maior propensão à movimentação em meio aquoso, o que pode influenciar sua dispersão e transporte em ambientes contaminados. A Tabela 1 indica o coeficiente octanol-água de alguns compostos aromáticos da gasolina.

Tabela 1: Solubilidade e coeficiente de partição octanol-água de alguns hidrocarbonetos presentes na gasolina.

Composto	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Log K _{ow} ^a
Benzeno	1.760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163-185	2,95-3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

Fonte: Watts et al. (2000), apud Galhardi. (2012).

Uma pluma de contaminação por gasolina geralmente possui menos BTEXs pois eles atingem mais rapidamente as águas subterrâneas e são prontamente degradados, de modo que plumas mais antigas tendem a possuir mais substâncias pesadas, serem mais viscosas, e com componentes menos biodegradáveis.

Porém, a presença de aditivos pode alterar o comportamento da pluma; aditivos são hidrofílicos e se dissolvem melhor em águas subterrâneas, criando plumas maiores. O etanol, por exemplo, diminui a capacidade de biodegradação e, por ser miscível em água, aumenta a capacidade de contaminação dos BTEXs, geralmente dissolvidos no etanol e solubilizados em água por co-solvência (EPA, 2003; TIBURTIUS et al., 2004).

3.3 PRINCIPAIS CONTAMINANTES DERIVADOS DE PETRÓLEO

O petróleo bruto é um líquido composto por diferentes hidrocarbonetos (cadeias de carbono e hidrogênio e eventualmente enxofre, nitrogênio, metais e outros elementos) que pode passar pelo processo de *cracking* para quebrar moléculas pesadas e fraccionar o petróleo em diversas substâncias. A seguir, serão descritos os combustíveis derivados de petróleo empregados neste estudo.

3.3.1 Gasolina C Comum

Segundo a ANP, a gasolina automotiva representa o combustível leve mais amplamente comercializado no Brasil, sendo empregada em veículos e

equipamentos movidos pelo ciclo Otto, caracterizados por motores de pistão com ignição por centelha.

A mesma agência afirma que a gasolina é uma mistura complexa e inflamável composta por centenas de hidrocarbonetos. Esses compostos são derivados do processo de refino de correntes de petróleo, e suas moléculas podem variar de 5 a 12 átomos de carbono. A ebulição dessa complexa mistura se inicia aproximadamente a 30 °C, alcançando um ponto final de ebulição de até 215 °C. Além disso, a gasolina brasileira adequada ao consumo, deve integralmente atender às especificações técnicas estabelecidas pela Resolução nº 807/2020.

A mesma resolução (nº 807/202) estabelece que a gasolina C comum é obtida por meio da mistura da gasolina A comum com etanol anidro (18% a 27,5%). A gasolina A, por sua vez, é produzida através de processos utilizados em refinarias, centrais de matérias-primas petroquímicas e formuladores, sendo caracterizada pela isenção de componentes oxigenados.

Outros autores afirmam que a gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos hidrofóbicos, voláteis, tipicamente alifáticos (alcanos, alcenos e cicloalcanos), que perfazem 41-62% da massa da gasolina, ou aromáticos, compondo entre 10-59%. Esses hidrocarbonetos possuem peso molecular baixo e são menos viscosos e mais voláteis e solúveis em água que os demais derivados do petróleo. (TIBURTIUS et al., 2004). A Fig. 5 ilustra a amostra de gasolina comum utilizada nos experimentos realizados neste trabalho, a qual possui proporção de 27% de álcool anidro que foi adicionado à sua composição (Anexo 1).

Figura 5: Amostra de gasolina comum utilizada nos experimentos realizados



3.3.2 Gasolina de Avião (AVGAS)

Segundo a ANP, a gasolina de aviação é um subproduto do petróleo, produzido por meio do processo de refino, contendo cadeias de carbono com extensão de 5 a 8 átomos. Este combustível é reservado exclusivamente para aeronaves de pequeno porte, equipadas com motores a pistão e sistema de ignição por centelha. As características e requisitos técnicos específicos para a gasolina de aviação no Brasil são estabelecidos pela Resolução ANP nº 5/2009.

A evolução da gasolina de aviação (AVGAS) para seu estado atual foi motivada pela necessidade de otimizar o desempenho do motor, visando alcançar a máxima potência por unidade de peso. Após extensos testes laboratoriais e práticos, envolvendo aproximadamente 30.000 produtos químicos e compostos, a General Motors Corporation, em 1921, identificou que um composto de chumbo denominado tetraetila de chumbo (TEL) poderia substancialmente aprimorar as propriedades antidetonantes da gasolina (UAT ARC,2012).

Neste contexto, a gasolina contemporânea mantém, em quantidades reduzidas, hidrocarbonetos aromáticos e incorpora o chumbo tetraetila como um aditivo para aprimorar sua octanagem. A avaliação da octanagem, que se refere à resistência à detonação dos combustíveis, é realizada em comparação com o padrão de octano (MACÁRIO, 2019).

O autor mencionado anteriormente também argumenta que, com o propósito de assegurar a adequada manutenção dos motores, a gasolina de avião (AVGAS) é classificada em quatro tipos, distinguindo-se entre si e identificados por códigos de cor específicos: AVGAS 91, identificado pela cor marrom, AVGAS 100 pela cor verde, e AVGAS 100VLL e 100LL pela cor azul.

Tabela 2: Principais características da AVGAS 100LL.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITES	MÉTODOS	
			ABNT	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto		Claro, límpido, isento de água e material sólido		Visual
Cor, ou		Azul – (1,4 dialquilamino antraquinona, máx 2,7 mg/L)	-	D2392
Cor, Lovibond		1,7 – 3,5	-	IP 17
PODER ANTIDETONANTE				
Mistura pobre, número de Octano, mín.		99,6	-	D2700
Índice de desempenho, mín.		130	-	D909
Chumbo Tetraetila, máx.	g Pb/L	0,56	-	D3341
	mL/L	0,53	-	D5059
Poder Calorífico Inferior, mín.	MJ/kg	43,5	-	D1405, D3338, D4529 e D4809
Massa Específica a 20 °C	kg/m³	Anotar	NBR 7148	D4052
DESTILAÇÃO				
Ponto Inicial de Ebulição, PIE.	°C	Anotar		
10 % evaporado, máx.	°C	75		
40% evaporado, mín.	°C	75		
50% evaporado, máx.	°C	105		
90% evaporado, máx.	°C	135		
Ponto Final de Ebulição, PFE, máx.	°C	170	NBR 9619	D86
Soma 10% + 50% evaporados, mín.	°C	135		
Recuperados, mín.	%vol.	97		
Resíduo, máx.	%vol.	1,5		
Perda, máx.	%vol.	1,5		
Pressão Vapor Reid, kPa a 37,8 °C	kPa	38,0 - 49,0	NBR 14149	D323, D5191 e D5190
Ponto de Congelamento, máx.	°C	-58	NBR 7975	D2386
Teor de Enxofre, máx.	% massa	0,05	NBR 6563	D1266, D2622 e D5453
Corrosividade ao Cobre (2h a 100 °C), máx.	-	1	NBR 14359	D130
Goma atual,	mg/100 mL	3	NBR 14525	D381
ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO (16H)				
Goma potencial, máx.	mg/100 mL	6	NBR 14976	D873
Chumbo precipitado, máx.	mg/100 mL	2		
TOLERÂNCIA À ÁGUA				
Mudança de volume, máx.	mL	2	NBR 6577	D1094
ADITIVOS			ASTM 910 e Defence Standard 91-90, revisão vigente.	
ADITIVO DISSIPADOR DE CARGAS ESTÁTICAS				
Condutividade elétrica	pS/m	50 - 450	-	D2624

Fonte: Petrobras (2014), apud Macário (2019).

A especificação padrão para gasolinas de aviação, conforme estabelecida pela norma 910-75 da Sociedade Americana para Testes e Materiais, estipula que

a gasolina AVGAS 91 não deve exceder 0,56 g/L de chumbo. No caso da AVGAS 100 VLL, o limite máximo permitido é de 0,43 g/L de chumbo. Para a AVGAS 100LL, a concentração máxima tolerada é de 0,53 g/L de chumbo. Por fim, a AVGAS 100 deve possuir um teor de chumbo não superior a 1,06 g/L (MACÁRIO, 2019). A Tabela 2 exibe as principais características da AVGAS 100LL.

O tetraetila de chumbo tem sido identificado como um componente altamente volátil presente na AVGAS contendo chumbo. Devido a essa característica de volatilidade, a principal fonte de exposição ocorre por meio das emissões evaporativas associadas à produção de combustível, distribuição, abastecimento de aeronaves, verificações de combustível pré-voo, vazamentos de combustível e ventilação do tanque de combustível, como indicado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) em 2008. A Fig. 6 exibe a gasolina de avião utilizada no presente trabalho.

Figura 6: AVGAS aplicada no projeto de pesquisa.



3.3.3 Querosene (QAV)

O querosene de aviação, um destilado de petróleo obtido por destilação direta na faixa de temperatura de 150 °C a 300 °C, é predominantemente composto por hidrocarbonetos parafínicos com cadeias contendo entre 9 e 15 átomos de carbono. Este combustível é especificamente destinado para aplicação em turbinas aeronáuticas, conforme determinado pelo manual de informações técnicas da Petrobras em 2021.

No contexto brasileiro, a regulação dos querosenes de aviação destinados à aviação civil é de competência da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A ANP estabelece as categorias JET A, JET A-1 e JET C. A distinção entre JET A e JET A-1 está unicamente relacionada à propriedade do ponto de congelamento. JET C constitui-se como uma composição mista de um tipo específico de JET, alternado com JET A ou JET A-1, obedecendo proporções estipuladas pela resolução da ANP (RANP N° 856/2021). A Fig. 7 exibe uma amostra de querosene utilizada nos experimentos do projeto.

Figura 7: Combustível querosene empregado nos experimentos para a confecção de soluções contaminadas por derivados de petróleo.



A Resolução ANP N° 778, datada de 05 de abril de 2019, estipula as especificações para o querosene de aviação no Brasil. De acordo com esta resolução, o QAV-1 deve atender a critérios como um volume máximo de compostos aromáticos de 25% e naftalenos com um máximo de 3% em volume.

Com base na Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ) versão 08 da Petrobras (2019), o JET A-1 (antigo QAV-1) demonstra uma densidade de $0,804 \text{ g/cm}^3$, é insolúvel em água, mas miscível em outros solventes de petróleo. Seu coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é estimado entre 3,3 e 6,0, a viscosidade varia entre 1 e $2,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C , e a pressão de vapor atinge

0,480 mmHg a 20°C. O Quadro 2 denota as principais características do querosene de avião dos tipos JET A, JET A-1 e JET C, disponibilizados no manual de informações técnicas da Petrobras em 2021.

Quadro 2: Principais características do querosene JET A, A-1 e C.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	
			ABNT NBR	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto	-	Claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente	14954 (1)	D4176 (1)
Cor	-	Anotar	14921	D156 D6045
Partículas Contaminantes, máx. (2)	mg/L	1,0	-	D5452 D2276
COMPOSIÇÃO				
Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015	-	D3242
Aromáticos, máx. (3)	% volume	25,0	14932	D1319 (29) D8267 (30) D8305 (30)
	% volume	26,5	-	D6379
Enxofre total, máx.	% massa	0,30	14533	D1266 D2622 D4294 D5453
Enxofre mercaptídico máx. ou Ensaio Doctor (4)	% massa	0,0030 negativo	6298 5275	D3227 D4952
COMPONENTES NA EXPEDIÇÃO DA REFINARIA PRODUTORA (5)				
Fração hidroprocessada	% volume	Anotar		
Fração severamente hidroprocessada (6)	% volume	Anotar		
VOLATILIDADE				
Destilação				
Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	°C	anotar	9619 (7)	D86 (7) D2887 (8) D7344 (8) D7345 (8)
10% vol. Recuperados (T10), máx.	°C	205,0		
50% vol. Recuperados (T50)	°C	anotar		
90% vol. Recuperados (T90)	°C	anotar		
Ponto Final de Ebulição (PFE), máx.	°C	300,0		
Resíduo, máx.	% volume	1,5		
Perda, máx. (9)	% volume	1,5		
Ponto de fulgor, mín. (10)	°C	38,0	7974	D56 D93 D3828 D7236 (31)
Massa específica a 20°C	kg/m³	771,3 a 836,6	7148 14065	D1298 D4052
FLUIDEZ				
Ponto de congelamento, máx. (11)	°C	47,0 negativos (JET A-1) 40,0 negativos (JET A)	7975	D2386 D5972 D7153 D7154
Viscosidade a 20°C negativos, máx.	mm²/s	8,000	10441	D445 (12) D7042 (12) D7945

Fonte: Petrobras (2021)

3.3.4 Óleo Diesel

O diesel é uma composição de destilados intermediários derivados do petróleo bruto, compreendendo hidrocarbonetos com cadeias de carbono variando entre 8 e 30 átomos. Constituído predominantemente por aproximadamente 40% de n-alcanos, 40% de iso e cicloalcanos, e 20% de hidrocarbonetos aromáticos, o diesel também apresenta pequenas proporções de enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. A especificidade da composição do diesel pode divergir conforme a origem do petróleo e os métodos empregados na produção (KAIPPER, 2003).

Com base no manual de informações técnicas do óleo diesel elaborado pela Petrobras em 2023, o diesel é um combustível líquido derivado do petróleo, utilizado em motores de ciclo Diesel, os quais funcionam por meio de combustão interna e ignição por compressão. Esta substância é majoritariamente composta por hidrocarbonetos, cujas cadeias contêm entre 8 e 16 átomos de carbono, podendo conter, em proporções menores, nitrogênio, enxofre e oxigênio.

Há dois tipos fundamentais de óleo diesel destinados à aplicação rodoviária: o S10, reconhecido por sua coloração amarela e caracterizado por seu baixo teor de enxofre (até 10 ppm), e o S500 (Fig. 8), cuja coloração vermelha é decorrente da adição de corante para distinção, apresentando um teor elevado de enxofre, podendo atingir até 500 ppm. As especificações para os óleos diesel S10 e S500 são estabelecidas pela Resolução ANP nº 50, de 23/12/2013.

Figura 8: Combustível óleo diesel S500 empregado na confecção de soluções contaminadas por derivados de petróleo.



O Quadro 3 apresenta as principais características dos combustíveis de óleo diesel destinados ao uso rodoviário, conforme descrito no manual de informações técnicas da Petrobras de 2023.

Quadro 3: Principais características do óleo diesel S10 e S500.

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO A e B		ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S500		
Aspecto (2) (22) (23)		Límpido e isento de impurezas		14954	D4176
Cor		(3)	Vermelho (4)		
Cor ASTM, máx. (5)		3,0		14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (6)	% volume	(7)		15568	EN 14078
Enxofre total, máx. (21)	mg/kg	10,0 (8)			D2622D5453D7039D7212 (9)D7220
			500	14533 (9)	D2622D4294 (9)D5453D7039D7220
Destilação					
10% vol, recuperados, mín.	°C	180,0	Anotar	9619	D86
50% vol, recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0		
85% vol, recuperados, máx.			360,0		
90% vol, recuperados			Anotar		
95% vol, recuperados, máx		370,0			
Massa específica a 20°C	kg/m³	815,0 a 850,0 (10)	815,0 a 865,0	714814065	D1298D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0		797414598	D56D93D3828D7094
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0	10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(11)		14747	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín.		48	42 (12)		D613D6890D7170
Resíduo de carbono Ramsbot-tom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25		14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010		9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx		1		14359	D130
Teor de Água (13), máx.	mg/kg	200	500		D6304EN ISO 12937
Contaminação total (14), máx.	mg/kg	24			EN 12662
Água e sedimentos, máx. (14)	% volume		0,05		D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (9) (15), máx.	% massa	11			D5186D6591EN 12916
Estabilidade à oxidação (15), máx.	mg/100mL	2,5			D2274 (17)D5304 (17)
Índice de Acidez (24)	mg KOH/g	Anotar		14248	D664D974
Lubricidade, máx.	µm	(18)			ISO 12156D6079
Condutividade elétrica, mín. (19)	pS/m	25	25 (20)		D2624D4308

Fonte: Petrobras (2023).

