



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

JOSÉ ALFREDO SOARES MIRANDA

**CARACTERIZAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DE MINÉRIOS DE TORIANITA
APREENDIDOS NA REGIÃO NORTE DO BRASIL**

Recife

2020

JOSÉ ALFREDO SOARES MIRANDA

**CARACTERIZAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DE MINÉRIOS DE TORIANITA
APREENDIDOS NA REGIÃO NORTE DO BRASIL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear (DOIN).

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Coorientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

M672c Miranda, José Alfredo Soares.
Caracterização Quali-quantitativa de Minérios de Torianita
Apreendidos na Região Norte do Brasil. / José Alfredo Soares
Miranda. - Recife, 2020.
69 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.
Coorientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e
Nucleares, 2020.
Inclui referências.

1. Engenharia nuclear. 2. Tório-232. 3. Urânio-238. 4. Auto-
absorção. 5. Representatividade. I. França, Elvis Joacir de,
orientador. II. Amaral, Romilton dos Santos, coorientador. III.
Título.

621.48 CDD (22. ed.)

UFPE (BDEN 2021-01)

JOSÉ ALFREDO SOARES MIRANDA

**CARACTERIZAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DE MINÉRIOS DE TORIANITA
APREENDIDOS NA REGIÃO NORTE DO BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Aprovada em: 21 / 09 / 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Clayton Augusto Benevides (Examinador Externo)
CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Emerson Emiliano Gualberto de Farias (Examinador Externo)
CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Fernando Roberto de Andrade Lima (Examinador Interno)
CRCN-NE/CNEN

Louvado seja Deus! A Ele toda a honra e toda a glória!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me permitiu ter saúde necessária e dar sustentação para enfrentar todas as etapas deste processo e aprendizado.

À minha amada esposa Márcia Valéria, pela compreensão e apoio, seja em casa ou no suporte técnico dado na área de proteção radiológica, que contribuíram também para viabilização deste trabalho.

Aos meus amados filhos Davi e Ana Elizabeth, pela paciência e compreensão de não poder dar a atenção necessária em determinados momentos.

À minha mãe Maria da Penha, pela educação, dedicação e esforço para que viéssemos a estudar, e com a sua simplicidade nos transformassem em melhores cidadãos.

Ao meu pai Nilton Miranda, *in memoriam*.

Em especial ao meu orientador, Dr. Elvis Joacir De França, o qual me fez o convite para ingressar no programa e retornar aos aprendizados acadêmicos. Ao meu coorientador Dr. Romilton, pelas orientações acadêmicas e estruturação da melhor grade a ser cumprida.

Aos Dr. Emerson Farias e Dr. Thiago Santos, que tanto contribuíram no desenvolvimento desta pesquisa, orientando-me e auxiliando nas etapas desde a preparação de amostras até a participação em bancas de seminários e defesa.

Aos Dr. Fernando Lima e Dr. Clayton Benevides pela participação na banca de defesa e aos doutores Daniel Paiva, Ebenezer e Rômulo que fizeram parte da minha banca de seminários. Todos contribuindo com sugestões para serem incorporados neste trabalho de pesquisa.

À coordenação do programa, todos os professores e a secretaria representada pela Nilvânia e Kalydja, que sempre me atenderam com prestezas.

Ao meu amigo e afilhado Crescêncio Andrade, que me incentivou, também compartilhamos diversos momentos, inclusive os lanches à tarde com salgadinhos.

Aos meus amigos e jovens cientistas do Centro Regional de Ciências Nucleares por dividirmos momentos alegres e de união de esforços, visando a nossa formação.

À Universidade Federal de Pernambuco, à Comissão Nacional de Energia Nuclear e ao CRCN-NE, pela parceria que tornou possível a existência do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, que me concedeu a oportunidade de cursar um mestrado acadêmico com apoio financeiro.

RESUMO

Minérios de torianita foram apreendidos na Região Norte do Brasil e, posteriormente, encaminhados ao Depósito de Rejeitos Radioativos do CRCN-NE, Recife, Estado de Pernambuco, Brasil. Como pouco se conhece a respeito desse material, foi realizada a caracterização quali-quantitativa do minério de torianita, utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF e Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR. A preparação da amostra iniciou-se com a secagem em estufa à 60 °C e cominuição em capela de exaustão. Todo o processo de preparação foi monitorado com um medidor portátil para que não se ultrapassasse os limites de doses estabelecidos. Em seguida, foram retiradas 20 subamostras (3 g), assim como 10 porções-teste de materiais de referência – RM, contendo urânio e tório, para a análise por EDXRF. Outras 20 subamostras (30 g) foram também transferidas para placas de petri e seladas para equilíbrio secular, assim como ocorreu para as porções analíticas de RMs. A radioatividade natural foi medida por EGAR, utilizando três detectores HPGe, monitorando-se o tempo morto e a incerteza de contagem (menor que 10%). Com concentrações conhecidas de tório e urânio nos RMs, foi possível determinar a eficiência e verificar a qualidade do procedimento analítico por EGAR. Metodologia para a estimação dos coeficientes de atenuação mássica da torianita para cada energia gama foi implementada devido à incongruência encontrada para os resultados analíticos das linhas gama de um mesmo radionuclídeo, sendo estudados os efeitos nas medições dos radionuclídeos das Séries Radioativas por EGAR. As técnicas estatísticas empregadas confirmaram a representatividade amostral e o grau de homogeneidade na amostragem realizada para a caracterização quali-quantitativa da torianita apreendida. As concentrações médias de ThO₂ e U₃O₈ obtidas por EDXRF foram 55,5% e 6,31%, respectivamente, assim como os valores médios de concentração de atividades foram estimados em 3,08 MBq kg⁻¹ e 1,37 MBq kg⁻¹ por EGAR para ²³²Th e ²³⁸U, após correção devido à atenuação. Desse modo, minérios de torianita merecem grande atenção das autoridades devido à alta radioatividade com consequentes grandes riscos de exposição à radiação ionizante.

Palavras-chave: Tório-232. Urânio-238. Auto-absorção. Representatividade.

ABSTRACT

Thorianite ores were seized in the Northern Region of Brazil and later brought to the CRCN-NE Radioactive Waste Deposit, Recife, Pernambuco State, Brazil. As little is known about this material, the quali-quantitative characterization of thorianite ore was performed using the Energy Dispersion X-Ray Fluorescence techniques - EDXRF and High-Resolution Gamma-ray Spectrometry - HRGS. The sample preparation was initiated by means of oven-drying at 60 °C and comminution in a fume hood. All the process steps were monitored with a portable meter, thereby guaranteeing that the established dose limits were not exceeded the legislation recommendation. Then, 20 subsamples (3 g) were sampled, as well as 10 test portions of reference materials – RM, containing uranium and thorium, for EDXRF analysis. Another 20 subsamples (30 g) and 10 test portions of the RMs were also transferred to petri dishes and sealed for secular equilibrium. Natural radioactivity was measured by HRGS, using three HPGe detectors, monitoring the dead time and the uncertainty due to counting (lower than 10%). With the known concentrations of thorium and uranium in the RMs, it was possible to determine the efficiency and to assess the quality of the HRGS analytical procedure. Methodology for the estimation of the mass attenuation coefficients of thorianite for each gamma energy was implemented due to the incongruence found among the gamma-line analytical results from a same radionuclide, being studied the effects on the radionuclide measurements of the Radioactive Series by HRGS. The statistical techniques employed have confirmed the sampling representativeness and the degree of homogeneity of the sampling performed for the quali-quantitative characterization of the apprehended thorianite. The average concentrations of ThO₂ and U₃O₈ obtained were 55.5% and 6.31%, respectively, as well as the average activity concentration values of 3.08 MBq kg⁻¹ and 1.37 MBq kg⁻¹ estimated by HRGS for ²³²Th and ²³⁸U. Therefore, thorianite ores deserve great attention of the authorities due to the high radioactivity with further risks of ionizing radiation exposure.