A persistente contaminação causada pelo óleo diesel é resultado de sua composição, que engloba hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) específicos, notáveis por sua baixa solubilidade. Entre esses compostos estão o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno (KAIPPER, 2003).

3.4 RADIOATIVIDADE NATURAL

A radioatividade é um fenômeno em que núcleos instáveis emitem energia na forma de ondas eletromagnéticas ou partículas para alcançar a estabilidade nuclear. Esse processo pode resultar na liberação de átomos de hélio (partículas alfa), elétrons ou pósitrons (partículas beta), levando o núcleo original a decair ou transmutar para outro núcleo (FAURE, 1986). Quando o número de núclídeos formados é equilibrado com os núclídeos que decaem, ocorre o equilíbrio radioativo secular, onde a taxa de criação tende a se equilibrar com a taxa de decomposição, e a atividade dos produtos de decaimento se torna igual entre si (MANCINI, 2002)

Uma série de decaimento é uma sequência em que um radioisótopo decai em vários núclídeos até atingir um núcleo estável. Entre as séries de decaimento conhecidas, a do ^{238}U tem mostrado grande aplicabilidade no contexto de águas subterrâneas (LUO et al., 2000). Além dos radionúclídeos cosmogênicos, contribuem como fonte natural de radioatividade elementos que estão presentes na Terra desde a sua formação a cerca de 4500 milhões de anos atrás, inserindo-se nesse contexto apenas aqueles que possuem isótopos radioativos cuja meia-vida é suficientemente longa para permitir que a atividade permaneça existindo mesmo nos dias de hoje, como é o caso do urânio. Nesse sentido, ele constitui um importante elemento primordial, sendo litófilo e possuindo abundância crustal média correspondente a 2,5 $\mu\text{g/g}$ (BOWIE & PLANT, 1983).

O radionúclídeo ^{226}Ra é originado a partir do decaimento do ^{238}U (Fig. 1), que está presente na matriz sólida dos aquíferos, e seu produto de decaimento é o ^{222}Rn . O radônio, por estar em fase gasosa, ocupa os espaços entre os grãos minerais do aquífero. Quando não há presença de Líquidos Não Aquosos (NAPL)

no aquífero, a concentração de ^{222}Rn pode atingir o equilíbrio, dependendo da taxa de emissão de radônio pelos minerais que compõem os grãos. No entanto, quando há presença de NAPL, essa concentração é significativamente menor, pois o radônio se distribui preferencialmente na fase orgânica. Essa diferença pode ser relacionada quantitativamente com a quantidade de NAPL no espaço poroso, e, por conseguinte, com o grau de saturação da matriz do aquífero (SEMPRINI et al., 2000; HÖHENER & SURBEK, 2004).

As águas naturais frequentemente apresentam enriquecimento em elementos radioativos devido à interação com rochas que os contêm. A presença mais comum de urânio e tório é observada na maioria dos tipos de rochas. Os radionuclídeos primordiais, como urânio, tório e potássio, concentram-se principalmente em rochas ígneas ácidas, como o granito, enquanto nas rochas básicas e ultrabásicas essa concentração é menor. Por outro lado, as rochas sedimentares geralmente são caracterizadas por baixos níveis de radioatividade, com exceção de arenitos e rochas fosfáticas/carbonáticas. Isso se deve às concentrações significativamente elevadas de radionuclídeos naturais nessas rochas, resultantes da grande quantidade de matéria orgânica capaz de adsorver esses elementos. Além disso, o íon uranila presente nos oceanos pode coprecipitar (e/ou substituir o cálcio) com carbonato de cálcio em carbonatos, enquanto o tório pode se associar a alguns sedimentos insolúveis (BOWEN, 1988).

3.4.1 Rádio

A proporção de radônio presente em águas subterrâneas está diretamente relacionada à quantidade de ^{226}Ra nas rochas/solos, que é um produto do decaimento do ^{238}U (Fig. 1). A abundância natural de rádio é baixa, com uma concentração crustal de 10^{-6} $\mu\text{g/g}$, devido ao fato de o rádio não formar minerais próprios. Em vez disso, é encontrado como um elemento traço em minerais que contêm urânio e tório, sendo que esses minerais formam ácidos fortes extremamente solúveis (GALHARDI, 2012).

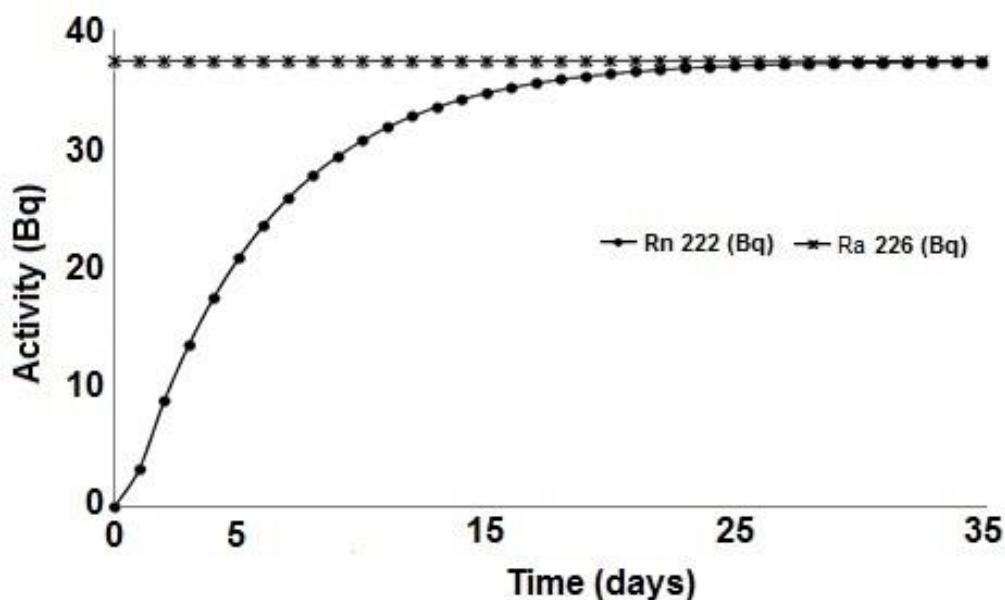
A transferência do rádio das rochas para a água subterrânea é influenciada por vários fatores, como a concentração de urânio/tório nas rochas do aquífero, o tipo de material que contém o rádio, sua distribuição nos grãos, a estabilidade do

rádio e seus precursores, e a presença de espécies iônicas que favoreçam a troca iônica entre a água e os grãos. Quando uma rocha apresenta uma elevada concentração de sais dissolvidos ou urânio, por exemplo, observa-se proporcionalmente altas taxas de rádio.

3.4.2 Radônio

Na série natural do ^{238}U , o isótopo ^{222}Rn , um gás nobre de ocorrência natural, é formado pelo decaimento radioativo do ^{226}Ra (Fig. 1). Ele possui uma energia de 5,48 MeV e uma constante de decaimento de $0,0001258 \text{ min}^{-1}$, com um tempo de meia-vida de 3,8 dias. Continuamente produzido no solo pelo decaimento do ^{226}Ra , o ^{222}Rn entra em equilíbrio secular com este último após cerca de 25 dias (Fig. 9). Sua fonte principal na crosta terrestre é constituída de processos naturais e atividades antrópicas, sendo transferido para a água, atmosfera e solo (BONOTTO, 2004).

Figura 9: Equilíbrio radioativo entre o ^{222}Rn e ^{226}Ra na série de decaimento do ^{238}U .



Fonte: Lima (1993).

O radônio tem sua origem predominantemente no processo de desintegração alfa no interior dos grãos minerais do solo, por meio de um complexo mecanismo conhecido como recuo alfa (OLIVEIRA, 2008). Para a quantificação da

liberação de radônio dos sólidos para os poros utiliza-se o coeficiente de emanção. Esse coeficiente é inversamente proporcional ao tamanho das partículas sólidas, à temperatura, à umidade das rochas e à pressão do ar (ANTONIO et al., 2003). A Tabela 3 enfatiza a variação da solubilidade com o aumento da temperatura.

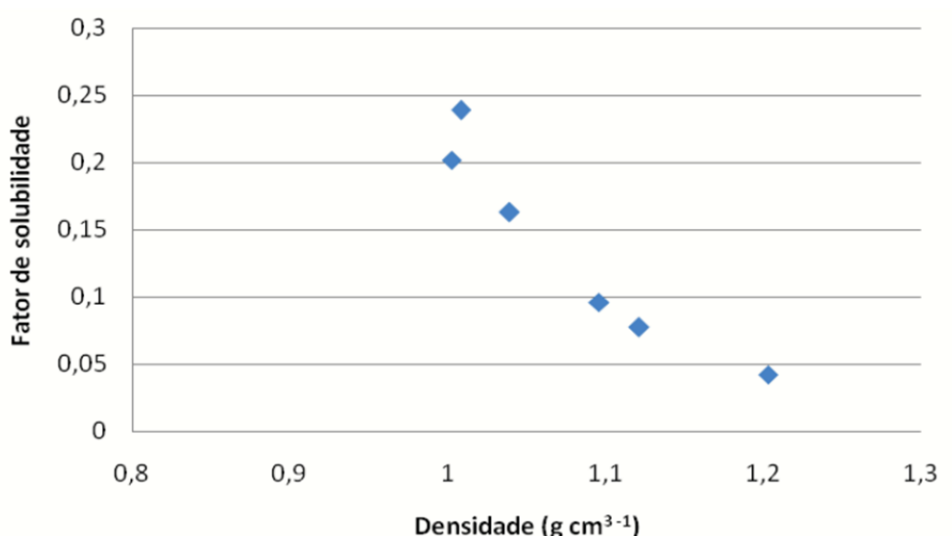
Tabela 3: Efeitos da variação entre temperatura e solubilidade do ^{222}Rn .

Temperatura (°C)	Solubilidade ($\text{cm}^3 \text{ Kg}^{-1}$)
0	510
20	230
30	169

Fonte: Modificado de Paulo (2006).

Além disso, Ferronsky et al. (1982) afirmam que a solubilidade do radônio também varia com a densidade da água. A Fig. 10 ilustra a variação da solubilidade do radônio em relação à densidade da água.

Figura 10: Dependência da solubilidade do radônio com a densidade.



Fonte: Ferronsky et al. (1982).

O poder de emanção das rochas é condicionado pelo poder de emanção dos minerais e pela granulação dos minerais, sendo que uma menor área superficial resulta em uma maior taxa de emanção (FERRONSKY et al., 1982). A Tabela 4 exhibe os coeficientes de emanção de radônio de alguns minerais.

Tabela 4: Coeficientes de emissão de radônio de alguns minerais.

Minerais	$K_{em}^{222}\text{Rn}$
Minerais primários	
Uraninita	0,21
Zircolita	12,9
Malacônita	4,2
Tantalita	0,61
Columbita	1,00
Hornblenda	4,2
Molibdenita	6,6

Fonte: Modificado de Ferronsky, et al. (1982) *apud* Galhardi (2012).

Sampa (1979) apresenta diversos determinantes do teor de gás radônio em águas, considerando fatores geológicos, geoquímicos, geométricos, físicos, temporais e químicos. No contexto geológico, a litologia da região percorrida pela água é um determinante fundamental, estando o teor de radônio diretamente relacionado à presença de elementos radioativos nas rochas. O estado geoquímico do meio, influenciado pelo intemperismo ou hidrotermalismo, desempenha papel significativo na variação do teor de radônio na água.

O fator geométrico, associado à extensão da superfície de contato entre a água e as rochas, é outro aspecto considerado, assim como os fatores físicos, pressão e temperatura, que incidem diretamente sobre o coeficiente de solubilidade do radônio na água. O tempo de trânsito da água desde o subsolo até o ponto de afluência é reconhecido como determinante, influenciando a atividade do radônio por meio de decaimento radioativo ao longo do tempo. Por fim, Sampa (1979) afirma que os aspectos químicos, representados pelo pH e pelo potencial de óxido-redução, exercem influência marcante nos elementos geradores.

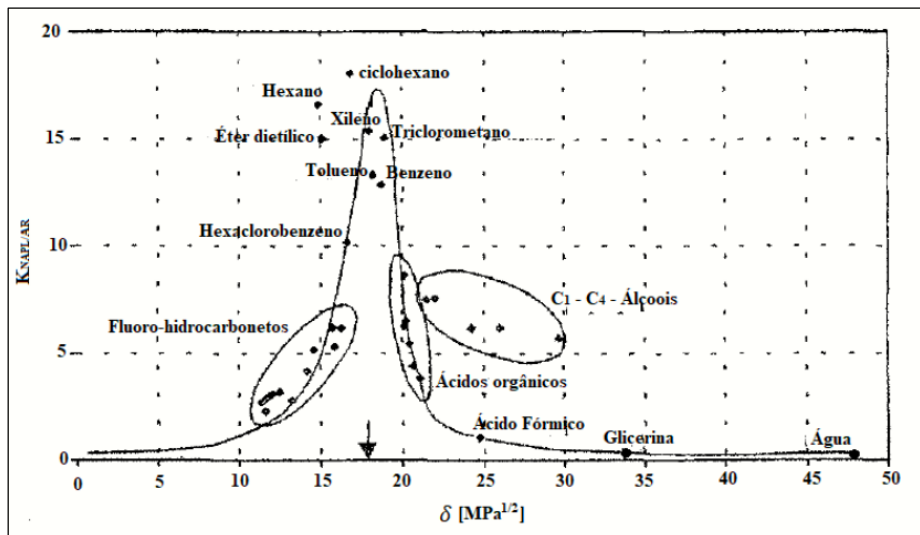
Diversos estudos, como os conduzidos por Hunkeler et al. (1997), Semprini et al. (2000), Höhener & Surbeck (2004), Davis et al. (2005), Fan et al. (2007) e Schubert et al. (2007), utilizaram o ^{222}Rn como indicador para avaliar a contaminação de solos e/ou águas subterrâneas.

A propriedade que confere ao radônio sua utilidade como indicador de NAPL reside em sua solubilidade, geralmente eficiente em uma ampla variedade de NAPLs (Schubert et al., 2005). Na ausência desses contaminantes, a concentração de radônio na água atinge rapidamente um valor máximo determinado pela composição mineral do aquífero. Entretanto, na presença de NAPLs e DNAPLs, a concentração de radônio na água subterrânea é reduzida significativamente devido à partição preferencial do radônio pela fase orgânica (SEMPRINI et al., 2000).

A solubilidade do radônio em NAPL é cerca de 40 vezes superior à solubilidade de radônio na água a temperaturas comparáveis, devido a diferentes parâmetros de Hildebrand. O parâmetro de Hildebrand de uma substância pode ser definido como a raiz quadrada de sua 'densidade de energia coesiva', ou seja, a energia coesiva por unidade de volume (SCHUBERT et al., 2001 *apud* BARBOSA, 2013).

A imiscibilidade ou solubilidade entre substâncias é determinada pelo parâmetro de Hildebrand. Substâncias com elevado parâmetro de Hildebrand demandam mais energia para dispersão do que aquela obtida ao misturá-las com substâncias de baixo parâmetro de Hildebrand, resultando em imiscibilidade. Por outro lado, substâncias com parâmetros semelhantes de Hildebrand conseguem ganhar energia suficiente na dispersão mútua, permitindo a mistura e solubilidade entre elas, seja em forma gasosa, líquida ou sólida (BARBOSA, 2013). A Fig. 11 exibe o parâmetro de Hildebrand para alguns NAPLs (SCHUBERT et al., 2001 *apud* BARBOSA, 2013).

Figura 11: Parâmetro de Hildebrand ($\delta = \text{MPa}^{1/2}$) para alguns NAPLs à 20°C versus o coeficiente de partição do radônio KNAPL/ar.



Fonte: (SHUBERT et al.,2001)

O parâmetro de Hildebrand para o radônio é aproximadamente 18,1 MPa^{1/2}, conforme indicado pela seta na Fig. 11. Observa-se que substâncias NAPLs possuem parâmetros de Hildebrand próximos aos do radônio, resultando em coeficientes de partição de radônio mais elevados. Assim, pode-se concluir que substâncias com parâmetros de Hildebrand próximos a 18 apresentam melhores solubilidades para o radônio.

3.5 MATERIAIS EMANADORES DE RADÔNIO UTILIZADOS NESTE ESTUDO

3.5.1 Tantalita-Columbita

A tantalita desempenha um papel fundamental como a principal fonte de tântalo metálico. Dentro da família dos minerais, a tantalita-columbita destaca-se como uma solução sólida, caracterizada pela substituição recíproca de Nb por Ta, assim como de Fe por Mn. Sua composição química varia desde a columbita pura (Fe, Mn)Nb₂O₆ até a tantalita pura (Fe, Mn)Ta₂O₆, incluindo termos intermediários. Ambos os minerais, columbita e tantalita, compartilham propriedades físicas similares, pertencendo ao sistema cristalino ortorrômbico-bipiramidal. Seus cristais assumem formas prismáticas curtas (tantalita) e tabulares delgadas (columbita). A

densidade relativa (d_r) da columbita-tantalita varia de 5,2 g/cm³ (columbita) a 7,9 g/cm³ (tantalita), sendo influenciada pela composição química, com a densidade aumentando proporcionalmente ao teor de Ta (BARBOSA, 2013).

A nomenclatura atribuída à columbita ou tantalita baseia-se nas quantidades relativas dos elementos Nb e Ta presentes no mineral. Utilizando a relação " $Ta / (Ta + Nb)$ ", o mineral é designado como columbita ou tantalita. Se o resultado for $> 0,5$, a nomenclatura preferencial é tantalita; caso contrário, trata-se de columbita. O mesmo princípio é aplicado à proporção de Fe e Mn, onde " $Mn / (Mn + Fe)$ " $> 0,5$ resulta em ferrocolumbita ou ferro-tantalita, enquanto valores $< 0,5$ levam à denominação de mangano-columbita ou mangano-tantalita (ALMEIDA, 2021).

Além dos elementos Nb e Ta, a columbita-tantalita pode conter pequenas quantidades de Sn, W e U. Sua ocorrência geralmente está associada a minerais como quartzo, feldspato, cassiterita, hematita, magnetita, e alguns minerais radioativos, como uraninita, pechblenda e torbernita. Esses minerais radioativos desempenham um papel na emissão de radônio da columbita e tantalita, com coeficientes de emissão de radônio de 1,00 e 0,61, respectivamente (FERRONSKY et al., 1982).

3.5.2 Cassiterita

A cassiterita, também conhecida como dióxido de estanho (SnO₂), é o principal mineral de estanho. Sua estrutura pertence ao Grupo do Rutilo (TiO₂). Nessa organização, cada íon de estanho é envolvido por seis íons de oxigênio, configurados em uma geometria octaédrica. Por sua vez, cada íon de oxigênio possui três íons de estanho em seus vértices (DEER et al., 1992). No entanto, as distorções entre o estanho e os seis átomos de oxigênio não são uniformes, aumentando o grau de covalência das ligações atômicas permitindo o compartilhamento de elétrons e a incorporação de impurezas na estrutura do mineral (TAYLOR, 1979; FARMER et al., 1991 apud SPARRENBARGER, 1998).

Em alguns casos, a mineralização do estanho está associada a minerais que contêm tântalo e terras raras, sendo responsáveis pelos radionuclídeos das famílias do urânio e tório. De acordo com o guia prático elaborado por Reis (2016), a Tabela

5 demonstra a variação da concentração de atividade de radionuclídeos nos minérios de cassiterita.

Tabela 5: Variação da concentração da atividade de radionuclídeos em minério de cassiterita.

	Urânio (Bq.g ⁻¹)	Tório (Bq.g ⁻¹)	²²⁶ Ra (Bq.g ⁻¹)	²²⁸ Ra (Bq.g ⁻¹)	²¹⁰ Pb (Bq.g ⁻¹)
Minério (ROM)	0,17 - 33,32	0,26 - 3,9	0,1 - 3,06	0,26 - 3,17	0,07 - 2,3
Rejeitos	4,7 - 93,1	0,68 - 59,7	2,11 - 24,6	0,53 - 42,6	0,3 - 16,0

Fonte: Reis (2016).

Segundo Sparrenberger (1998), Berzina & Dolomanova (1967) identificaram a presença de urânio na cassiterita devido à presença de minerais de urânio, especialmente a tapiolita. Os teores de urânio aferidos atingiram até 21 ppm. Swart & Moore (1982) mediram concentrações de urânio em cassiterita da Inglaterra entre 1 e 6 ppm. Zagruzina et al. (1987) obtiveram teores de urânio entre 0,01 e 20 ppm em cassiterita de 55 depósitos da antiga União Soviética, Tchecoslováquia, Mongólia, China, Malásia e Austrália. Os autores comprovaram ainda que os tântalo-niobatos e os minerais da série tapiolita-rutilo são os principais concentradores de urânio na cassiterita, através das fortes correlações positivas encontradas para os teores de Nb + Ta e U neste mineral.

3.5.3 Nitrato de Uranila

O nitrato de uranila é o sal mais comum de urânio cuja fórmula é: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este sal caracteriza-se por seu alto grau de solubilidade na água, cerca de 60 g/100mL de água a 20° C. Além disso possui pH 7, densidade de 2,81 g/cm³ e é incompatível com combustíveis fósseis (CETESB, 2023).

Khalil et al. (2002) elaboraram diversas soluções, incorporando volumes distintos de água destilada a uma solução concentrada de nitrato de uranila. Os teores de urânio foram posteriormente mensurados e os dados correspondentes estão detalhados na Tabela 6.

Tabela 6: Concentração de Urânio em soluções de nitrato de uranila com água destilada.

Solução Padrão	U (ppm)
Solução Concentrada	474±7
Solução concentrada + 100 ml de água destilada	31±0,4
Solução concentrada + 150 ml de água destilada	3,9±0,1
Solução concentrada + 200 ml de água destilada	0,53±0,03
Solução concentrada + 225 ml de água destilada	0,110±0,008

Fonte: Modificado de Khalil et al. (2002).

Jin et al. (2017) afirmaram que o radônio liberado durante o decaimento de radionuclídeos, tais como o ^{226}Ra e ^{238}U , presentes no nitrato de uranila, é considerado o principal fator de risco associado ao câncer de pulmão. Os descendentes do radônio, resultantes do decaimento subsequente do radônio (Fig. 1), emitem partículas alfa que induzem danos ao DNA. Além dos isótopos de polônio emissores alfa (^{218}Po , ^{214}Po e ^{210}Po), também são gerados radionuclídeos emissores beta, isto é, ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{210}Pb e ^{210}Bi (Fig. 1).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Soluções contendo derivados de petróleo foram preparadas a partir do emprego de materiais emanadores de radônio, água destilada, gasolina comum, gasolina de avião, querosene e óleo diesel.

Cada solução foi armazenada em vasilhame apropriado por um período de no mínimo 25 dias, de maneira a assegurar o equilíbrio radioativo entre o ^{222}Rn e seu progenitor ^{226}Ra na série de decaimento do ^{238}U . Após isso, efetuou-se ensaios visando determinar a concentração de atividade em cada uma delas, os quais envolveram a extração de radônio presente em cada solução e sua detecção por meio de contagem das partículas alfa emitidas.

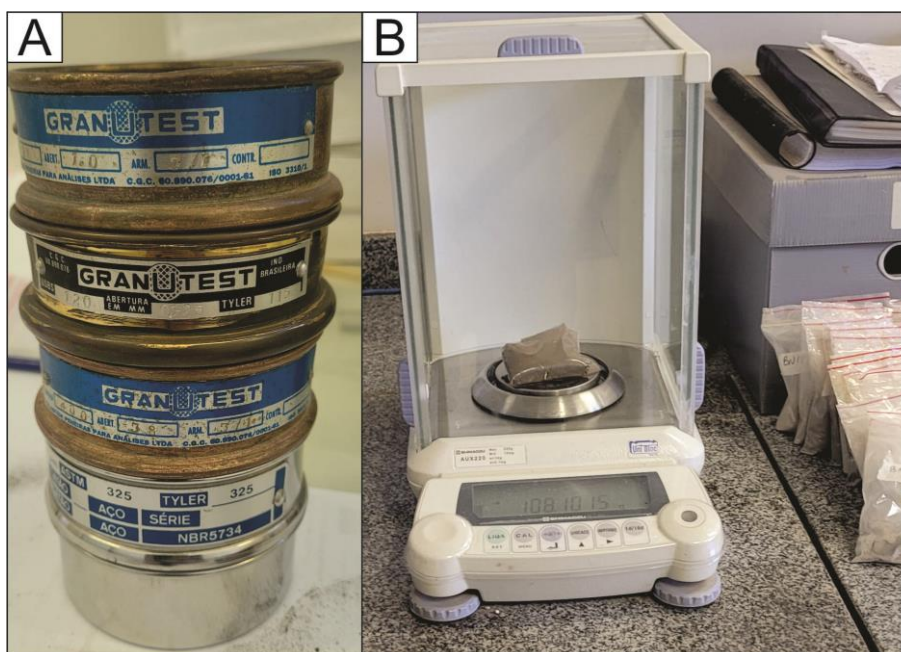
Vale ressaltar que, durante todo o processo de confecção e medição das soluções, utilizaram-se equipamentos de proteção individual (EPI) como: luva nitrílica para proteção química, óculos de proteção, jaleco, calça comprida, calçado fechado, máscara respirador e manuseio sob capela de exaustão.

4.1. PREPARO DE SOLUÇÕES ENRIQUECIDAS EM RADÔNIO

Para a produção de soluções enriquecidas em radônio foi necessário utilizar materiais que possibilitassem a emissão desse radionuclídeo. Desse modo, no presente trabalho, optou-se por empregar amostras de Tantalita, Cassiterita, Columbita, Nitrato de Uranila e água destilada contendo 2nCi de ^{226}Ra como provedores de ^{222}Rn .

Inicialmente, apenas as amostras minerais foram utilizadas. Esses minerais passaram por uma sequência de peneiramento granulométrico (Fig. 12A) para determinar o tamanho médio dos grãos, resultando em uma granulometria aproximada de 0,125 mm para todas as amostras utilizadas. Após isso, segmentou-se cada amostra mineral em cinco pequenos sacos plásticos *zip lock*, utilizando uma balança analítica de alta precisão SHIMADZU AUX220, conforme mostrado na Fig. 12B. Assim, foram geradas cinco amostras com 45 g de Tantalita, 5 amostras com 20 g de Cassiterita e 5 amostras com 40 g de Columbita.

Figura 12: Preparação dos materiais enriquecidos em radônio. A) Conjunto de peneiras granulométricas; e B) Balança analítica de alta precisão realizando medição de zip lock com todas as amostras de cassiterita.



Por fim, com o auxílio de um béquer de 100 mL, uma pipeta graduada de plástico de 10 mL e um pipetador de borracha, acrescentou-se 110 mL de água destilada em cada amostra descrita.

Com o objetivo de obter um melhor controle sobre a emissão de ^{222}Rn , foi também estabelecido a utilização de água destilada contendo 2nCi de ^{226}Ra e de Nitrato de Urânio como fontes desse radionuclídeo. O técnico em química do LABIDRO-Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Departamento de Geologia do IGCE-UNESP preparou e disponibilizou 5 recipientes com 10 mL de água destilada contendo 2nCi de ^{226}Ra e outros 5 vasilhames com 20 mL de solução contendo 5,06 g de Nitrato de Urânio dissolvido em água destilada.

Desse modo, para a realização dos experimentos, foram adicionados 110 mL de água destilada em cada recipiente, conforme ilustrado na Fig. 13.

Figura 13: À esquerda, soluções com 110 mL de água destilada e 10 mL de água destilada contendo 2nCi de ^{226}Ra e, à direita, soluções com 5,06 g de Nitrato de Urânio dissolvido em 20 mL de água destilada e 110 mL de água destilada.



4.2. PREPARO DE SOLUÇÕES CONTENDO OS DERIVADOS DE PETRÓLEO

As soluções contendo os derivados de petróleo foram preparadas com o acréscimo de 110 mL de determinado derivado de petróleo às soluções enriquecidas em radônio (Fig. 14). Para isso, utilizou-se um béquer de 100 mL, uma pipeta graduada de plástico de 10 mL e um pipetador de borracha.

Figura 14: Ilustração do aparato experimental utilizado nos experimentos. Os vasilhames à direita contém soluções que haviam sido preparadas



Desse modo, obteve-se um total de 25 soluções (Fig. 15): cinco soluções contendo Tantalita (Tabela 7 e Fig. 15A), cinco soluções contendo Cassiterita (Tabela 8 e Fig. 15C), cinco soluções contendo Columbita (Tabela 9 e Fig. 15B), cinco soluções contendo água destilada + 2nCi de ^{226}Ra (Tabela 10 e Fig. 15E) e cinco soluções contendo 5,06 g de Nitrato de Uranila dissolvido em 20 mL de água destilada (Tabela 11 e Fig. 15D).

Tabela 7: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Tantalita.

EXPERIMENTOS COM TANTALITA	
	45 g Tantalita + 110 mL Água Destilada
	45 g Tantalita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina Comum
	45 g Tantalita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina de Aviação
	45 g Tantalita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Querosene
	45 g tantalita + 110 mL água destilada + 110 mL Óleo Diesel

Tabela 8: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Cassiterita.

EXPERIMENTOS COM CASSITERITA
20 g Cassiterita + 110 mL Água Destilada
20 g Cassiterita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina Comum
20 g Cassiterita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina de Avião
20 g Cassiterita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Querosene
20 g Cassiterita + 110 mL água destilada + 110 mL Óleo Diesel

Tabela 9: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Columbita.

EXPERIMENTOS COM COLUMBITA
40 g Columbita + 110 mL Água Destilada
40 g Columbita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina Comum
40 g Columbita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina de Avião
40 g Columbita + 110 mL Água Destilada + 110 mL Querosene
40 g Columbita + 110 mL água destilada + 110 mL Óleo Diesel

Tabela 10: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + ^{226}Ra dissolvido em água destilada.