Keywords: Thorium-232. Uranium-238. Self-absorption. Representativeness

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Mineral de torianita.....	16
Figura 2	Série de decaimento do ^{238}U	21
Figura 3	Série de decaimento do ^{232}Th	22
Figura 4	Equipamento portátil identiFINDER	23
Figura 5	Fonte uniformemente distribuída de espessura “t”	26
Figura 6	A) Excitação de átomos a partir de raios-X. B) Esquema de equipamento EDX...29	
Figura 7	Torianita armazenada no depósito de Rejeitos Radiológicos do CRCN-NE.....	30
Figura 8	Transporte para retirada de amostras	31
Figura 9	Amostra de torianita retirada do contêiner.....	32
Figura 10	Pesagem da amostra de torianita.	33
Figura 11	Cominuição da amostra.....	33
Figura 12	Placas de petri selada contendo amostras de torianita	34
Figura 13	Blindagens dos detectores de Germânio Hiperpuro (HPGe) da Canberra.....	35
Figura 14	Desenho em corte do dispositivo instalado nos detectores	37
Figura 15	Dispositivo instalado nos detectores	37
Figura 16	Porta amostra para ensaio com EDXRF	41
Figura 17	Equipamento de EDXRF.....	42
Figura 18	Índice z para as subamostras analisadas por EDXRF.	46
Figura 19	Valores de $K_s^{0,5}$ resultante dos cálculos da constante de Ingamells para as subamostras analisadas	47
Figura 20	Gráfico de dispersão entre o coeficiente de variação obtido e $K_s^{0,5}$ para a análise de porções de 3 g de torianita por EDXRF	47
Figura 21	Curvas de eficiência ajustada para o detector 1 (GC4019).....	49
Figura 22	Curva de eficiência ajustada para o detector 2 (GC3018).....	49
Figura 23	Curva de eficiência ajustada para o detector 3 (GC1019).....	50
Figura 24	Curva do coeficiente de atenuação (μ) da torianita em função da energia gama do radionuclídeo	53
Figura 25	Índice Z – radionuclídeo ^{212}Pb	58
Figura 26	Índice Z - radionuclídeo ^{212}Bi	59
Figura 27	Índice Z - radionuclídeo ^{228}Ac	59
Figura 28	Índice Z - radionuclídeo ^{228}Ac	60
Figura 29	Índice Z - radionuclídeo ^{214}Pb	60

Figura 30 Índice Z - radionuclídeo ^{214}Pb	61
Figura 31 Índice Z - radionuclídeo ^{214}Bi	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dose média anual de radiações provenientes de fontes naturais.....	18
Tabela 2 - Características dos detectores utilizados para a análise radiométrica.	35
Tabela 3- Materiais de referência - RM utilizados para determinação da eficiência	36
Tabela 4 Radionuclídeos e fotopicos gama recomendados para a quantificação na Série de ^{232}Th	38
Tabela 5 - Radionuclídeos e fotopicos gama recomendados para a quantificação na Série de ^{238}U	38
Tabela 6 - Coeficiente de auto-atenuação mássica (μ_m) de elementos químicos	39
Tabela 7 – Valores de taxa de dose nas etapas de amostragem da torianita apreendida.....	44
Tabela 8 – Estatística descritiva para a composição química das amostras de torianita.....	45
Tabela 9 – Valores obtidos e certificados para Th e U determinados por EDXRF nos materiais de referência – RM IAEA S-14 e IAEA S-18	48
Tabela 10 - Concentração das Atividades dos materiais de referências no detector 1	51
Tabela 11 - Concentração das Atividades dos materiais de referências no detector 2.....	51
Tabela 12 - Concentração de atividade dos materiais de referências no detector 3	52
Tabela 13 -Valores interpolados linearmente da atenuação mássica (μ_m) dos elementos químicos	52
Tabela 14 - Coeficiente de atenuação linear da torianita por energias.....	53
Tabela 15 - Fator de auto-absorção em função da energia gama.	54
Tabela 16- Eficiência total e fator de auto-absorção para os detectores 1, 2 e 3.....	55
Tabela 17 – Concentrações de atividade (Bq kg^{-1}) por energia gama e valores médios para os radionuclídeos da Série de ^{232}Th com a correção a partir do fator de auto-absorção.....	56
Tabela 18 – Concentrações de atividade (Bq kg^{-1}) por energia gama e valores médios para os radionuclídeos da Série de ^{238}U com a correção a partir do fator de auto-absorção	57
Tabela 19 – Concentração de atividades sem a correção pelo fator de auto-absorção.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CORAD	Coordenação de Radioproteção do CRCN-NE
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
EGAR	Espectrometria Gama de Alta Resolução
HPGe	Detector de Germânio Hiper-Puro
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-OES	Inductively coupled plasma Optical Spectrometry
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
PWR	<i>Pressurized Water Reactor</i>
NORM	<i>Naturally occurring radioactive materials</i>
ALARA	<i>As Low As Reasonably Achievable</i>
EDXRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
ICOMI	Indústria e Comércio de Minério
IOE	Indivíduos Ocupacionalmente Expostos
UNSCEAR	Comitê científico das Nações Unidas para os Efeitos da Radiação Atômica
WDXRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1	IMPORTÂNCIA DA TORIANITA PARA O SETOR NUCLEAR.....	16
2.2	TORIANITA NO TERRITÓRIO BRASILEIRO	17
2.3	IMPACTO AMBIENTAL E DANOS À SAÚDE HUMANA	18
2.4	LEGISLAÇÃO BRASILEIRA	19
2.5	RADIONUCLÍDEOS NATURAIS.....	20
2.5.1	Séries radioativas do ²³⁸U.....	20
2.5.2	Série do ²³²Th	22
2.6	LEVANTAMENTO RADIOMÉTRICO	23
2.7	ESPECTROMETRIA GAMA DE ALTA RESOLUÇÃO (EGAR)	24
2.7.1	Efeitos de auto-absorção (auto-atenuação) nos cálculos de concentração de atividade mássica de um radionuclídeo	25
2.7.2	Coefficiente de atenuação mássica (μ_m)	27
2.7.3	Estimativa de eficiência global ou total	28
2.8	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF).....	28
3	MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1	AMOSTRAGEM.....	30
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MONITORAÇÃO RADIOMÉTRICA	32
3.3	DETERMINAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DE RADIONUCLÍDEOS.....	33
3.3.1	Determinação das eficiências.....	36
3.3.2	Fator de auto-absorção	39
3.3.2.1	Coeficiente de Atenuação Mássica (μ_m).....	39
3.3.2.2	Coeficiente de auto-atenuação linear (μ).....	40
3.3.2.3	Determinação do fator de auto-absorção (f_a).....	40
3.3.3	Eficiência total	40
3.3.4	Determinação da concentração de atividades das amostras.....	41
3.4	ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EDXRF	41
3.5	ANÁLISE DOS RESULTADOS	42
3.5.1	Qualidade do procedimento analítico- Número E_n	42

3.5.2	Análise estatística.....	42
3.5.3	Representatividade amostral.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	LEVANTAMENTO RADIOMÉTRICO	44
4.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUALI-QUANTITATIVA DA TORIANITA POR EDXRF.....	45
4.2.1	Análise estatística- Índice z.....	45
4.2.2	Representatividade amostral.....	46
4.2.3	Qualidade do procedimento analítico	48
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DOS RADIONUCLÍDEOS NATURAIS POR EGAR.....	48
4.3.1	Eficiência dos detectores	48
4.3.2	Qualidade do procedimento analítico	50
4.3.3	Cálculo do fator de auto absorção para a torianita.....	52
4.3.4	Eficiência total (ϵ_T)	54
4.3.5	Concentrações de atividade das subamostras	54
4.3.6	Análise Estatística - Índice Z	58
5	CONCLUSÕES	62
6	PERSPECTIVAS	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui a sexta maior reserva de urânio do mundo, com recursos razoavelmente assegurados de $3,09 \times 10^5$ t de U_3O_8 e $1,2 \times 10^6$ t de ThO_2 (IAEA-TECDOC-1319, 2002). Além disso, as reservas de minério de torianita não estão incluídas nesses números (GAYOTTE; VILLEGAS; FUKUMA, 2011). A torianita em sua composição normal possui de 7 a 10% de urânio, 60 a 70% de tório e 8 a 10% de chumbo (GAYOTTE; VILLEGAS; FUKUMA, 2011), tornando-se um minério bastante atrativo e produtivo para uso como combustível nuclear nas usinas.

A torianita é um mineral acessório em pegmatitos graníticos, concentrados detríticos de minerais pesados e raramente em carbonatitos e serpentinitos (SANTOS, 2016). A abundância média de tório na crosta terrestre tem sido estimada em três vezes maior do que o urânio. Além disso, a criação de urânio-233 a partir de tório é mais eficiente do que a criação do plutônio a partir do urânio-238. Ambientalmente, o ciclo de combustível de tório gera uma quantidade muito menor de actínídeos, resultando em resíduos muito menos duradouros, por possuírem meias-vidas menores (LAINETTI, 2017).

Apesar das vantagens citadas, do ponto de vista radiológico, a extração ilegal dos minérios de torianita constitui-se como uma fonte de exposição da população, seja pela extração ou pelo armazenamento realizado de forma irregular em residências. Isso é agravado pelo fato do não conhecimento dos riscos e danos que possam vir a causar na saúde ocupacional, devido à alta radioatividade naturalmente emitida por esses materiais com altas concentrações de tório e urânio. Obviamente, torna-se necessária a caracterização química e radiométrica, visando maior conhecimento sobre as concentrações de radionuclídeos e elementos químicos associados.

O minério de torianita, objeto deste estudo, é oriundo de uma apreensão realizada pela Polícia Federal. Por se tratar de material radioativo, proveniente de armazenamentos e explorações clandestinas deste minério, foi transportado para o Depósito de Rejeitos Radioativos do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE). As dificuldades encontradas para realização das medições nas amostras da torianita e por se tratar de um material com alta densidade e alta concentração de atividade, aliados aos poucos trabalhos científicos publicados sobre este material utilizando a mesma técnica aplicada, fizeram com que metodologias fossem novamente discutidas para determinar o coeficiente de atenuação mássica da torianita para cada energia gama e os respectivos efeitos da auto-

atenuação nos resultados obtidos, além da definição de protocolos seguros para realização das análises.

Por isso, tem-se como objetivo principal propor rotinas analíticas para a caracterização quali-quantitativa da torianita do depósito de rejeitos do CRCN-NE, aplicando-se as técnicas de Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR) para radionuclídeos e de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) para elementos químicos. Como objetivo secundário, foi realizada a adequação nos procedimentos e metodologias utilizadas nos laboratórios do CRCN-NE para as análises de Materiais Radioativos de Ocorrência Natural (NORM) com teores de Th e U maiores que 10%, obedecendo-se os princípios de proteção radiológica para a garantia de baixas doses tão quanto razoavelmente exequíveis (ALARA).

2 REVISÃO DE LITERATURA

A torianita (Figura 1) foi descoberta em 1903 no distrito de Galle, no Sri Lanka, por meio de uma busca por minerais econômicos, em que foi classificada como uraninita até a realização das análises químicas (DUSTAN; BLAKE, 1905).

Figura 1 – Mineral de torianita



Fonte: Modificado de Douglas (2019).

A torianita ocorre como material acessório em pegmatitos graníticos, em concentrados detríticos de minerais pesados e raramente em carbonatos e serpentinitos. A torianita faz solução sólida com a uraninita (UO_2), na qual a nomenclatura das composições intermediárias é dada por meio da razão: $\text{U:Th} > 5:1$ para a uraninita, $5:1 > \text{U:Th} < 1:1$ para a toriouraninita, $\text{U:Th} < 1:5$ para a torianita e $1:5 < \text{U:Th}$ para a uranotorianita (KAPUSTIN, 1966). Na natureza, ocorrem cerca de 30 minerais de tório, sendo que a torianita apresenta o maior conteúdo de tório, atingindo facilmente mais de 90% (SMIRNOV et al., 1983). É comumente utilizado para a datação devido às concentrações do U-Pb e do próprio tório (SANTOS, 2016).

2.1 IMPORTÂNCIA DA TORIANITA PARA O SETOR NUCLEAR

O crescimento da população mundial e o surgimento de melhores padrões de vida levam a buscar soluções para o crescimento da demanda de energia elétrica de modo a atender as questões de sustentabilidade e reduções de gases de efeito estufa. No Brasil, a constante taxa de crescimento econômica observada na última década pressiona o governo a não somente procurar por expansões das capacidades de gerações elétricas instaladas, mas também por

diversificações das matrizes de energia, uma vez que, hoje em dia, quase que 75% da energia do país provém de recursos hidroelétricos.

Neste cenário, necessita-se de investimentos substanciais no setor de energia, nos quais a energia nuclear é uma opção sustentável por minimizar a emissão de CO₂. Nos finais de 2008, o governo brasileiro decidiu renovar o programa nuclear brasileiro que esteve paralisado por aproximadamente dez anos. As primeiras ações foram a decisão da construção da terceira usina nuclear na cidade de Angra dos Reis no Estado do Rio de Janeiro e o anúncio que seriam construídas pelo menos mais cinco usinas nucleares no país (GAIOTTE; VILLEGAS; FUKUMA, 2011).

Para isso, é necessário o investimento em pesquisas de materiais alternativos que possam ser usados também no ciclo de combustível de reatores nucleares, buscando uma auto suficiência e pluralidade na geração de energia nuclear. Os radionuclídeos que podem ser usados para geração de energia nuclear são o plutônio, o tório e o urânio, sendo este último um dos mais largamente empregado, como muitos projetos de reatores já desenvolvidos com este uso. Por outro lado, reatores pressurizados a água (PWR) de geração IV são opções de promessa de consumo de tório como combustível nuclear. Embora ²³²Th não seja físsil, o radionuclídeo pode ser transmutado através de bombardeamento de nêutron para o isótopo ²³³U, que é físsil e pode ser usado com fonte de energia nuclear (TOMIDA, 1975; MCCOY, 1969). Nesse caso, a torianita torna-se relevante pela alta concentração de Th, seguido também pela concentração considerável de U.

2.2 TORIANITA NO TERRITÓRIO BRASILEIRO

Minérios de ThO₂ foram encontrados associados a terras raras em amostras recolhidas de quatro depósitos alcalinos e alcalino-carbonatíticos brasileiros, localizados no Estado de Minas Gerais e Goiás (ANTONIASSI, 2017). Em trabalho de pesquisa para desenvolver um processo hidro-metalúrgico para produção de urânio e tório, foram utilizados minérios de torianita provenientes do Estado do Amapá (GAIOTTE; VILLEGAS; FUKUMA, 2011).

Em estudo abordando a intrusão sienítica no complexo alcalino Floresta Azul, localizado no Sul da Bahia, a torianita está presente em formações rochosas com granulação média e grossa, cujas rochas são compostas por microclínio, albita, annita, feldspatoides e acessórios. Utilizando-se da Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria por

Dispersão de Energia, foi possível identificar a presença e a composição química dos minerais acessórios ancilita, pirocloro, monazita, baddeleyíta, zirconolita, torianita, estroncionita e hidroxifluoretos (SANTOS, 2016).

2.3 IMPACTO AMBIENTAL E DANOS À SAÚDE HUMANA

Materiais naturalmente enriquecidos em radionuclídeos – NORM (do inglês *Naturally Occurring Radioactive Materials*) necessitam de uma atenção especial com relação ao seu manuseio, exploração, armazenamento e destinação final. O material contendo radionuclídeos em altas concentrações e, conseqüentemente, com altas radioatividades, pode também conter elementos químicos tóxicos ao ser humano e ao ecossistema.

Segundo o relatório do Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR), publicado em 2000, a dose efetiva global anual per capita devido a fontes de radiação natural é 2,4 mSv. No entanto, a variação de doses individuais é ampla. Em qualquer grande população, espera-se que cerca de 65% tenham doses anuais efetivas entre 1 mSv e 3 mSv, cerca de 25% da população tenham doses efetivas anuais inferiores a 1 mSv e 10% tenham doses anuais efetivas superiores a 3 mSv (Tabela 1).

Tabela 1 - Dose média anual de radiações provenientes de fontes naturais

Fonte	Média mundial da dose efetiva anual (mSv)	Faixas típicas (mSv)
Exposições externas:		
Cósmicas	0,4	0,3 – 1,0 ^a
Raios gamas terrestres	0,5	0,3- 0,6 ^b
Exposições internas		
Inalação (radônio)	1,2	0,2 – 10 ^c
Ingestão	0,3	0,2 – 0,8 ^d
Total	2,4	1-10

^aFaixa do nível do mar até altas elevações de terra

^bDepende da composição do radionuclídeo e materiais de construção

^cDepende da acumulação do gás radônio

^dDepende da composição de radionuclídeos provenientes da alimentação e água ingerida

Fonte: UNSCEAR (2000).