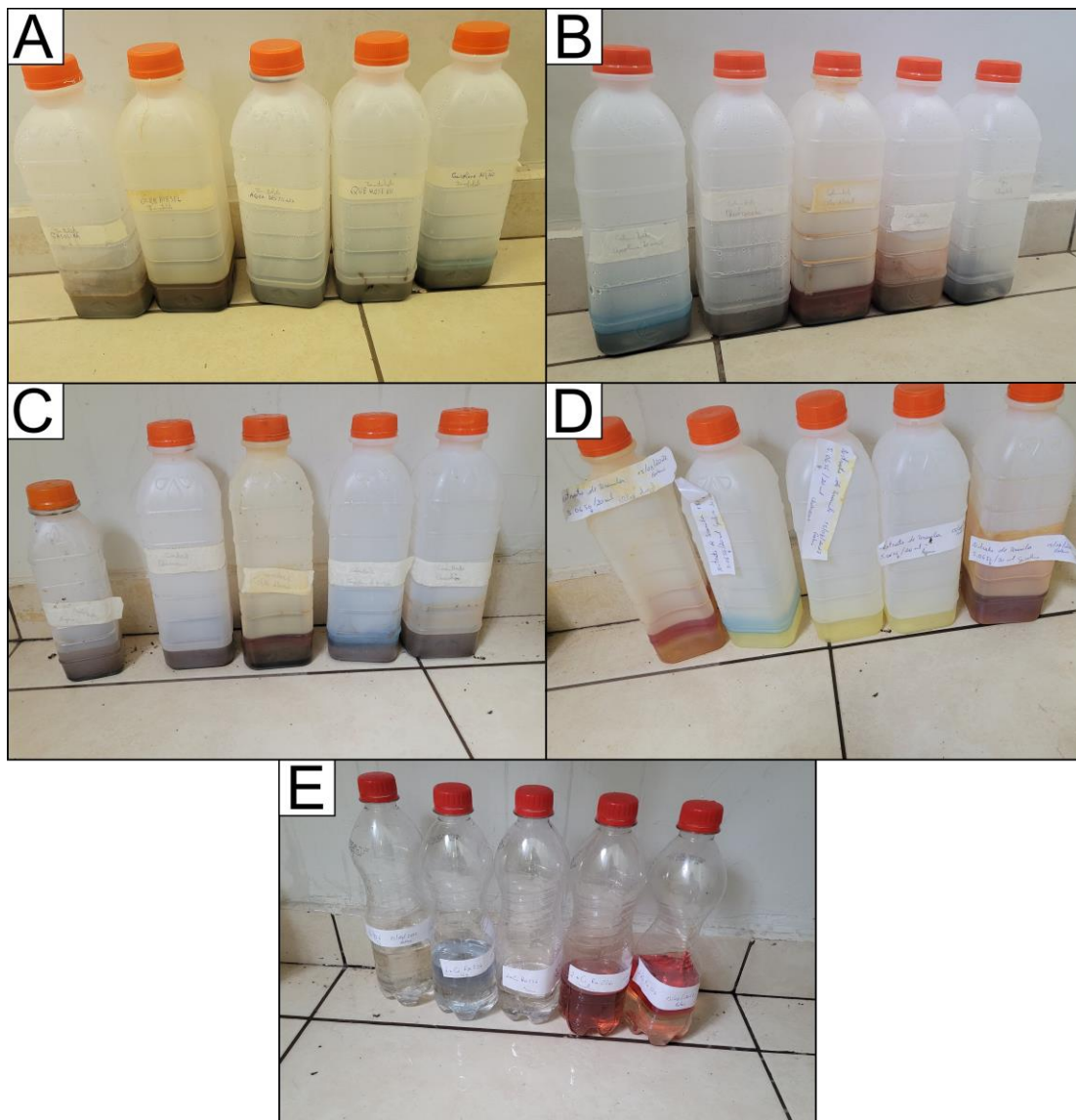
EXPERIMENTOS COM ^{226}Ra DISSOLVIDO EM ÁGUA DESTILADA
10 mL ^{226}Ra + 110 mL Água Destilada
10 mL ^{226}Ra + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina Comum
10 mL ^{226}Ra + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina de Avião
10 mL ^{226}Ra + 110 mL Água Destilada + 110 mL Querosene
10 mL ^{226}Ra + 110 mL água destilada + 110 mL Óleo Diesel

Tabela 11: Composição de cada solução contendo derivados de petróleo + Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada.

EXPERIMENTOS COM 5,06 g DE NITRATO DE URANILA DISSOLVIDO EM ÁGUA DESTILADA - 20 mL
20 mL Nitrato de Uranila + 110 mL Água Destilada
20 mL Nitrato de Uranila + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina Comum
20 mL Nitrato de Uranila + 110 mL Água Destilada + 110 mL Gasolina de Avião
20 mL Nitrato de Uranila + 110 mL Água Destilada + 110 mL Querosene
20 mL Nitrato de Uranila + 110 mL água destilada + 110 mL óleo diesel

Figura 15: Soluções contendo derivados de petróleo + materiais enriquecidos em radônio.

A) Derivados de petróleo + Tantalita; B) Derivados de petróleo + Columbita; C) Derivados de petróleo + Cassiterita; D) Derivados de petróleo enriquecidas + Nitrato de Urânio e E) Derivados de petróleo + $2n\text{Ci}$ de ^{226}Ra .



4.3. DETERMINAÇÃO DO RADÔNIO

Inicialmente a concentração de atividade de ^{222}Rn nas soluções seria obtida através da Equação 1, descrita por MANCINI (2002):

$$A_p = A_d / F_k \text{ (Eq. 1)}$$

Em que: F_k é o fator de calibração para cada câmara e A_d é a atividade corrigida devido ao decaimento do ^{222}Rn durante o tempo entre o início da extração e o final da realização da medida.

O fator de calibração F_k seria obtido pela Equação 2, descrita por Bonotto & de Lima (1996):

$$F_k = A_d / A_s \text{ (Eq. 2)}$$

Em que: A_s representa a atividade de ^{222}Rn na solução padrão e A_d é a atividade corrigida.

A atividade corrigida (A_d) seria calculada a partir da Equação 3:

$$A_d = A_n e^{\lambda t} \text{ (Eq. 3)}$$

Em que: λ corresponde a constante de decaimento do ^{222}Rn ($0,693 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) e t é o tempo de medição de cada amostra (40 minutos).

Para a determinação do coeficiente de distribuição de radônio (K_d) seria adotado a proposição de FAN et al. (2007), que relaciona a atividade do radionuclídeo determinada na fase líquida contendo apenas água destilada e aquela medida na solução preparada, expressa pela Equação 4:

$$K_d = A_l / A_s \text{ (Eq. 4),}$$

Em que K_d é o coeficiente de distribuição, A_l é a atividade de ^{222}Rn na água destilada e A_s é a atividade de ^{222}Rn nas soluções contendo derivados de petróleo.

Entretanto, é relevante destacar que nenhuma das equações anteriormente descritas foi aplicada neste estudo. Isso se deve ao fato de que, ao preparar as soluções, foi adotada uma abordagem que contemplou um período de espera de 25 dias. Essa estratégia foi empregada com o propósito de assegurar o estabelecimento do equilíbrio radioativo do radônio com seu progenitor (^{226}Ra), permitindo, assim, a sua quantificação por meio da contagem de radiação alfa. Além disso, é importante mencionar que as incertezas associadas às medições, conforme indicadas pelo equipamento utilizado (AlphaGuard), são consideradas suficientes para os objetivos delineados neste trabalho.

4.4. APARATO EXPERIMENTAL

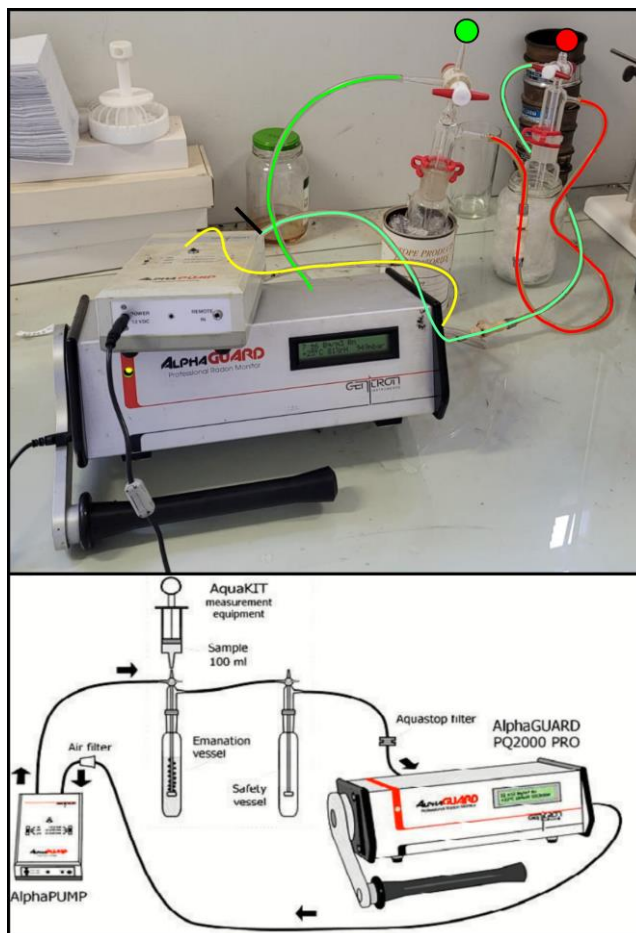
Após a preparação das soluções enriquecidas em radônio contendo os derivados de petróleo, cada amostra foi armazenada em vasilhames apropriados por um período de no mínimo 25 dias para assegurar o equilíbrio radioativo entre o radônio e seu progenitor (Fig. 9).

Posteriormente, iniciaram-se os ensaios para determinar a concentração de atividade em cada uma das amostras, os quais envolveram a extração de radônio presente e sua detecção utilizando a técnica de espectrometria alfa. Para isso, empregou-se o dispositivo Alpha Guard PQ2000PRO equipado com uma interface especializada denominada AquaKIT e uma bomba de ar designada como AlphaPUMP. O AquaKIT é composto por mangueiras de conexão, 1 tubo de desgaseificação (100 mL) e 1 tubo de segurança (100 mL).

A montagem do sistema de medição de radônio se iniciou unindo, as duas extremidades inferiores dos tubos de desgaseificação e segurança (mangueira destacada em vermelho na Fig. 16). Em seguida, a extremidade superior do tubo de desgaseificação foi acoplada na porção traseira do Alpha Guard, onde está localizado o adaptador de fluxo (mangueira destacada em verde, Fig. 16).

Subsequentemente, interligou-se a ponta superior do tubo de segurança com a entrada do AlphaPUMP, indicado por “IN” (mangueira destacada em ciano na Fig. 16). Por fim, para fechar o sistema foi necessário conectar a saída “OUT” do AlphaPUMP com a extremidade lateral do AlphaGuard, denominada adaptador ativo (mangueira destacada em amarelo, Fig. 16). Todas as extremidades foram conectadas utilizando as mangueiras de conexão, conforme ilustrado na Fig. 16.

Figura 16: Sistema utilizado para determinar a concentração de radônio nas soluções. O círculo vermelho indica o tubo de segurança, enquanto o círculo verde aponta o tubo de degaseificação.



Fonte: adaptado de GENITRON (2007).

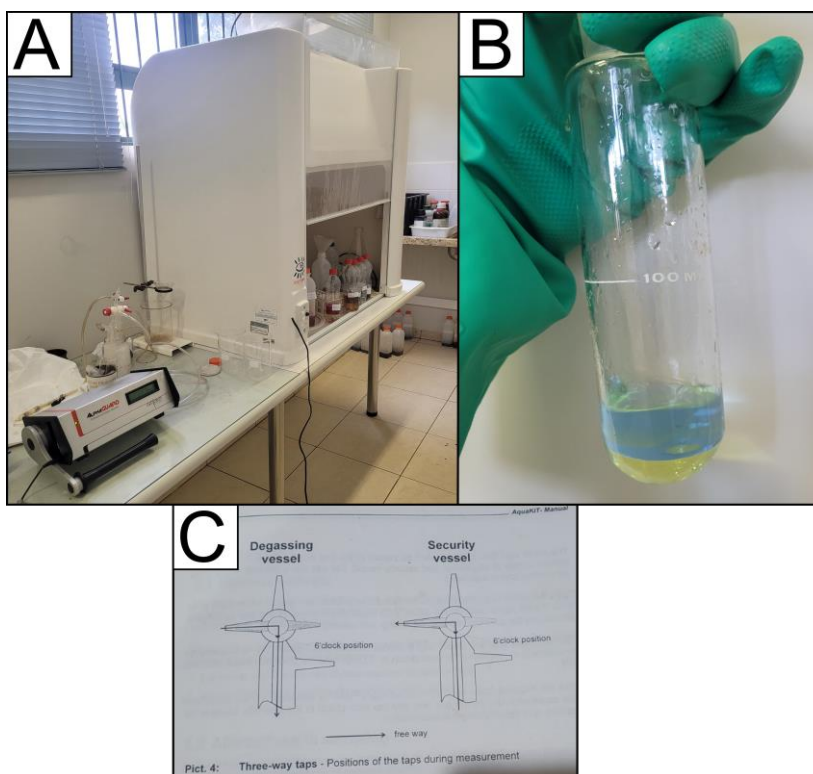
Para realizar a medição foram conduzidos alguns testes preliminares visando identificar o período no qual os dados de medição apresentassem maior estabilidade. Após alguns ensaios, constatou-se que um ciclo de 40 minutos exibia dados menos variáveis pelo Alpha Guard.

Além disso, procedeu-se à quantificação de cada fase da mistura heterolítica. No âmbito deste estudo, verificou-se a formação de três fases por amostra: a primeira é composta pela solução enriquecida em radônio (água destilada + emanador de radônio), a segunda é caracterizada por uma interseção entre a mistura enriquecida e o derivado de petróleo e, por fim, a terceira fase é constituída exclusivamente pelo derivado de petróleo.

Uma vez que as condições mencionadas foram estabelecidas, procedeu-se à aferição das soluções. Para realizar esse processo, utilizou-se uma pipeta graduada de plástico com capacidade de 10 mL e um pipetador de borracha, visando transferir e separar exclusivamente a fase a ser mensurada para o tubo de degaseificação. Durante essa operação, os anéis de vedação do tubo foram removidos exclusivamente para a inserção da amostra diretamente no tubo de degaseificação.

Posteriormente, as torneiras tripartidas dos dois tubos foram posicionadas no arranjo correspondente às 6 horas do relógio, com o propósito de fechar o sistema (GENITRON, 97). A etapa subsequente compreendeu a ativação do aparelho e da bomba de água, ajustando a taxa de fluxo do AlphaPUMP para 0,5 L/min. As Figs. 17A-C ilustram o processo de preparação das soluções e a etapa de medição.

Figura 17: Ambiente de trabalho e etapas de medição. A) Ambiente no qual foram preparadas e aferidas as amostras, evidenciando a capela de exaustão adjacente ao dispositivo AlphaGuard; B) Momento de transferência do fluido de intersecção entre a gasolina de avião e água destilada com Nitrato de Uranila para o tubo de degaseificação; e C) Ilustração enfatizando a posição das torneiras, essenciais para possibilitar a medição das amostras.



Fonte: adaptado GENITRON (2007).

Concluídos os procedimentos, foi necessário aguardar aproximadamente 40 minutos para registrar as medições, incluindo a concentração de radônio, temperatura ambiente, umidade relativa e pressão. Subsequentemente, o aparelho pode ser desligado, e uma limpeza apropriada foi realizada para permitir a mensuração da amostra seguinte.

Novamente é imprescindível ressaltar que a manipulação das amostras foi realizada sob a capela de exaustão. Adicionalmente, o operador utilizava Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) apropriados, e o ambiente estava provido de ventilação adequada, com todas as janelas abertas para uma melhor circulação de ar durante os experimentos.

4.5. ALPHAGUARD PQ 2000 PRO

O AlphaGuard é um dispositivo portátil desenvolvido para detectar concentrações de Radônio em diversas fontes, como ar, solo e água. Elaborado pela GENITRON, esse detector utiliza uma câmara de ionização de pulsação para medir com precisão as concentrações de radônio, registrando também dados como umidade relativa, temperatura ambiental e pressão atmosférica durante suas operações. O dispositivo pode analisar a concentração de radônio em uma faixa que vai de 2 a 2×10^6 Bq.L⁻¹. (GENITRON, 2007).