Os radionuclídeos, incluindo os precursores, das Séries Radioativas de U-238 e de Th-232 são principalmente presentes nos materiais classificados como NORM. É importante destacar também a forma de mobilidade desses radionuclídeos naturais, localizados em depósitos geológicos, que podem ser trazidos para a superfície por meio da captação de água (BONOTTO; SILVEIRA, 2006).

Kleinschmidt e Akber (2007) observaram em suas pesquisas que elevadas concentrações de rádio em água subterrânea ocorrem devido à interação entre as características geológicas do aquífero e as propriedades físico-químicas do radionuclídeo. De acordo com esses autores, os resíduos gerados durante o tratamento de água podem conter elevadas concentrações de U-238, Ra-226 e Pb-210, quando comparados com os seus respectivos valores de referência de 1 mBq kg⁻¹, 0,5 mBq kg⁻¹ e 10 mBq kg⁻¹ adotados pela UNSCEAR (2000) para água ingerida.

2.4 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é o órgão federal responsável pelo licenciamento e fiscalização das instalações nucleares e radiativas brasileiras. Abaixo são citadas as normas e regulamentações que se aplicam à Proteção Radiológica e aos Resíduos Sólidos, empregados como referência para observar os limites de doses e taxas de exposição para o indivíduo ocupacional exposto e ao indivíduo público:

- Norma CNEN-NN-3.01 (CNEN, 2014). Estabelece as Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica, abrangendo os princípios, limites, obrigações e controles básicos para a proteção do homem e do ambiente contra possíveis efeitos causados pela radiação ionizante. Esta norma foi utilizada neste projeto para estabelecer os limites de dose para os IOE's e Indivíduos do Público.
- Norma CNEN-NN-6.02 (CNEN, 2020). Estabelece o processo relativo ao licenciamento de instalações radiativas no tocante às atividades relacionadas com a localização, construção, operação e modificações de instalações radiativas. Esta norma foi empregada neste projeto para o estabelecimento e cumprimento de rotinas dentro dos laboratórios, obedecendo os critérios de licenciamento.

- Norma CNEN-NN-8.01 (CNEN, 2014). Estabelece critérios gerais e requisitos básicos relativos à gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas, cuja utilização neste projeto refere-se ao cumprimento de critérios e requisitos básicos, quando da realização da coleta e descarte das amostras no depósito de rejeitos radioativos do CRCN-NE.

2.5 RADIONUCLÍDEOS NATURAIS

Um núcleo instável de um elemento químico, geralmente de alto número atômico, emite espontaneamente partículas e/ou radiação eletromagnética (radiação gama) para atingir a estabilidade nuclear. Após essa emissão, o núcleo sofre alteração, denominada transmutação ou decaimento, de um radionuclídeo para outro. As partículas emitidas podem ser alfa (semelhante ao núcleo de He), beta (elétrons/pósitrons) e nêutrons (FAURE, 1986).

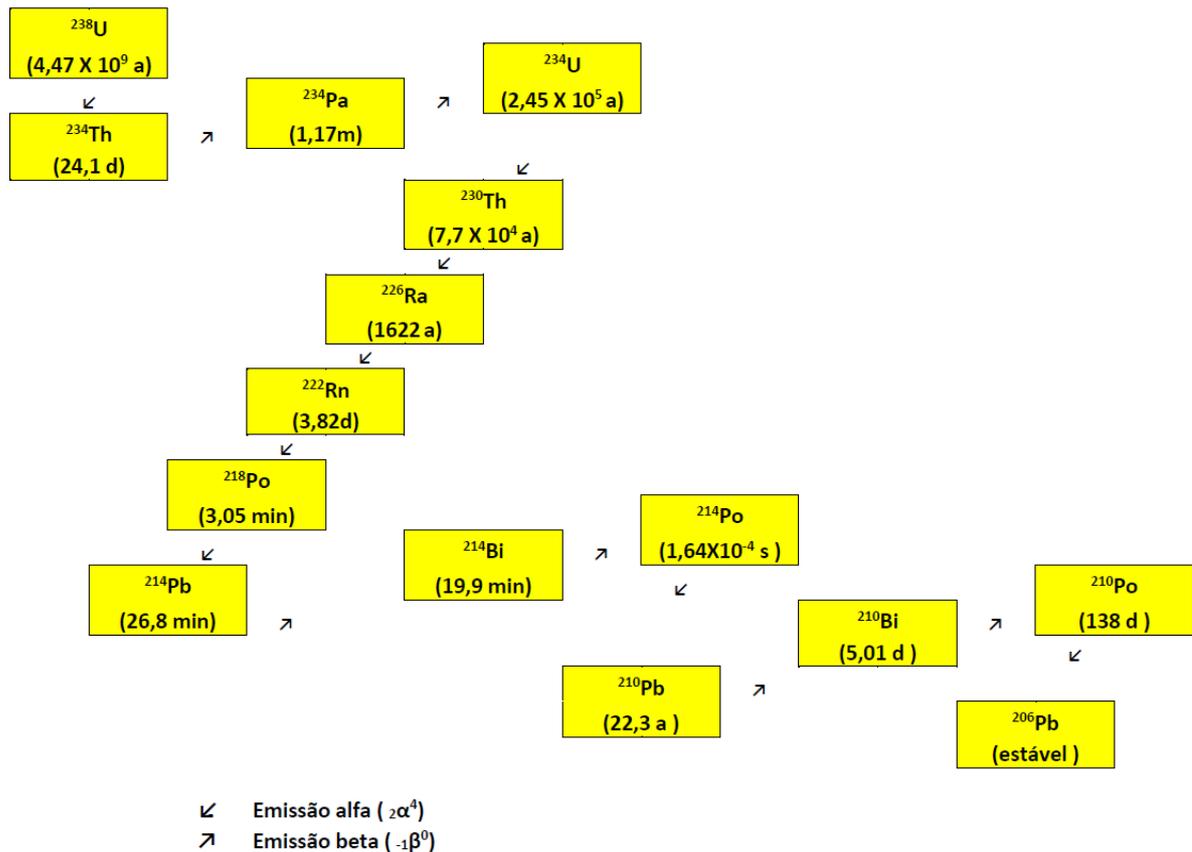
Para as séries radioativas, o decaimento radioativo dos nuclídeos-pais acontece predominantemente por emissão de alfa e beta, com liberação ou não de radiação gama. Os nuclídeos gerados a partir do decaimento dos nuclídeos-pais são denominados de nuclídeos-filhos. Os nuclídeos-filhos, gerados a partir de um núcleo-pai, apresentam propriedades químicas diferentes. Por exemplo, ^{222}Rn e ^{210}Pb que fazem parte da série do ^{238}U , enquanto ^{222}Rn é um gás nobre, ^{210}Pb apresenta-se como sólido (BIRD, 2002). Um outro fator relevante é a meia-vida, ou seja, o tempo necessário para o radionuclídeo decair para a metade de sua atividade, em que radionuclídeos denominados primordiais como ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U estão presentes na terra desde a sua formação, apresentando-se em grandes quantidades na natureza e com meias-vidas comparadas com a idade da Terra (EISENBUD; GESELL, 1997).

2.5.1 Séries radioativas do ^{238}U

O urânio natural é encontrado principalmente na forma de óxidos, sendo um dos mais importantes a uraninita (UO_2). O urânio possui três isótopos naturais, ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , com abundância isotópicas de 99,2740%, 0,7204% e 0,0056%, respectivamente. O isótopo ^{238}U com meia vida de $4,5 \times 10^9$ anos é nuclídeo-pai de uma série de decaimento radioativo como mostra a Figura 2 (EISENBUD; GESELL, 1977) e após oito transformações do tipo alfa e seis do

tipo beta, é transformado no isótopo estável ^{206}Pb . O teor médio de urânio na crosta terrestre é aproximadamente $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$, podendo sua fração de massa variar de $0,5$ a 5 mg kg^{-1} (EISENBUD; GESELL, 1997). A atividade média de ^{238}U em solo corresponde a 25 Bq kg^{-1} (DIMOVA et al., 2003).

Figura 2 - Série de decaimento do ^{238}U



Fonte: Adaptado de Farias (2011)

Em um sistema fechado, na série de decaimento do ^{238}U , após o tempo de equilíbrio secular (7 meias vidas), todos os radionuclídeos-filhos estão em equilíbrio radioativo com o radionuclídeo-pai (IAEA, 2002). O desequilíbrio pode ocorrer devido a remoção completa ou parcial de um ou mais produtos da série radioativa, como o caso de ^{222}Rn , que por se tratar de um gás nobre, pode escapar do solo e rochas para a atmosfera. A possibilidade de erros nos cálculos das concentrações da atividade de ^{238}U por Espectrometria Gama é considerável, caso não se alcance o equilíbrio secular durante as análises.

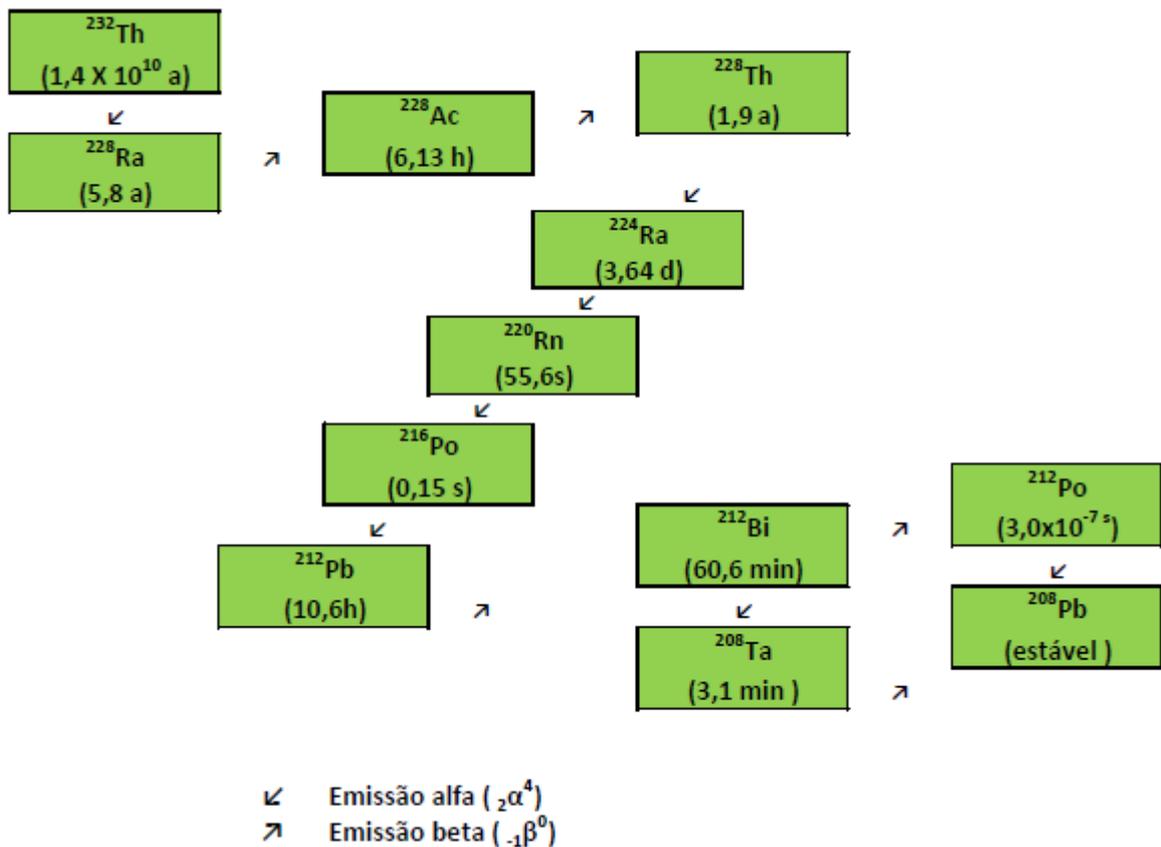
Dos radionuclídeos-filhos da série do ^{238}U , ^{226}Ra é um dos mais importantes do ponto de vista biológico, devido a sua longa meia-vida (1.622 anos), sua similaridade química com o

Ca e o fato do seu decaimento alfa produzir ^{222}Rn . A concentração de atividade média de ^{226}Ra estimada na superfície do solo é 35 Bq kg^{-1} , segundo a UNSCEAR (2000).

2.5.2 Série do ^{232}Th

Como resultados de decaimento das séries do ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th , tório apresenta seis isótopos radioativos naturais (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th e ^{234}Th), em que ^{232}Th é um radionuclídeo precursor da série natural do decaimento do tório. Após sete transformações do tipo alfa e cinco do tipo beta, é transformado no isótopo estável ^{208}Pb conforme mostra a Figura 3 (BOURDON et al., 2004). Tório-232 pode ser encontrado em concentrações que variam de 8 mg kg^{-1} a 33 mg kg^{-1} em rochas ígneas (IAEA, 2002). Estando presente em diversos tipos de rochas e solos, sua concentração média de atividade no solo é 40 Bq kg^{-1} (PAPP et al., 1997).

Figura 3 - Série de decaimento do ^{232}Th



Fonte: Adaptado de Farias (2011)

As técnicas mais empregadas para caracterização de NORMs *in situ*, em que muitos minerais podem ter alta concentração de atividade, são:

- Cintilometria. A técnica consiste em levantamentos radiométricos em campo com a utilização de instrumentos de medições portáteis;
- Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR. Tem a finalidade de quantificar diversos radionuclídeos naturais emissores de radiação gama.

2.6 LEVANTAMENTO RADIOMÉTRICO

O método da cintilometria fundamenta-se na captura de radiação proveniente de radionuclídeos emissores gama na faixa de 500 keV a 1.500 keV. Determinados materiais têm a propriedade de emitir luz quando absorvem radiação. Por isso, podem ser utilizados para confecção de detectores de cintilação para análise de radiação alfa, beta, gama, prótons ou, até mesmo, nêutrons (HOLLER et al, 2009).

As cintilações relacionadas com a interação da radiação nuclear têm origem na excitação e ionização produzidas no cintilador. Para levantamentos radiométricos no campo, os equipamentos como cintilômetro e o identiFINDER (Figura 4) estão disponíveis no mercado, sendo este último além de identificar as fontes de radiação gama, ou áreas contaminadas com radiações gama provenientes de radionuclídeos, identifica-os também por meio da análise do espectro gama gerado. O identiFINDER também é utilizado para medir a taxa de exposição aos raios gamas.

Figura 4 – Equipamento portátil identiFINDER



Fonte: ICx Technologies (2010).

2.7 ESPECTROMETRIA GAMA DE ALTA RESOLUÇÃO (EGAR)

EGAR apresenta como uma das principais vantagens a não necessidade de tratamento químico das amostras, embora seja menos sensível que os métodos analíticos de cintilação líquida e espectrometria alfa, por exemplo, que são tradicionalmente utilizados para a determinação de baixos níveis de radionuclídeos naturais ($< 10^3 \text{ pg g}^{-1}$), porém com custos adicionais e processos químicos trabalhosos na preparação das amostras (PAPACHRISTODOULOU et al., 2003). A geometria da amostra é importante na detecção da radiação, pois quanto maior a superfície da exposição entre a amostra e o detector, maior é a eficiência de detecção (MÁRSICO, 2005). A quantidade de massa e homogeneidade das amostras e a distância entre a amostra e o detector são outros fatores que também influenciam na eficiência da detecção (IAEA, 2003). Os resultados dos cálculos das atividades podem ser afetados se a amostra for pouca homogênea, assim como a quantidade de massa tem que ser suficiente para que o detector identifique os fótons emitidos pelo radionuclídeo (SILVA NETO, 2015).

De acordo com a sua energia, os raios gamas emitidos pelos radionuclídeos das amostras são identificados por detectores de Germânio Hiperpuro - HPGe (IAEA, 2003). Os semicondutores são cristais que, teoricamente, à temperatura de 0 K são isolantes perfeitos, porém com a elevação da temperatura, tornam-se maus condutores. A partir de 1945, iniciaram-se pesquisas com os materiais semicondutores, mas apenas na década de 60 começaram a surgir os primeiros detectores semicondutor, com volumes sensíveis significativos para a detecção da radiação. A utilização desses detectores em espectrometria aumentou a exatidão e precisão das medições (FERRREIRA, 2012; MARQUES, 2011).