Para a detecção de radônio, esse equipamento utiliza uma bomba contínua (AlphaPUMP) para extrair o ar, permitindo a separação dos filhos do radônio através de um filtro de fibra de vidro. Durante detecção de radônio no ar apenas a fase gasosa, o ar e os isótopos do ²²²Rn conseguem passar pelo filtro, enquanto os filhos do radônio são impedidos de entrar na câmara de ionização. Assim, a atividade alfa dos filhos acumulados é então medida pela câmara de ionização alfa-sensível localizada no lado oposto do filtro. Nela, o sinal digital gerado pela atividade alfa é transferido para o módulo contador interno do equipamento (CORRÊA, 2011).

A câmara de ionização é um equipamento que tem a capacidade de reunir cargas de um único sinal, as quais são produzidas por elétrons secundários dentro de um volume de ar com massa conhecida (SCAFF, 1979 *apud* BARBOSA, 2013). O sinal medido pela câmara de ionização é resultado da coleta de todos os íons

primários gerados pela radiação incidente. Ao aplicar uma diferença de potencial externa, cria-se um fluxo de íons com uma corrente elétrica da ordem de 10^{-12} A. Esse fluxo de íons é então medido por um instrumento acoplado à câmara de ionização, chamado eletrômetro. O eletrômetro fornece indiretamente a leitura da intensidade da radiação incidente, uma vez que essa intensidade deve ser proporcional ao fluxo de íons (SILVA, 2019).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO DAS AMOSTRAS DE MINERAIS

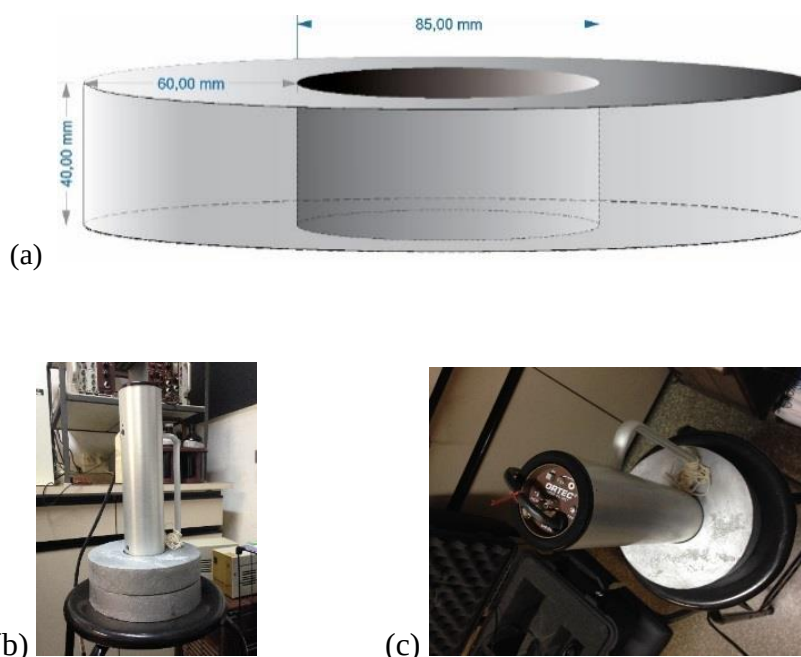
A aquisição dos dados da concentração de urânio das amostras de Tantalita, Cassiterita e Columbita foi realizada por intermédio de espectrometria gama empregando detector de cintilação de NaI(Tl). O contador cintilador usa o processo de geração de luz para contar eventos da radiação, podendo medir a radiação gama. O elemento sensor de radiação gama consiste num cristal de iodeto de sódio ativado com tálio (NaI(Tl)), onde a energia da radiação gama incidente é depositada e convertida num fóton de luz. O fóton gerado é na região violeta do espectro ótico, com sua intensidade sendo proporcional à energia depositada pelo raio gama incidente.

O detector de NaI(Tl) utilizado nas medidas foi o modelo 2BY2-DD da EG&G ORTEC que é um detector de NaI 2"×2" (103 cm³) robusto integrado com carcaça de alumínio resistente, o qual pesa aproximadamente 4,6 kg, possui baixo consumo de energia (240 mW) e está acoplado a pré-amplificador e alta tensão (HV) por intermédio de cabo único de conexão.

O detector 2BY2-DD é acoplado a outra unidade da EG&G ORTEC, o digiDART-LF, que se trata de um monitor LCD que permite a visualização e armazenamento dos dados. O fornecimento de alta tensão é ajustável e a incorporação da rede ativa de polarização na base de tubo fotomultiplicador elimina conexões externas de cabos de alta tensão, permitindo alto performance de operação associado a mudanças mínimas no posicionamento dos picos de interesse.

Para a calibração do detector e emprego na leitura das amostras, foram confeccionados 2 cilindros de chumbo com 6 cm de espessura por 4 cm de altura e diâmetro interno de 8,5 cm. Estes cilindros foram posicionados conforme a Fig. 18, de forma a blindar a contribuição da radiação lateral incidente no detector. Para as leituras da radiação de fundo (*background*), foram empregadas amostras de sílica com 99,9% de pureza, dispostas na mesma geometria dos padrões utilizados para a calibração do sistema e das amostras analisadas. As amostras para análise foram pulverizadas na granulometria aproximada de 0.125 mm e acondicionadas em caixas cilíndricas de 62 mm de diâmetro por 23 mm de espessura.

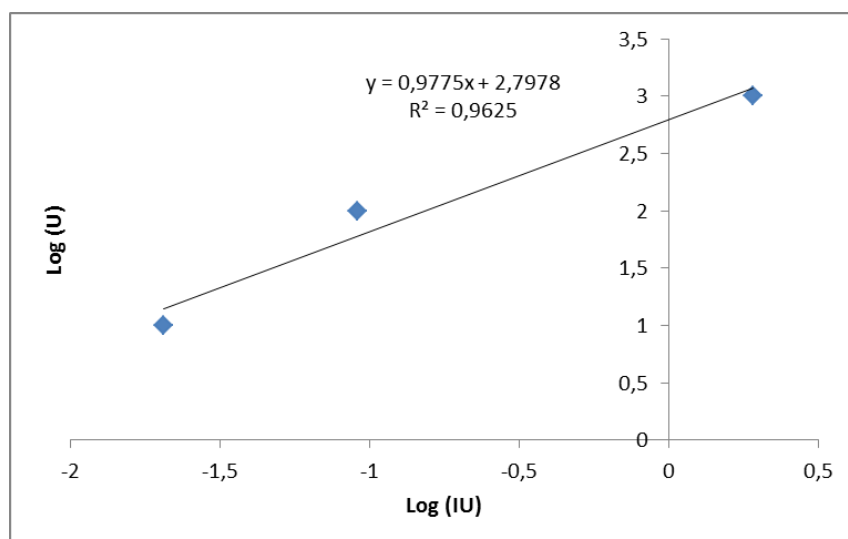
Figura 18: (a) Dimensões dos anéis de chumbo utilizados na blindagem da radiação lateral; (b, c) posicionamento do detector na blindagem para a aquisição dos dados de calibração e análise das amostras.



A calibração do sistema gamaespectrométrico foi realizada de maneira a permitir a leitura do fotopico de energia de 1765 keV (^{214}Bi) (série do urânio), visando a estimativa da concentração de U ($e\text{U} = ^{226}\text{Ra}$). Para a calibração em energia do sistema, empregaram-se fontes monoenergéticas de energia conhecida, consistindo de ^{137}Cs (0,66 MeV), ^{60}Co (1,17 e 1,33 MeV) e ^{133}Ba (0,36 MeV). Para o urânio, empregou-se padrão adquirido junto ao “New Brunswick Laboratory” do “U.S. Department of Energy Argonne”, Illinois, Estados Unidos, consistindo de pechblenda (1% U).

A calibração em concentração de U do sistema espectrométrico foi realizada a partir do emprego de padrões adicionais de pechblenda, os quais exibiram distintas concentrações do radionuclídeo de interesse. O gráfico em escala logarítmica mostrado na Fig. 19 foi construído com base nos dados obtidos na leitura do fotopico presente no espectro associado ao padrão utilizado. Para U, os valores na ordenada representam as concentrações de interesse (ppm), enquanto que na abcissa correspondem à intensidade efetiva (cpm/g, taxa de contagem por massa). No Quadro 4 constam os resultados obtidos na leitura das amostras, verificando-se que a atividade de Ra-226 corresponde à do Rn-222 no equilíbrio radioativo, a qual é mais acentuada no caso da amostra de Tantalita (951 Bq).

Figura 19: Calibração em concentração de U do sistema gamaespectrométrico baseado no detector de cintilação 2BY2-DD da EG&G ORTEC.



Quadro 4: Resultados obtidos na análise da concentração de urânio nas amostras de minerais utilizadas para os experimentos de exalação de radônio nas diferentes soluções com derivados de petróleo.

AMOSTRA	Massa (g)	Concentração de U (ppm)	Atividade de Ra-226 da amostra (Bq/g)	Atividade de Ra-226 nos experimentos (Bq)
Tantalita	200	1.700	21,1	951
Cassiterita	116,4	617	7,7	153
Columbita	81,9	421	5,2	209

5.2. EXPERIMENTOS COM AMOSTRA DE TANTALITA

No Quadro 5 constam os resultados obtidos na leitura das soluções contendo a amostra de Tantalita. Na última coluna estão representados os dados obtidos nas

medidas realizadas com o AlphaGuard, enquanto que na segunda coluna (Exalação Aproximada) este valor foi adicionado ao da incerteza analítica na medida de maneira a representar o maior nível esperado. Como os volumes analisados diferiram, o valor máximo obtido foi dividido pelo volume, representando os parâmetros expressos na penúltima coluna (razão exalação/volume). Na Fig. 20 estão sumarizados todos os resultados obtidos nos ensaios realizados com a amostra de Tantalita.

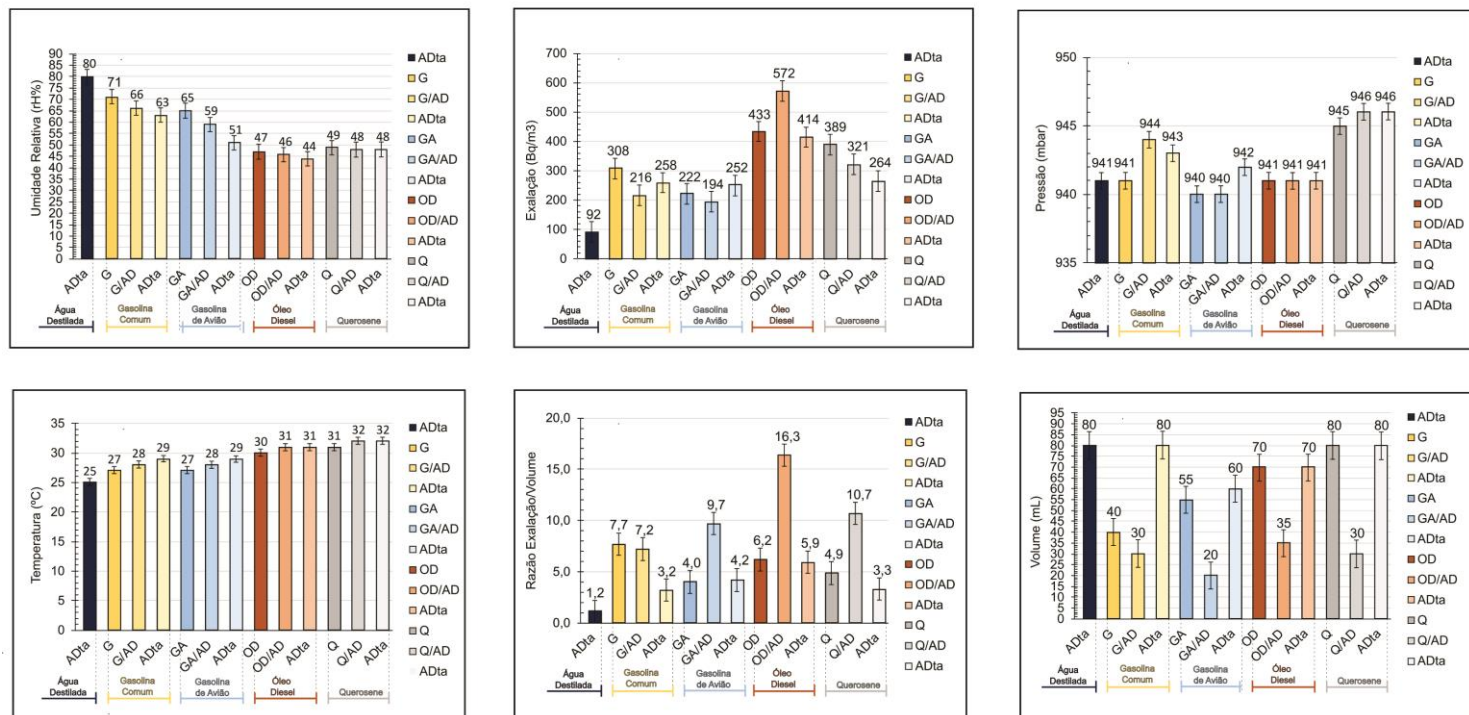
Quadro 5: Resultados obtidos nos experimentos de emanção de radônio com a amostra de Tantalita e as soluções com os derivados de petróleo.

Soluções com Tantalita e Derivados de Petróleo	Fase Medida	Exalação Aproximada (Bq/m ³)	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Umidade Relativa (rH%)	Volume (mL)	Razão Exalação/Volume	Exalação (Bq/m ³)
Água Destilada com Tantalita	Água Destilada com Tantalita (ADta)	92	25	948	80	80	1,2	68±24
Gasolina com Água Destilada e Tantalita	Gasolina (G)	308	27	946	71	40	7,7	243±65
	Intersecção Gasolina/Água Destilada (G/AD)	216	28	945	66	30	7,2	157±59
	Água Destilada com Tantalita (ADta)	258	29	944	63	80	3,2	192±66
Gasolina de Avião com Água Destilada e Tantalita	Gasolina de Avião (GA)	222	27	942	65	55	4,0	172±50
	Intersecção Gasolina de Avião/Água Destilada	194	28	942	59	20	9,7	137±57
	Água Destilada com Tantalita (ADta)	252	29	941	51	60	4,2	192±60
Óleo Diesel com Água Destilada e Tantalita	Óleo Diesel (OD)	433	30	940	47	70	6,2	364±69
	Intersecção Óleo Diesel /Água Destilada (OD/AD)	572	31	939	46	35	16,3	484±88
	Água Destilada com Tantalita (ADta)	414	31	939	44	70	5,9	342±72
Querosene com Água Destilada e Tantalita	Querosene (Q)	389	31	939	49	80	4,9	320 ±69
	Intersecção Querosene /Água Destilada (Q/AD)	321	32	939	48	30	10,7	256 ± 65
	Água Destilada com Tantalita (ADta)	264	32	939	48	80	3,3	206 ±58

Os resultados no Quadro 5 e Fig. 20 indicam que a exalação de radônio foi menor (68 Bq/m³) no experimento realizado apenas com a água destilada e Tantalita, pois, nos demais ensaios os valores variaram entre 137 e 484 Bq/m³. Isto denota a preferencial remoção de radônio pelos compostos derivados de petróleo relativamente à água destilada. No experimento com água destilada, o total de radônio exalado no volume de 80 mL correspondeu a 0,0054 Bq, sugerindo um fator de transferência do radônio para a fase líquida equivalente a $5,7 \times 10^{-6}$.

Figura 20: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com a amostra de Tantalita.

GRÁFICOS TANTALITA



5.3. EXPERIMENTOS COM AMOSTRA DE CASSITERITA

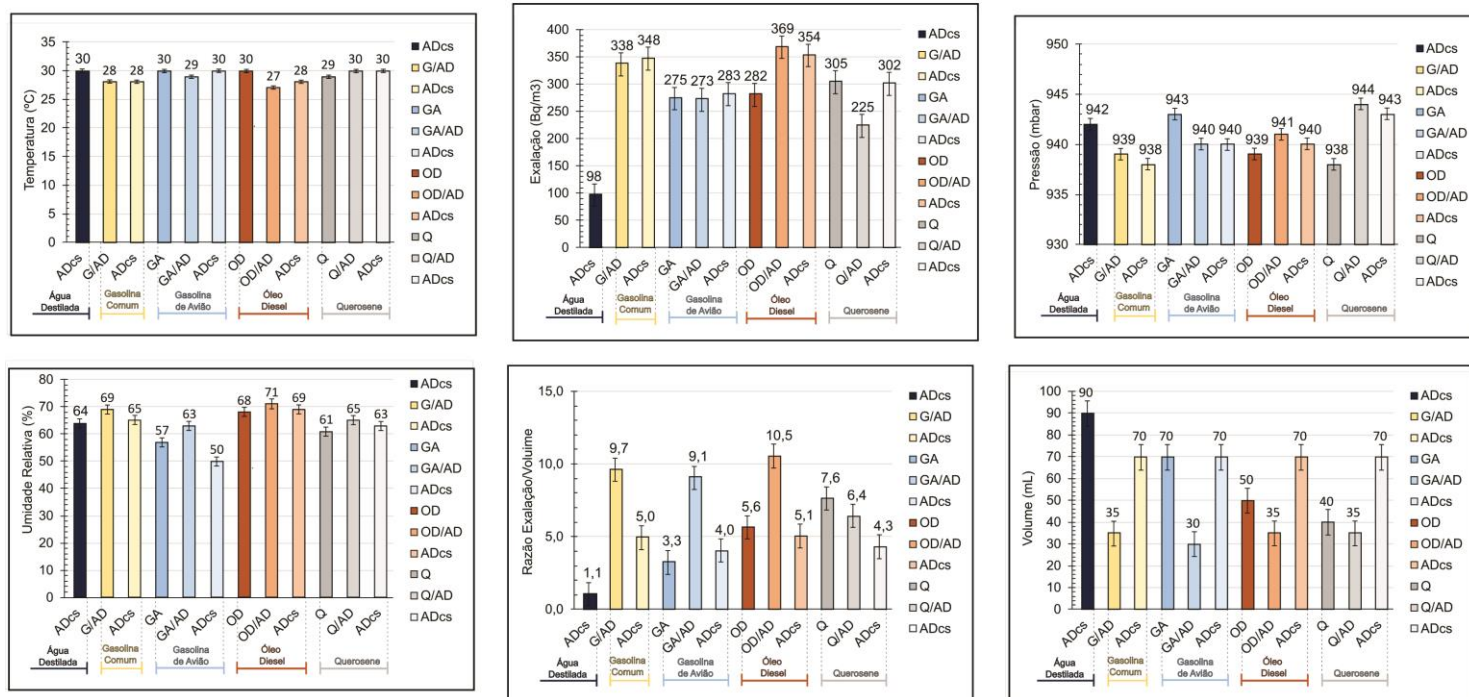
No Quadro 6 constam os resultados obtidos na leitura das soluções contendo a amostra de Cassiterita, constando na terceira, penúltima e última coluna os mesmos parâmetros obtidos para a amostra de Tantalita (Quadro 5). Na Fig. 21 estão sumarizados todos os resultados obtidos nos ensaios realizados.

Quadro 6: Resultados obtidos nos experimentos de emissão de radônio com a amostra de Cassiterita e as soluções com os derivados de petróleo.

Soluções com Cassiterita e Derivados de Petróleo	Fase Medida	Exalação Aproximada (Bq/m ³)	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Umidade Relativa (rH%)	Volume (mL)	Razão Exalação/Volume	Exalação (Bq/m ³)
Água Destilada com Cassiterita	Água Destilada com Cassiterita (ADcs)	98	30	942	64	90	1,1	72±26
Gasolina com Água Destilada e Cassiterita	Intersecção Gasolina/Água Destilada (G/AD)	338	28	939	69	35	9,7	265±73
	Água Destilada com Cassiterita (ADcs)	348	28	938	65	70	5,0	276±72
Gasolina de Avião com Água Destilada e Cassiterita	Gasolina de Avião (GA)	275	30	943	57	70	3,3	214±61
	Intersecção Gasolina de Avião/Água Destilada	273	29	940	63	30	9,1	203±70
	Água Destilada com Cassiterita (ADcs)	283	30	940	50	70	4,0	212±71
Óleo Diesel com Água Destilada e Cassiterita	Óleo Diesel (OD)	282	30	939	68	50	5,6	222±60
	Intersecção Óleo Diesel /Água Destilada (OD/AD)	369	27	941	71	35	10,5	305±64
	Água Destilada com Cassiterita (ADcs)	354	28	940	69	70	5,1	292±62
Querosene com Água Destilada e Cassiterita	Querosene (Q)	305	29	938	61	40	7,6	243±62
	Intersecção Querosene /Água Destilada (Q/AD)	225	30	944	65	35	6,4	176±49
	Água Destilada com Cassiterita (ADcs)	302	30	943	63	70	4,3	245±57

Figura 21: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com a amostra de Cassiterita.

GRÁFICOS CASSITERITA



Os resultados no Quadro 6 e Fig. 21 indicam que a exalação de radônio foi menor (72 Bq/m^3) no experimento realizado apenas com a água destilada e Cassiterita, pois, nos demais ensaios os valores variaram entre 176 e 305 Bq/m^3 . Isto denota a preferencial remoção de radônio pelos compostos derivados de petróleo relativamente à água destilada, da mesma forma como encontrado nos ensaios realizados com a amostra de Tantalita. No experimento com água destilada, o total de radônio exalado no volume de 90 mL correspondeu a 0,0065 Bq, sugerindo um fator de transferência do radônio para a fase líquida equivalente a $4,2 \times 10^{-5}$ que é cerca de 7 vezes maior que o obtido para a amostra de Tantalita.

5.4. EXPERIMENTOS COM AMOSTRA DE COLUMBITA

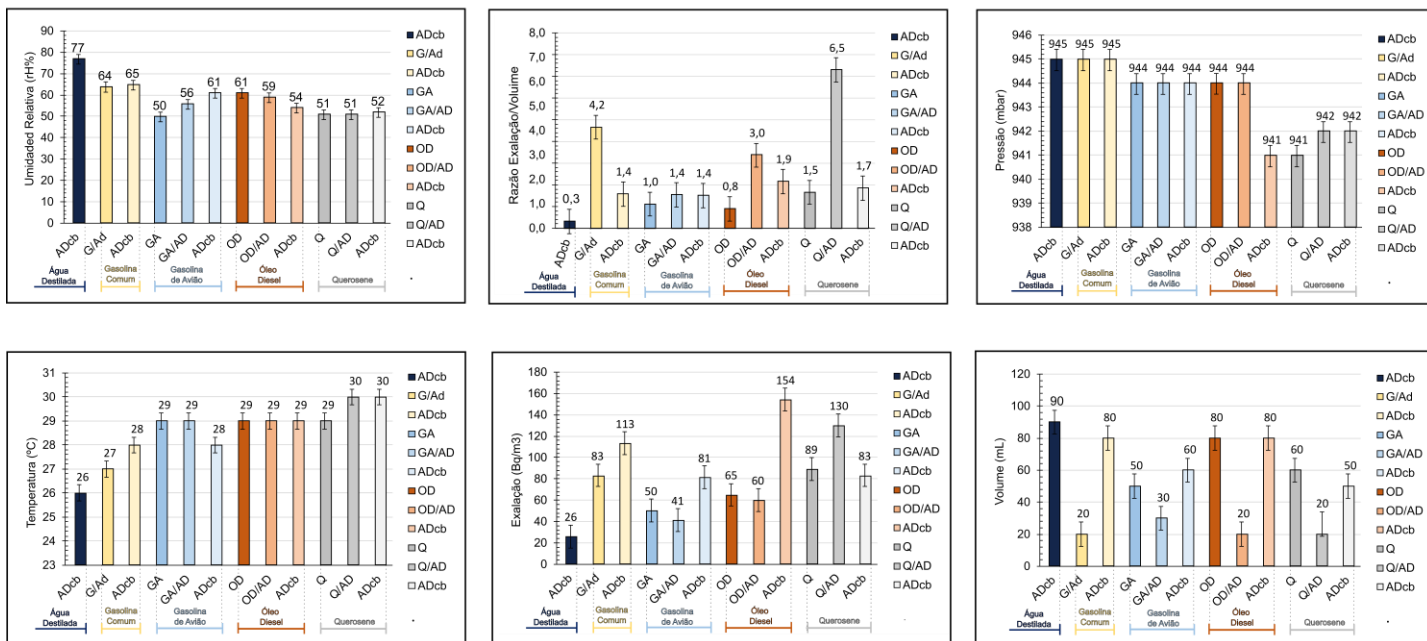
No Quadro 7 constam os resultados obtidos na leitura das soluções contendo a amostra de Columbita, constando na terceira, penúltima e última coluna os mesmos parâmetros obtidos para a amostra de Tantalita (Quadro 5). Na Fig. 22 estão sumarizados todos os resultados obtidos nos ensaios realizados.

Quadro 7: Resultados obtidos nos experimentos de emanção de radônio com a amostra de Columbita e as soluções com os derivados de petróleo.

Soluções com Columbita e Derivados de Petróleo	Fase Medida	Exalação Aproximada (Bq/m^3)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão (mbar)	Umidade Relativa (rH%)	Volume (mL)	Razão Exalação/Volume	Exalação (Bq/m^3)
Água Destilada com Columbita	Água Destilada com Columbita (Adcb)	26	26	945	77	90	0,3	17 ± 9
Gasolina com Água Destilada e Columbita	Intersecção Gasolina/Água Destilada (G/AD)	83	27	945	64	20	4,2	63 ± 20
	Água Destilada com Columbita (Adcb)	113	28	945	65	80	1,4	92 ± 21
Gasolina de Avião com Água Destilada e Columbita	Gasolina de Avião (GA)	50	29	944	50	50	1,0	35 ± 15
	Intersecção Gasolina de Avião/Água Destilada	41	29	944	56	30	1,4	28 ± 13
	Água Destilada com Columbita (Adcb)	81	28	944	61	60	1,4	60 ± 21
Óleo Diesel com Água Destilada e Columbita	Óleo Diesel (OD)	65	29	944	61	80	0,8	47 ± 18
	Intersecção Óleo Diesel /Água Destilada (OD/A/D)	60	29	944	59	20	3,0	43 ± 17
	Água Destilada com Columbita (Adcb)	154	29	941	54	80	1,9	118 ± 36
Querosene com Água Destilada e Columbita	Querosene (Q)	89	29	941	51	60	1,5	65 ± 24
	Intersecção Querosene /Água Destilada (Q/AD)	130	30	942	51	20	6,5	99 ± 31
	Água Destilada com Columbita (Adcb)	83	30	942	52	50	1,7	63 ± 20

Figura 22: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com a amostra de Columbita.

GRÁFICOS COLUMBITA



Os resultados no Quadro 7 e Fig. 22 indicam que a exalação de radônio foi outra vez menor (17 Bq/m^3) no experimento realizado apenas com a água destilada e Columbita, pois, nos demais ensaios os valores variaram entre 35 e 118 Bq/m^3 . Isto denota novamente a preferencial remoção de radônio pelos compostos derivados de petróleo relativamente à água destilada, da mesma forma como encontrado nos ensaios realizados com as amostras de Tantalita e Cassiterita. No experimento com água destilada, o total de radônio exalado no volume de 90 mL correspondeu a 0,0015 Bq, sugerindo um fator de transferência do radônio para a fase líquida equivalente a $7,3 \times 10^{-6}$ que é próximo daquele obtido para a amostra de Tantalita mas cerca de 6 vezes menor daquele estimado para a amostra de Cassiterita.

5.5. EXPERIMENTOS COM NITRATO DE URANILA

No Quadro 8 constam os resultados obtidos na leitura das soluções preparadas com o sal de Nitrato de Uranila, constando na terceira, penúltima e última coluna os mesmos parâmetros obtidos para a amostra de Tantalita (Quadro 5). Na Fig. 23 estão sumarizados todos os resultados obtidos nos ensaios realizados.

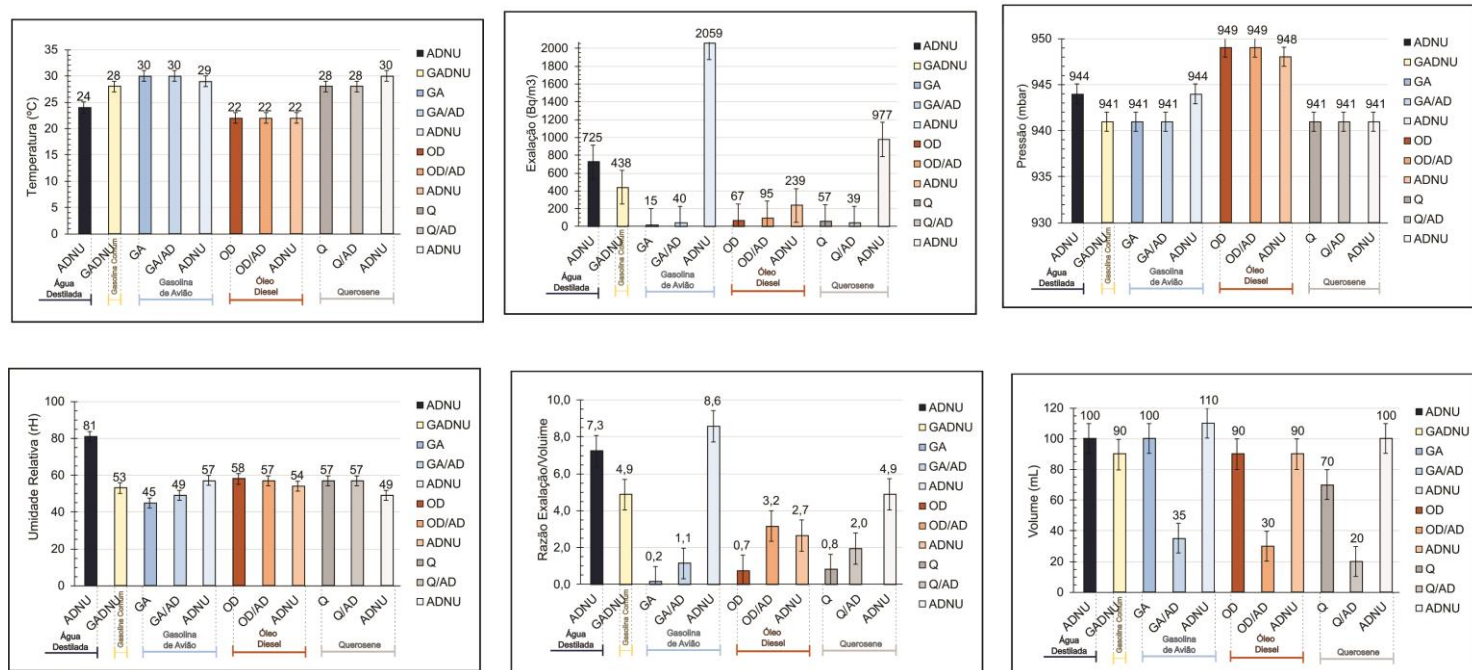
Quadro 8: Resultados obtidos nos experimentos de emissão de radônio com Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada e as soluções com os derivados de petróleo.