Os detectores de germânio são construídos na geometria cilíndrica, coaxial ou planar, permitindo assim uma configuração com volumes maiores, necessários para EGAR. A detecção da radiação baseia-se na geração de pares elétron-buraco (portadores de carga), sendo o número de pares proporcional à energia depositada pela radiação no material detector. Ao se estabelecer um campo elétrico, os pares elétron-buraco migram para o anodo e catodo, originando um sinal elétrico. No caso dos materiais semicondutores, a separação entre bandas é inferior a 2 eV, em particular, o germânio apresenta um valor de 0,67 eV. Deste modo, o resfriamento do detector HPGe é necessário para reduzir a excitação térmica dos elétrons da banda de valência (reduzir o ruído eletrônico), tornando as interações da radiação gama com os elétrons a única forma

destes passarem para a banda de condução (FERREIRA, 2012; MARQUES, 2011). Contudo, outros fatores relativos à própria amostra podem ser importantes para a determinação por EGAR como os efeitos de auto-absorção da radiação gama devido à alta densidade do minério de torianita.

2.7.1 Efeitos de auto-absorção (auto-atenuação) nos cálculos de concentração de atividade mássica de um radionuclídeo

A concentração de atividade mássica de uma fonte radioativa (C), distribuída em uma determinada massa (m), pode ser calculada por meio das taxas de contagens registradas no sistema ligado ao detector, conforme a Equação 1 (CARVALHO, 1995):

$$C = \frac{Cont}{\varepsilon \times m} \quad (1)$$

em que,

$Cont$ = Taxa de contagem líquida devido a fonte de radiação

ε = Eficiência do sistema de medição

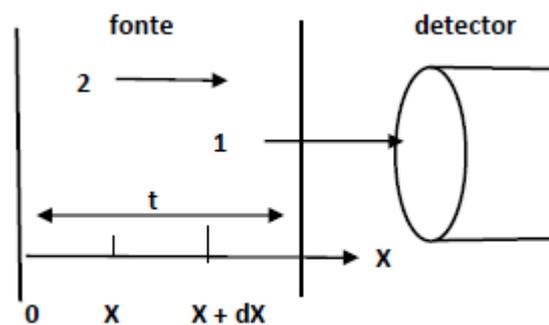
Técnicas experimentais podem ser utilizadas para determinação da concentração de atividades por meio de um arranjo e uma fonte adequada. A eficiência total do sistema (ε) em uma montagem experimental deve levar em consideração fatores de correções, devido aos efeitos geométricos (tamanho e forma da fonte e distância entre a fonte e o detector), efeitos da fonte (auto-absorção e estado físico da fonte) e o efeito detector (número de contagem das partículas que entram nas janelas do detector e a perda de energia). O número de contagens (partículas por segundo) registradas no sistema de contagem de um detector (I), provenientes da emissão de uma fonte localizada a uma certa distância, é diretamente proporcional ao número de contagens emitidas pela fonte (I_0) e ao produto dos fatores de correções (CARVALHO, 1995).

O efeito da auto-absorção da fonte produz um decréscimo da taxa de contagem que chega ao detector. Desta forma, pode-se deduzir a Equação 2 que é o fator de auto-absorção (f_a). A auto-absorção na fonte, pode ser reduzida com diminuição da massa de amostra ou diminuição das dimensões da fonte, mas não pode ser eliminada (CARVALHO, 1995).

$$fa = \frac{\text{fótons detectados}}{\text{fótons emitidos}} \quad (2)$$

Supondo-se que uma fonte uniformemente distribuída com espessura t conforme a Figura 5 emita uma quantidade (S) de fótons por segundo na direção positiva do eixo- X , caso não haja auto-absorção, (S) fótons por segundo deixarão a fonte. Por outro lado, devido a espessura da fonte, os fótons produzidos entre x e $x + dx$ penetram na espessura $(t-x)$, podendo ou não a atravessar a amostra. Nesse caso, os fótons emitidos comportam-se como uma função exponencial em um processo de auto-atenuação (CARVALHO, 1995).

Figura 5 - Fonte uniformemente distribuída de espessura “ t ”



- (1) Fótons que deixam a fonte e chegam ao detector
- (2) Fótons que foram absorvidos pela amostra

Fonte: Adaptado de Carvalho (1995)

Sendo a probabilidade de escape definida por $e^{-\mu(t-x)}$, em que μ é o coeficiente de auto-atenuação do meio, o número total de fótons que escapam da fonte é dado pela Equação 3 (CARVALHO, 1995), que representa a diferença entre a atenuação máxima realizada na quantidade de fótons iniciais da espessura total e o somatório das atenuações realizadas nas quantidades de fótons iniciais em função da variação de espessura (dx).

$$\int_0^t \frac{dx}{t} S e^{-\mu(t-x)} = S \frac{(1 - e^{-\mu t})}{\mu t} \quad (3)$$

A Equação 4 representa o fator de auto-absorção, que é a razão entre a quantidade de fótons detectados e emitidos, obtido por meio da substituição da Equação 3 na Equação 2 (CARVALHO, 1995).

$$fa = \frac{(1 - e^{-\mu t})}{t\mu} \quad (4)$$

2.7.2 Coeficiente de atenuação mássica (μ_m)

Um feixe estreito de fótons monoenergéticos com uma intensidade incidente (I_0), penetrando em uma camada de material com espessura “t” e densidade “ ρ ”, emerge com intensidade (I) dada pela lei de atenuação exponencial (lei Beer-Lambert), enquanto o coeficiente de atenuação mássica (μ_m) pode ser determinado conforme a Equação 5 (MADBOULY; ATTA, 2016).

$$\mu_m = \frac{\ln(I_0/I)}{\rho t} \quad (5)$$

em que,

I_0	=	Intensidade incidente
I	=	Intensidade transmitida
ρ	=	massa específica do material absorvedor (g cm^{-3})
t	=	espessura da camada do material absorvedor

Os valores teóricos dos coeficientes de atenuação da massa de uma mistura ou composto podem ser calculados com base na regra da mistura e determinados conforme a Equação 6 (MADBOULY; ATTA, 2016).

$$\mu_m = \sum w_i (\mu_m)_i \quad (6)$$

em que,

w_i	=	fração mássica do elemento químico i na mistura
$(\mu_m)_i$	=	coeficiente de atenuação mássica para cada elemento químico i na mistura

2.7.3 Estimativa de eficiência global ou total

Quando a concentração da amostra é considerada constante em relação a todo o volume ou massa, o processo de emissão de fótons é isotrópico e, se seu espalhamento for desprezado, a eficiência do sistema fonte-detector (ε_T), expressa pela Equação 7, pode ser estimada pelos fatores geométricos ou de ângulo sólido (G), de auto-absorção (fa) e eficiência (ε) do detector (CARVALHO, 1995).

$$\varepsilon_T = G \times fa \times \varepsilon \quad (7)$$

Aos NORMs como os minérios de torianita, estão associados diversos elementos químicos como Nb, Sn, Ta, Zr e elementos terras raras, que podem contribuir para os efeitos de auto-absorção. Contudo, pouca informação é encontrada na literatura sobre a presença de elementos químicos em NORMs. Para a quantificação de elementos químicos, a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF consiste em uma técnica rápida e de baixo custo.