Soluções com Nitrato de Uranila e Derivados de Petróleo	Fase Medida	Exalação Aproximada (Bq/m ³)	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Umidade Relativa (rH%)	Volume (mL)	Razão Exalação/Volume	Exalação (Bq/m ³)
Água Destilada com Nitrato de Uranila	Água Destilada com Nitrato de Uranila (ADNU)	725	24	944	81	100	7,3	623±102
Gasolina com Água Destilada e Nitrato de Uranila	Gasolina com Água Destilada e Nitrato de Uranila (GADNU)	438	28	941	53	90	4,9	355±83
Gasolina de Avião com Água Destilada e Nitrato de Uranila	Gasolina de Avião (GA)	15	30	941	45	100	0,2	5±10
	Intersecção Gasolina de Avião/Água Destilada	40	30	941	49	35	1,1	28±12
	Água Destilada com Nitrato de Uranila (ADNU)	2059	29	944	57	110	8,6	820±123
Óleo Diesel com Água Destilada e Nitrato de Uranila	Óleo Diesel (OD)	67	22	949	58	90	0,7	50±17
	Intersecção Óleo Diesel /Água Destilada (OD/AD)	95	22	949	57	30	3,2	67±28
	Água Destilada com Nitrato de Uranila (ADNU)	239	22	948	54	90	2,7	182±57
Querosene com Água Destilada e Nitrato de Uranila	Querosene (Q)	57	28	941	57	70	0,8	41±16
	Intersecção Querosene /Água Destilada (Q/AD)	39	28	941	57	20	2,0	27±12
	Água Destilada com Nitrato de Uranila (AD/NU)	977	30	941	49	100	4,9	853±124

De forma diferente ao encontrado nos experimentos descritos anteriormente, os resultados no Quadro 8 e Fig. 23 indicam que a exalação de radônio foi quase sempre superior (623 Bq/m³) no experimento realizado apenas com a água destilada e Nitrato de Uranila, pois, nos demais ensaios os valores variaram geralmente entre 5 e 355 Bq/m³, exceto nos experimentos realizados com gasolina de avião e querosene, que forneceram valores mais elevados, respectivamente, 820 e 853 Bq/m³. Isto certamente reflete a natureza diferente dessa solução em relação às amostras anteriores que se referiam a meio poroso enriquecido em minerais portadores de radônio e seus progenitores, susceptíveis aos processos de transferência para a fase líquida.

Figura 23: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada.

GRÁFICOS NITRATO DE URANILA



De acordo com os dados da Tabela 6, naquele experimento realizado, a solução concentrada de Nitrato de Uranila dissolvida em 150 mL de água destilada forneceu uma concentração de urânio de 3,9 ppm. Nos ensaios aqui descritos, o volume total correspondeu a 130 mL, no qual estaria dissolvido 5,06 g de Nitrato de Uranila, que poderia fornecer 0,24 Bq de atividade de radônio. O valor obtido de 623 Bq/m³ implica em 0,08 Bq de atividade de radônio nos 130 mL de volume usado, o qual, por sua vez corresponde a 33% do valor esperado do Nitrato de Uranila daquela composição especificada na Tabela 6 (3,9 ppm). Pode-se considerar como razoável o valor obtido, tendo em vista que neste trabalho foi utilizado reagente Merck nos ensaios (Fig. 24), o qual deve ter sido diferente daquele empregado por Khalil et al. (2002) nos seus experimentos, cujos resultados estão sumarizados na Tabela 8 (os autores não descreveram este detalhe em seu artigo).

Figura 24: Frasco contendo Nitrato de Uranila utilizado nos experimentos deste trabalho.



5.6. EXPERIMENTOS COM SOLUÇÃO DE RÁDIO DISSOLVIDO

No Quadro 9 constam os resultados obtidos na leitura dos experimentos realizados empregando solução contendo 2 nCi de Ra-226 dissolvido em água destilada (Fig. 25). Na terceira, penúltima e última coluna do Quadro 9 constam os mesmos parâmetros obtidos para a amostra de Tantalita (Quadro 5). Na Fig. 26 estão sumarizados todos os resultados obtidos nos ensaios realizados.

Quadro 9: Resultados obtidos nos experimentos de emissão de radônio com 2nCi de Ra-226 dissolvido em água destilada e as soluções com os derivados de petróleo.

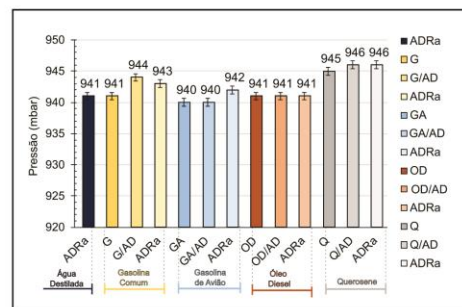
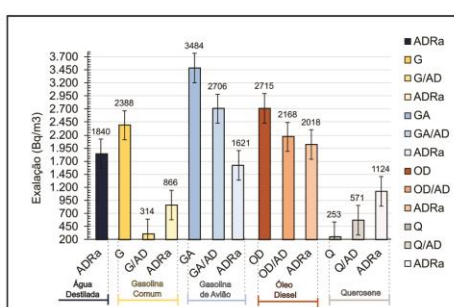
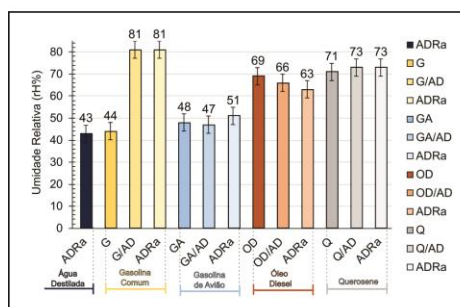
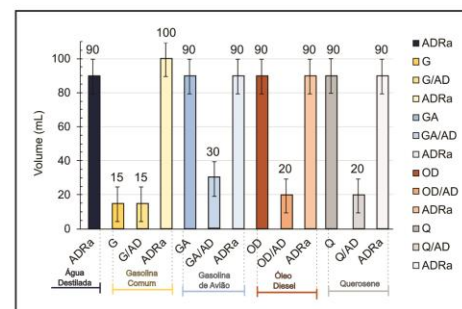
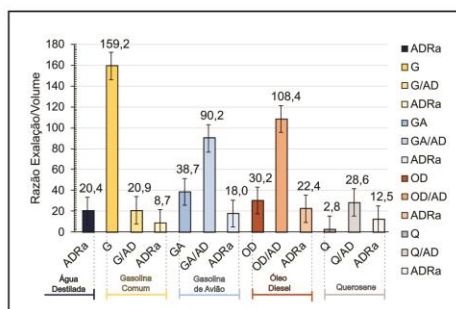
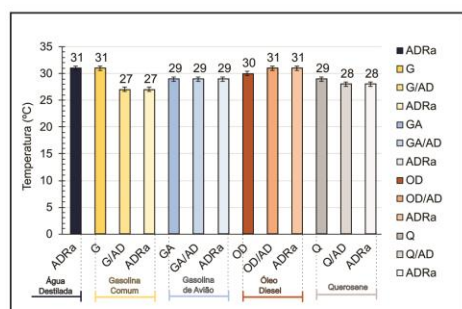
Soluções com Rádio e Derivados de Petróleo	Fase Medida	Exalação Aproximada (Bq/m3)	Temperatura (°C)	Pressão (mbar)	Umidade Relativa (rH%)	Volume (mL)	Razão Exalação/Volume	Exalação (Bq/m3)
Água Destilada com Rádio	Água Destilada com Rádio (ADRa)	1840	31	941	43	90	20,4	1640±200
Gasolina com Água Destilada e Rádio	Gasolina (G)	2388	31	941	44	15	159,2	2140±248
	Intersecção Gasolina/Água Destilada (G/AD)	314	27	944	81	15	20,9	256±58
	Água Destilada com Rádio (ADRa)	866	27	943	81	100	8,7	754±112
Gasolina de Avião com Água Destilada e Rádio	Gasolina de Avião (GA)	3484	29	940	48	90	38,7	3210±274
	Intersecção Gasolina de Avião/Água Destilada	2706	29	940	47	30	90,2	2420±286
	Água Destilada com Rádio (ADRa)	1621	29	942	51	90	18,0	1430±191
Óleo Diesel com Água Destilada e Rádio	Óleo Diesel (OD)	2715	30	941	69	90	30,2	2450±265
	Intersecção Óleo Diesel /Água Destilada (OD/AD)	2168	31	941	66	20	108,4	1950±218
	Água Destilada com Rádio (ADRa)	2018	31	941	63	90	22,4	1800±218
Querosene com Água Destilada e Rádio	Querosene (Q)	253	29	945	71	90	2,8	197±56
	Intersecção Querosene /Água Destilada (Q/AD)	571	28	946	73	20	28,6	474±97
	Água Destilada com Rádio (ADRa)	1124	28	946	73	90	12,5	996±128

Figura 25: Frascos contendo 2nCi de Ra-226 dissolvido em água destilada.



Figura 26: Representação dos dados obtidos nos ensaios realizados com Nitrato de Uranila dissolvido em água destilada.

GRÁFICOS RÁDIO



O valor de atividade de 2 nCi em cada frasco ilustrado na Fig. 25 pode ser convertido para 74 Bq. Em cada experimento realizado, foi tomada uma alíquota de 10 mL (Tabela 12), fornecendo, assim, uma atividade de rádio equivalente a 7,4 Bq. O valor encontrado no experimento realizado apenas com água destilada correspondeu a 1640 Bq/m³ (Quadro 9) e da mesma forma como verificado nos ensaios conduzidos com Nitrato de Uranila ele foi superior ou inferior ao determinado nas soluções contendo os derivados de petróleo, possivelmente pelos mesmos aspectos referidos anteriormente (não se trata de meio poroso como nos ensaios realizados com os minerais). Somente no caso do óleo diesel, os dados nas diferentes fases foram superiores a 1640 Bq/m³ (Quadro 9).

Assim, no experimento com água destilada, o total de radônio exalado no volume de 90 mL correspondeu a 0,15 Bq, indicando que apenas cerca de 2% do valor da atividade na alíquota utilizada foi determinado. Isto pode estar associado ao tempo transcorrido entre o início de armazenamento no frasco da solução contendo rádio e a data em que foi realizada a medida do radônio emanado. Esse tempo foi variável nos experimentos realizados, entre 25 e 210 dias, conforme descrito na Tabela 20. No caso específico dos experimentos realizados com a

solução contendo Ra-226, os tempos foram bem longos, variando de 193 a 210 dias (tabela 12).

Tabela 12: Período de preparo e medição das Soluções.

Experimentos	Preparo das Soluções	Medição das Soluções
Experimento com Tantalita	05/10/2021	30/10 - 05/11/2021
Experimento com Cassiterita	17/01/2022	16/02 - 21/02/2022
Experimento com Columbita	21/03/2022	18/04 - 27/05/2022
Experimento com Nitrato de Uranila	25/08/2022	27/09 - 09/11/2022
Experimento com 2nci de Ra - 226	25/08/2022	07/02 - 24/02/2023

Conforme demonstrado por Zereszki (1983), perdas significativas de radônio ocorreram através das paredes de frascos de polietileno quando amostras foram armazenadas neles, diferentemente do que ocorria com os recipientes de borossilicato, identificados como os mais apropriados para armazenamento de amostras visando esse tipo de análise. Assim, como nos experimentos realizados neste trabalho foram empregados frascos plásticos e como ocorreu um longo tempo até a realização da análise das soluções contendo Ra-226, pode ter ocorrido perdas significativas de radônio através das suas paredes, afetando as leituras da atividade de radônio. Porém, apesar deste aspecto, o experimento pode ser considerado como bem sucedido, pois, também possibilitou realizar medições da presença do radônio dissolvido nas diferentes fases envolvidas.

6. CONCLUSÃO

A descoberta do urânio ocorreu em 1789 quando o químico analítico M. H. Klaproth estudava pechblenda, tendo o novo elemento sido inicialmente designado de *uranit* em homenagem ao planeta Uranus e depois *uranium*. Contudo, foi somente após 1896 com a descoberta da radioatividade por Becquerel que se tornou possível averiguar que esse elemento é progenitor de outros igualmente radioativos, como o *uranium* II identificado por McCoy e Ross em 1907, ou a *emanation*, sob a forma gasosa, bastante utilizada por Rutherford em seus experimentos.

Hoje sabe-se que aquelas designações correspondem ao ^{238}U , ^{234}U e ^{222}Rn e que quando Agricola em 1556 considerou que a morte de muitos mineiros na

Europa estava relacionada com o fato de que o "*ar pernicioso que eles respiram algumas vezes apodrece os seus pulmões*", não é possível ignorar a responsabilidade da contribuição do gás ^{222}Rn naquele episódio.

Neste final de século XX, a questão da radioatividade e suas implicações assumiu outras proporções, face à problemática introduzida pela necessidade de disposição segura de resíduos radioativos ou, então, pela preocupação com a qualidade radiológica das águas devido a presença de radionuclídeos dissolvidos.

O Brasil tem sido dividido em 10 Províncias Hidrogeológicas e devido principalmente ao aumento populacional que têm ocorrido nos últimos anos, a demanda de água para o abastecimento público no Estado de São Paulo têm sido cada vez maior, recorrendo-se às águas subterrâneas para o suprimento das necessidades, face sua abundância e potencial menor suscetibilidade à presença de contaminantes, dentre eles os hidrocarbonetos. Porém, estudos detalhados devem ser realizados no sentido de avaliar se a qualidade dos recursos hídricos subterrâneos atende ao preconizado pela legislação brasileira quanto ao padrão de potabilidade e também envolvendo ferramentas disponíveis que possibilitem diagnosticar os vários cenários que se apresentam. Dentre elas, pode-se citar o radônio que tem sido utilizado nos últimos anos como um traçador em estudos enfocando os recursos hídricos superficiais e em sub-superfície, inclusive com abordagens envolvendo a presença de hidrocarbonetos.

Este trabalho constituiu uma contribuição relevante neste sentido, descrevendo uma série de experimentos conduzidos em laboratório para avaliar a transferência de urânio em diferentes fases associadas com produtos derivados de petróleo como gasolina, óleo diesel e querosene. Os resultados obtidos indicaram fatores de transferência dos minerais de tantalita, cassiterita e columbita para a fase líquida (água destilada) entre $5,7 \times 10^{-6}$ e $4,2 \times 10^{-5}$, os quais são compatíveis com outros referidos na literatura.

Adicionalmente, foi possível constatar nos experimentos realizados com estes minerais que ocorre mobilização preferencial de radônio para os derivados de petróleo em relação à água destilada, igualmente confirmando vários resultados descritos na literatura. Os dados obtidos nos experimentos realizados são igualmente promissores para posterior abordagem enfocando a qualidade

radiológica das águas, a partir do emprego de outras equações destinadas a essa finalidade. Este é da mesma forma um tópico de grande interesse na atualidade, pois, também existe referência na literatura sobre níveis aceitáveis da presença do gás radônio dissolvido nas águas para consumo humano.

Assim, foi possível neste trabalho identificar mobilização preferencial de radônio para os derivados de petróleo, constituindo um tópico importante nas investigações enfocando a presença de contaminantes orgânicos originados em áreas onde ocorreram vazamentos de combustíveis. Dessa forma, o projeto propiciou a geração de resultados significativos acerca da presença do gás radônio dissolvido em diferentes derivados de petróleo.

7. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N° 778 de 05 de abril de 2019. Estabelece as especificações do querosene de aviação [...]. Rio de Janeiro: ANP, 2019.

ANP. Resolução ANP No 5, de 3.2.2009 - DOU 4.2.2009. **Diário Oficial da União - DOU** 4-02-2009, 2009.