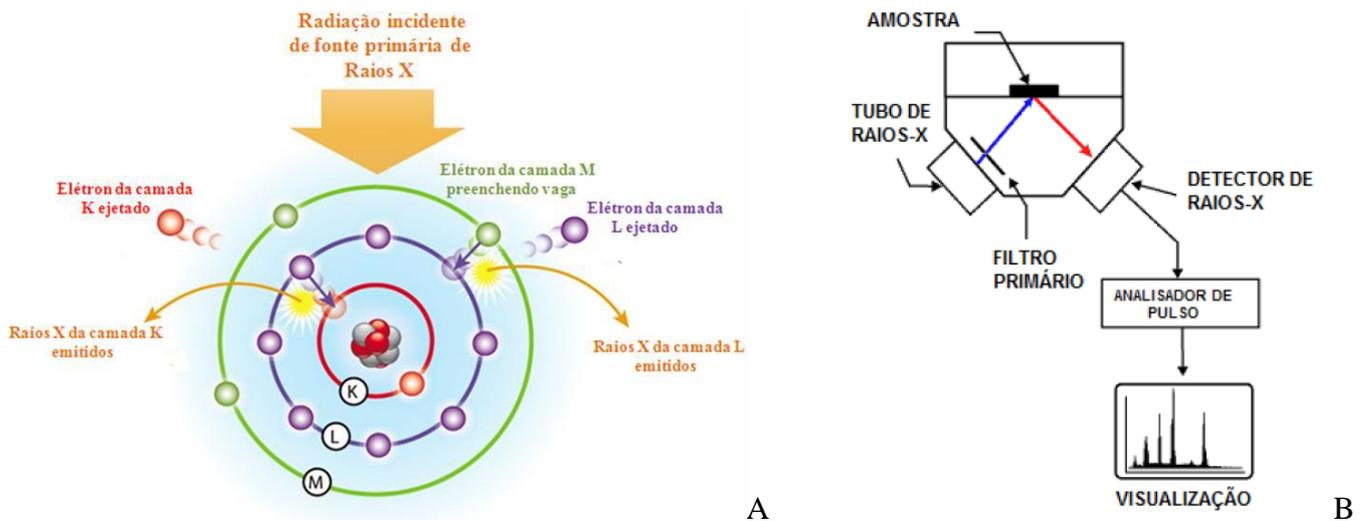
2.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

A Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) é uma técnica utilizada para caracterização de elementos químicos de amostras sólidas e líquidas, com a grande vantagem de não necessitar de uma dissolução química das amostras. Nesta técnica, a análise quali-quantitativa pode ser realizada por meio de conhecimento prévio das constantes físicas, sensibilidades elementares, fator geométrico, eficiência do detector (SCHIMIDT; POPPI, 2002).

Se os elétrons orbitais de um átomo são deslocados de sua configuração normal por algum processo de excitação (Figura 6A), o átomo pode permanecer num estado excitado por um curto período de tempo. Há uma tendência natural dos elétrons se reorganizarem de modo que o átomo retorne para o nível de energia mais baixo ou para seu estado fundamental, dentro de um tempo que, para um material sólido, é caracteristicamente um nanosegundo (10^{-9} s) ou menos. Na transição do estado excitado para o fundamental, a energia é liberada na forma de um fóton de raios-X característico, cuja energia é dada pela diferença entre as energias do estado

inicial e final. Por exemplo, se a vacância é temporariamente criada na camada K de um átomo, então o raio-X característico é liberado quando esta vacância é posteriormente preenchida. Se o elétron vem da camada L , então um foton K_{α} é produzido, cuja energia é equivalente a diferença das energias de ligações entre as camadas K e L . Se o elétron de preenchimento foi originado na camada M , então um foton K_{β} é produzido com uma energia ligeiramente maior (KNOLL, 1999).

Figura 6 – A) Excitação de átomos a partir de raios-X. B) Esquema de equipamento EDX.



Fonte: Adaptado de Thermo Fischer Scientific (2020) e Holler et al. (2009).

O esquema geral de um equipamento de EDXRF (Figura 6B), consiste basicamente de uma fonte geradora de radiação eletromagnética (tubo de raios-X), filtros para radiação primária, suporte para irradiação da amostra com conseqüente geração de raios-X característicos incidindo sobre a superfície do detector, seguido pela contabilização das intensidades de raios-X a partir do sistema eletrônico e interpretação de dados (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa de caracterização da torianita, foram necessários realizar alterações na rotina dos procedimentos internos de amostragem, manuseio e preparação de amostras dos laboratórios do CRCN-NE, com o objetivo de não interferir em outras atividades laboratoriais desenvolvidas neste setor. Tal procedimento foi necessário devido às altas concentrações de atividade detectadas na amostra e, conseqüentemente, alta exposição à radiação ionizante de indivíduos do público. Com o auxílio de um detector do tipo identiFINDER, medições foram realizadas durante as atividades de cominuição e moagem das amostras, a fim de que atendesse o princípio ALARA de proteção radiológica.

3.1 AMOSTRAGEM

As amostras deste trabalho de pesquisa foram retiradas das bombonas que se encontram no depósito de Rejeitos Radiológicos do CRCN-NE (Figura 7). Este depósito é monitorado pela Área de Serviços do CRCN-NE, porque, além deste minério, são encontradas fontes radioativas e equipamentos que possuem concentrações de atividades em níveis acima dos permitidos pela legislação da NN-3.01:2014 (CNEN, 2014) para descarte convencional.

Figura 7 - Torianita armazenada no depósito de Rejeitos Radiológicos do CRCN-NE



Fonte: O autor (2018).

Como a torianita possui alta radioatividade devido às concentrações de tório e urânio, levantamentos radiométricos foram necessários para retirada da amostra, transporte e desenvolvimento de atividades laboratoriais. Foi utilizado o equipamento identiFINDER 2 gentilmente cedido pela Área de Radioproteção do CRCN-NE para a realização das medições.

Para a retirada das amostras no depósito do CRCN-NE, foi necessário equipamento de movimentação de carga (empilhadeira), devido ao fato da torianita ser um minério com densidade alta ($\mu = 9,8 \text{ g cm}^{-3}$). A empilhadeira facilitou a movimentação de grandes quantidades (Figura 8).

Figura 8 - Transporte para retirada de amostras



Fonte: O autor.

Foi aberto cuidadosamente um dos recipientes ao ar livre devido à possível presença do gás radônio (^{222}Rn), embora não se tenha realizado ensaio de emanção de Rn-222. Como as bombonas encontravam-se lacradas desde 2006, foram realizadas medições de taxa de dose com auxílio do instrumento de medição portátil.

A amostra foi removida de uma bobona após quebra de lacre, e com o auxílio de uma pá de PVC, foi colocada em um saco plástico (Figura 9) para ser encaminhado aos laboratórios de preparação. Medições de taxa de dose foram realizadas para estimar o tempo de exposição máximo.

Figura 9 – Amostra de torianita retirada do contêiner.



Fonte: O autor.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E MONITORAÇÃO RADIOMÉTRICA

Em capela de exaustão, a amostra foi transferida para bandejas de alumínio para a realização da secagem em estufa à 60°C e pesagem inicial, sendo que, durante o processo de secagem, o laboratório foi devidamente identificado para evitar exposições ao indivíduo público. Após 24 horas na estufa de secagem, foi realizada a segunda pesagem e, em 48 horas, a terceira pesagem. Como a maior variação observada foi 0,003% com relação a segunda pesagem, considerou-se que a amostra estaria apenas com a umidade residual (Figura 10).

Para realização da cominuição e moagem das amostras foi realizado o seguinte procedimento no intuito de diminuir a dose absorvida durante a operação no laboratório. O procedimento de cominuição e moagem foi realizado dentro da capela, sendo feita toda manualmente, utilizando um almofariz e pistilo (Figura 11). Inicialmente, foram colocadas 3 colheres totalizando aproximadamente 60 g do material da amostra, dentro do almofariz, e medido a taxa de dose, cuidados estes tomados para que os limites anuais de doses de Indivíduos Ocupacionalmente Expostos (IOE) não ultrapassassem os limites estabelecidos pela legislação. Após a cominuição e moagem, foram realizadas medições da amostra cominuída para verificação da taxa de dose e para identificar os radionuclídeos a partir do equipamento identiFINDER.

Figura 10 - Pesagem da amostra de torianita.



Fonte: O autor.

Figura 11 - Cominuição da amostra.



Fonte: O autor.