ALMEIDA, J.H.G. **Caracterização Mineralógica e Química de Columbita-Tantalita de Pegmatitos da Província Pegmatítica da Borborema**. 2021. 65 f. Monografia (Graduação em Engenharia Geológica) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2021.

ANTONIO M. A. REBELO, A. M. A.; BITTENCOURT, A. V. L.; MANTOVANI, L. E. **Modelos de exalação de radônio em paisagens tropicais úmidas sobre granito**. Boletim Paranaense de Geociências, n. 52, p. 61-76, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARBOSA, E. Q. **Radônio como Indicador de Contaminação de Solos Por Hidrocarbonetos**. 2013.

BARBOSA, C. M. **Síntese e Caracterização do Carbetto Misto de Nióbio e Tântalo Nanoestruturado a Partir da Columbita $Fe,MnNb,Ta_2O_6$** . Natal, RN: 2013. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

BERZINA, I.G.; DOLOMANOVA, Ye. L. **Uranium Content of Cassiterite, as Determined by Tracks Left by Fission Fragments of Uranium**. Doklady of the Academy of Sciences U.S.S.R., Earth Science Sections, v. 175, n. 1-6, p. 114-118, 1967.

BOWEN, R. **Isotopes in The Earth Science**. New York: Elsevier Science Publishing, 1988. 647 p.

BOWIE, S. H. U.; PLANT, J. A. **Natural radioactivity in the environment**. In: I. Thornton (Ed.), *Applied environmental geochemistry*. London: Academic Press, 1983. 501 p.

BONOTTO, D. M.; DE LIMA, J. L. N. **Etapas Analíticas para Mensuração de Radônio-222 e Uso na Avaliação da Radioatividade das Águas de Águas de Prata (SP)**. *Geochimica Brasiliensis*, v. 10, n. 2, 1996.

BONOTTO, D. M. **Doses from 222 Rn, 226 Ra, and 228 Ra in groundwater from Guarani aquifer**, South America. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 76, p. 319–335, 2004

CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M.; RUEDA, J. R. J.; ROVEDA, J. A. F. **Distribution of 226Ra, 232Th and 40K in soil sand sugar cane crops at Corumbataí riverbasin, São Paulo State, Brazil**. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 67, p. 1114–1120, 2009. EPA. *Behavior of hydrocarbons in the subsurface*. United States, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. 2020

CORRÊA, J. N. **Avaliação dos Níveis de Concentração de Radônio em Ambientes e Águas de Poços no Estado do Paraná**. 2011. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: O problema é grave?** *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Mar. 1997.

EPA (Environmental Protection Agency). **Behavior of hydrocarbons in the subsurface**. United States, 2003.

DAVIS, B. M., ISTOK, J. D., SEMPRINI, L. **Numerical simulations of radon as an in situ partitioning tracer for quantifying NAPL contamination using push–pull tests**. *Journal of Contaminant Hydrologic*, v. 78, 2005. p.87–103.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. 2. ed. Harlow: Longman Scientific and Technical, 1992. 696 p.

FAN, K., KUO, T., HAN, C., CHEN, C., LIN, C., LEE, C. **Radon distribution in a gasolinecontaminated aquifer**. Radiation Measurements v. 42, 2007. p. 479 – 485.

FARMER, C.B.; SEARL, A.; HALLS, C. **Cathodoluminescence and Growth of Cassiterite in the Composite Lodes at South Crofty Mine, Cornwall, England**. Mineralogical Magazine, v. 55, p. 447-458, 1991.

FAURE, G. **Principles of isotope geology**, 2 ed. Nova Yorque: John Wiley & Sons, 1986. 599 p.

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L. V. **Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico**. Geociências, v. 17, n. 2, p. 527- 557, 1998.

FERRONSKY, V. I.; POLYAKOV, V. A.; FERRONSKY, S. V. **Environmental isotopes in the hydrosphere**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 466 p.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. 2.ed. New York: Macmillan, 1999. 500 p

CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico: Nitrato de Uranila**. 2023. Disponível em:
<[https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NI TRATO%20DE%20URANILA](https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=NI%20TRATO%20DE%20URANILA)>

GASOLINA. **gov.br,2023**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/gasolina>>. Acesso: 27de mar. de 2023.

GALHARDI, J.A. **O ^{222}Rn em área contaminada por hidrocarbonetos na região de Santa Bárbara D'Oeste (SP)**. 2012.

GENITRON – Instruments, AlphaGUARD. **The reference in professional radon measurement**. Germany: 2007

GOV.BR. **NORM: Guia Prático.** 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/ird/pt-br/publicacoes>>.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento.** Waterloo Hydrogeologic, Inc. 2000. p. 356.

HÖHENER, P., SURBECK, H. **Radon-222 as a tracer for nonaqueous phase liquid in the vadose zone: experiments and analytical model.** Journal of Vadose Zone. v. 3, 2004. p. 1276- 1285. 8

HUNKELER D., HOEHN E., HÖHENER P., ZEYER J. **Radon-222 as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory study and field observations.** Environ Sci Technol. v.31, 1997. p. 3180–3187.

JIN, F.; MA, T.; GUAN, H.; YANG, Z. H.; LIU, X. D.; WANG, Y.; ZHOU, P. K. **Inhibitory Effect of Uranyl Nitrate on DNA Double-Strand Break Repair by Depression of a Set of Proteins in the Homologous Recombination Pathway.** Toxicology Research, v. 6, n. 5, p. 711-718, 2017.

KAIPPER, B. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel.** 2003, pp. 199. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

KHALIL, N.; MISDAQ, M.A.; BERRAZZOUK, S.; MANIA, J. **Characterization of the Oum Er Rbia (Morocco) High Basin Karstic Water Sources by Using Solid State Nuclear Track Detectors and Radon as a Natural Tracer.** Applied Radiation and Isotopes, v. 56, n. 6, p. 985-990, 2002.

KU, T.L. **The uranium-series methods of age determination.** Annual Review of Earth Planetary Sciences, v. 4, p. 347-379, 1976.

LEÃO, M.R.C. **Aspectos da circulação da água no aquífero São Sebastião.** 2003. 72 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica). Universidade Federal da Bahia, 2003.

LIMA, J. L. N. **Implementação de metodologia para mensuração de Rn-222 e sua aplicação no estudo da radioatividade das águas de Águas da Prata**

(SP). Dissertação (Mestrado). Rio Claro: UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 1993. 155 p.

LUCAS, F. O. **Atividades do ^{226}Ra em águas subterrâneas extraídas de dois poços localizados no plúton meridional, granitóides de Morungaba, SP.** Dissertação (Mestrado). São Paulo: USP, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, 2004.

LUO, S.; FERNANDEZ, F.; GOMEZ, J. M. **Preparation of alpha spectrometric sourcer by co precipitation in $\text{Fe}(\text{OH})_3$: aplication to uranium.** Applied Radiation and Isotopes, vol. 50, p. 475-477, 1999.

MACÁRIO, P.F.; VIEIRA, A.; MANFROI, L.; da SILVA, M. G. P.; LEITE, P.; VIEIRA, L. **Corrosion behavior of Al2024-T3, Al5052-H32 and Al6061-T6 aluminum alloys coated with DLC films in aviation fuel medium, Jet A-1 and AVGAS 100LL.** Materials and Corrosion. 2019; 70: 2278 – 2291. <https://doi.org/10.1002/maco.201911035>

MANCINI, L. H. **Migração de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas superficiais e subterrâneas no Complexo Alcalino do Barreiro de Araxá (MG).** Tese (Doutorado). Rio Claro: UNESP, 2002.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel.** Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2006.

MEAULO, F. J. **Vulnerabilidade Natural à Poluição dos Recursos Hídricos Subterrâneo da Área de Araraquara (SP).** 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. **Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview.** Journal of Petrology Science and Eng., v.26, 1999. p. 169-178.

OLIVEIRA, I. J. C. **Medida da atividade do ^{222}Rn em águas subterrâneas extraídas de dois poços perfurados em rochas metamórficas do Complexo**

Amparo, município de Amparo, SP. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Geofísica). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2008.

PAULO, JAQUELINE MARTINS DE. **Desenvolvimento de metodologia analítica do Rn-222 como traçador de partição na recuperação secundária de petróleo.** 2006. Dissertação (mestrado em meio ambiente). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CDTN, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2006.

PEARSON, G.; OUDIJK, G. **Investigation and remediation of petroleum product releases from residential storage tanks.** Ground Water Monitoring Review, v.13, n.3, 1993. p. 124-128.

PETROBRAS. **Gasolina de aviação informações técnicas.** 2014. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/gasolina-de-aviacao-GAV-Informacoes-Tecnicas.pdf>>.

PETROBRAS. **Querosene na aviação - informações técnicas.** 2021.

PETROBRAS. **Óleo diesel - informações técnicas.** 2023.

REIS, R. **NORM: Guia Prático.** Rio de Janeiro, RJ: Editora, 2016. 236 p. ISBN 978-85-922211-1-9.

RT M., LEHMANN K., PASCHKE, A. **Determination of radon partition coefficients between water and organic liquids and their utilization for the assessment of subsurface NAPL contamination.** Science of the Total Environment. v.376, 2007. p. 306–316.

SAMPA, M. H. de O. **Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para determinação da radioatividade natural em águas.** 1979, 102 pp. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Energia Atômica.

SCHUBERT, M. et al. **“Using the soil gas radon as an indicator for ground contamination by non-aqueous phase-liquids”.** Journal of Soils and Sediments, Vol. 1, n. 4, p. 217-222. 2001.

SCHUBERT, M.; PENAB, P.; BALCAZAR, M.; MEISSNER, R.; LOPEZ, A.; FLORES, J. H. **Determination of radon distribution patterns in the upper soil**

as a tool for the localization of subsurface NAPL contamination. Radiation Measurements, v. 40, p. 633 – 637, 2005.

SCHUBERT , M.; PASCHKE , A.; LAU, S.; GEYER, W.; KNÖLLER, W. K. **Radon as a naturally occurring tracer for the assessment of residual NAPL contamination of aquifers.** Environmental Pollution, vol. 145, p. 920-927, 2007.

SEMPRINI L., HOPKINS O. S., TASKER B. R. **Laboratory, Field and Modeling Studies of Radon222 as a Natural Tracer for Monitoring NAPL Contamination.** Transport in Porous Media. v.38, 2000. p. 223–240.

SILVA, E. D. **Avaliação do Desempenho de Câmaras de Ionização para Radioproteção em Condições Ambientais Variadas.** 2019. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.

SILVA L. L., DONNICI C. L., AYALA J. D., FREITAS C. H., MOREIRA R. M., PINTO A. M. F. **Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos.** Quim. Nova, v. 32, n. 6, 2009. p.1576-1585

SCAFF, L. **Bases Físicas da Radiologia – Diagnóstico e Terapia.** Sarvier, São Paulo, 1979.

SPARRENBARGER, I. **A Cassiterita da Subprovíncia do Rio Paraná (GO): Datações U-Pb e Pb-Pb e Caracterização Mineral.** 1998. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SPILBORGHS, M. C. F. **Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1997.

SWART, P.K.; MOORE, F. **The Occurrence of Uranium in Association with Cassiterite, Wolframite, and Sulphide Mineralization in South-West England.** Mineralogical Magazine, v. 46, n. 339, p. 211-215, 1982.

TAYLOR, R.G. **Geology of Tin Deposits.** Amsterdã: Elsevier, 1979. 543 p. (Developments in Economic Geology, 11).

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA-PERALTA, P., LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Quim. Nova, Vol. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

UAT ARC (Unleaded AVGAS Transition Aviation Rulemaking Committee). **FAA UAT ARC - Final Report**. Washington, EUA: Federal Aviation Administration (FAA), 17 de fevereiro de 2012. 99 páginas.

U.S. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION. Advisory Circular 20-24D FAA. Washington, DC: FAA, 2014. Disponível em: <https://www.faa.gov/regulations_policies/advisory_circulars/index.cfm/go/document.information/documentID/1024826>.

WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TELL, A. L. **A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions**. J. Hazard Mater. 2000. p. 76, 73.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: first addendum to third edition - Recommendations**. Vol. 1. 3 ed. Geneva, 2008.

YAMADA, D.T. **Caracterização Geológico-Geotécnica Aplicada à Instalação de Postos de Combustíveis em Rio Claro – SP**. 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

ZAGRUZINA, I.A.; PINSKI, E.M.; SAVINOVA, I.B. **Uranium in Cassiterite of Tin Deposits**. International Geology Review, v. 29, n. 1, p. 94-109, 1987.

ZERESHKI, A. **The solution of ²²²Rn by groundwaters**. Bath. PhD Thesis. Bath: University of Bath, 1983. 244 p.

ANEXO 1



Vulcano Laboratório de Análises Químicas

Av. Mauro Krepski, 601 - Jardim Ypê - Paulínia/SP - CEP: 13.140-542
Fone: (19)3844-8953/97420-4641/3833-1615/3874-3632 - CNPJ: 05.364.904/0001-10

Relatório de Ensaio: **1.114.51709**

Solicitante: Raízen Combustíveis S.A. Rodovia SP - 332 Km 133,5 - Cascata - Paulínia/SP 33.453.598/0166-31		Boletim de Conformidade: 152/24 Produto: Gasolina "C" Comum/Aditivada ID adicional:	
Dados da Amostra	Amostragem: 11/03/2024 Retirada em: 11/03/2024 Analisada em: 11/03/2024 Lacre Amostra: 219739	Tanque: 07+102 Volume (m³): 10.125,669 Baleada: n/a	Refin. Tanque: 4627 Refin. Certificado: 717 Placa ou fornecedor: n/a
Parâmetro	Método	Especificação	Resultado
Aspecto	NBR 14954	(1) HLII	HLII
Cor	Visual	(2)	(2)
Teor de Álcool (%)	NBR 13992	27,0±1,0%	27,0
Massa Específica a 20°C (kg/m³)	NBR 7148	Mínimo 715,0	739,1
Destilação 10% evaporados (°C)	NBR 9619	Máximo 65,0	54,9
Destilação 50% evaporados (°C)	NBR 9619	Máximo 80,0	69,0
Destilação 90% evaporados (°C)	NBR 9619	Máximo 190,0	155,5
Ponto Final de Ebulição (°C)	NBR 9619	Máximo 215,0	197,7
Resíduo da Destilação (%)	NBR 9619	Máximo 2,0	0,9
Teor de Metanol do EAC (3) (% Vol.)	ISO 1368-8	Máximo 0,5%	<0,5
Observações - (1) HLII: Homogêneo, Líquido e Isento de Impurezas. - (2) Exceto após, restrita à gasolina de aviação, é permitida adição de corante no teor máximo de 50 ppm. Geralmente apresenta coloração verde após adição de aditivo. - Amostra composta por 73% de Gasolina "A" e 27% de Álcool Anidro proveniente do tanque da empresa proprietária do certificado. - N/A: Não se Aplica. - Os resultados referem-se exclusivamente à amostra coletada e disponibilizada pelo solicitante. - Boletim de Conformidade conforme Resolução ANP Nº 807, de 23/04/2020 - DOU 24/04/2020 - Retificado DOU 27/04/2020. - As informações de procedência e identificação da amostra, fornecidas pelo solicitante, são de sua integral responsabilidade. - Proibida a reprodução parcial deste documento. - Relatório emitido para a Raízen Combustíveis S.A., com reprodução autorizada para a distribuidora Centrost Distribuição de Derivados de Petróleo S/A - CNPJ 46.700.596/0000-00.			
Conclusão: <u>Conforme</u> Baseado nos resultados obtidos através das análises e ensaios realizados na amostra, feitos de acordo com as normas e padrões da ANP e demais órgãos de regulamentação, certificamos que a amostra está em conformidade com as especificações.			
Químico responsável: Pierre Fabiano Zanovelo Químico Industrial CRQ IV Região: 4.238.800			