3.3 DETERMINAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DE RADIONUCLÍDEOS

Após a homogeneização, vinte porções analíticas de aproximadamente 30 g foram transferidas para recipientes de poliestireno de geometria circular de diâmetro 3,5 cm e altura 1,0 cm (Figura 12). Todos os recipientes foram vedados com silicone para garantir o equilíbrio secular (ocorre após sete meias-vida do ^{222}Rn) para os radionuclídeos das séries do ^{232}Th (^{212}Pb e ^{212}Bi) e ^{238}U (^{214}Pb e ^{214}Bi). Nesse momento, também foi realizada a medição da taxa de dose de uma placa com a utilização do identiFINDER. Devido ao fato da torianita possuir altas densidade e radioatividade, optou-se pela utilização da placa de petri com as dimensões (diâmetro de 3,5 cm e altura de 1,0 cm) encontradas comercialmente, prevendo uma possível saturação dos detectores durante as medições por Espectrometria Gama de Alta Resolução -

EGAR. A escolha da geometria circular deve-se ao fato de ser uma geometria padrão para a análise radiométrica de material geológico no CRCN-NE. Como foi utilizado uma placa de dimensões diferente do padrão normalmente utilizado, tornou-se necessário realizar adequações quanto aos materiais de referência e à curva de eficiência para esta nova geometria.

Figura 12 - Placas de petri selada contendo amostras de torianita



Fonte: O autor.

Foram empregados todos os sistemas de Espectrometria Gama de Alta Resolução-EGAR (Figura 13) disponíveis nos laboratórios da Área Ambiental do CRCN-NE. Esses sistemas são compostos por detectores HPGe, cujas características estão relacionadas na Tabela 2, quanto à eficiência relativa e à resolução no fotopico 1.332 keV do Co-60, geometria e medidas dos detectores de germânio. Os detectores são acoplados a analisadores digitais multicanais para a aquisição dos dados, modelo DSA 1000, produzidos pela Canberra. Esses sistemas, por sua vez, são acoplados a computadores responsáveis pela aquisição e análise dos espectros gama após as medições.

De acordo com as análises de rotina, normalmente realizam-se medições da radioatividade das amostras posicionadas sobre o detector com um tempo de contagem na faixa de 80.000 segundos para as amostras e materiais de referências (PAIVA et al., 2016). Contudo, devido à alta atividade das amostras, o tempo de contagem foi reduzido para realização das leituras das amostras de torianita, sendo 1300, 1200 e 3900 segundos para os detectores GC4019, GC3018 e GC1019, respectivamente. Conseqüentemente, a altura (80 mm) da posição de medição das amostras no detector HPGe foi ajustada de tal forma que o tempo morto

não ultrapasse 10%. As perdas por tempo morto (*dead time*) torna-se mais severas quando altas taxas de contagens são encontradas e quaisquer medições de contagens precisas feitas nessas condições devem incluir algumas correções para essas perdas. O usuário do sistema deve procurar reduzir as perdas, alterando a condição de medição ou escolhendo um sistema de contagem com menor tempo morto (KNOLL, 1999).

Figura 13 – Blindagens dos detectores de Germânio Hiperpuro (HPGe) da Canberra.

1 (GC4019)

2 (GC3018)

3 (GC1019)



Fonte: O autor

Tabela 2 - Características dos detectores utilizados para a análise radiométrica.

Detector	GC4019	GC3018	GC1019
Eficiência relativa (%)	40	30	10
Resolução (FWHM – 1.33 MeV)	1,9	1,8	1,9
Geometria	Coaxial	Coaxial	Coaxial
Diâmetro ativo (mm)	61	61,7	-
Espessura (mm)	62	42	-

Fonte: O autor.

Foi utilizado o programa de computador Genie 2000 fabricado pela Canberra® para a aquisição dos espectros de raios gama (CANBERRA, 2009). Os cálculos da concentração de atividades (*CA*) foram realizados em planilha de cálculo Excel®, conforme a Equação 8.

$$CA = \frac{C - BG}{t m \gamma \varepsilon_T} \quad (8)$$

na qual,

C	=	contagens no fotopico
BG	=	contagens no fotopico da radiação de fundo
t	=	tempo de contagem em segundos
m	=	massa (kg)
ε_T	=	eficiência no fotopico de interesse
γ	=	probabilidade de emissão para a energia gama utilizada

3.3.1 Determinação das eficiências

A eficiência dos detectores foi determinada por meio da relação entre as atividades mensuradas dos materiais de referências citados na Tabela 3 nos respectivos detectores 1, 2 e 3, com os valores que constam nos certificados, convertidos para a unidade dos valores mensurados.

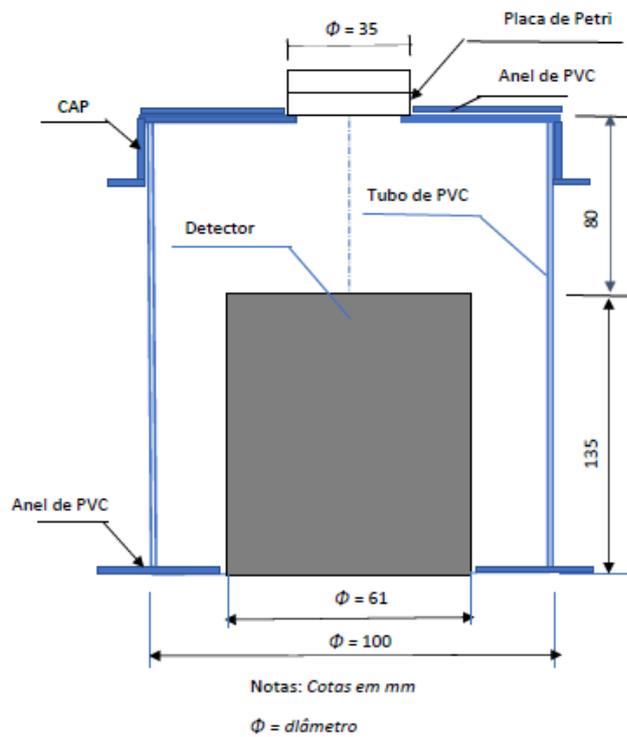
Tabela 3- Materiais de referência - RM utilizados para determinação da eficiência

RM	Unidade	Valor do certificado		Analito	Valor convertido (Bq kg ⁻¹)	
		Média	Incerteza (95%)		Média	Incerteza (95%)
RGU-1	µg g ⁻¹	400,0	± 2,0	U	4940	± 25
RGTh-1	µg g ⁻¹	800,0	± 16,0	Th	3250	± 65
RGTh-1	µg g ⁻¹	6,3	± 0,4	U	78	± 5
IAEA S-19	%	0,2280	± 0,0090	U	35560	± 1110
IAEA S-17	%	0,0370	± 0,0015	U	4570	± 185
IAEA S-18	%	0,0770	± 0,0020	U	9510	± 247
IAEA S-13	%	0,0410	± 0,0020	U	4820	± 247
IAEA S-8	%	0,1420	± 0,0020	U	17500	± 247
IAEA S-15	%	0,3630	± 0,0115	Th	14800	± 467
IAEA S-15	µg g ⁻¹	85,0	± 5,0	U	1050	± 62
IAEA S-16	%	1,6800	± 0,0650	Th	68300	± 2640
IAEA S-16	µg g ⁻¹	445,0	± 20,5	U	5490	± 253
IAEA S-14	%	0,0610	± 0,0045	Th	2480	± 183
IAEA S-14	µg g ⁻¹	29,0	± 2,5	U	358	± 31

Fonte: O autor.

Por ter sido utilizada uma geometria diferente do protocolo do laboratório para determinação de curvas de eficiências, uma nova metodologia foi aplicada devido ao diâmetro inferior da placa petri e o aumento da distância entre a fonte e o detector devido ao tempo morto. Foi fabricado e instalado um dispositivo em policloreto de vinila (PVC) em cada detector conforme as Figuras 14 e 15, necessários para determinar a eficiência para cada detector e realizar as medições das amostras de torianita.

Figura 14 - Desenho em corte do dispositivo instalado nos detectores



Fonte: O autor

Figura 15 – Dispositivo instalado nos detectores



Fonte: O autor

Foram utilizados os valores de energias e probabilidade de emissão gama recomendados para quantificação dos radionuclídeos das séries de decaimento de ^{232}Th e ^{238}U para a determinação da eficiência por energias (Tabelas 4 e 5).

Tabela 4 – Radionuclídeos e fotopicos gama recomendados para a quantificação na Série de ^{232}Th

Radionuclídeos	Energia (keV)	Intensidade gama(%)	Observação
^{228}Ac	338,32	11,25	Concordância excelente entre fotopicos
Meia vida = 6,15 hs	911,21	26,60	
Incerteza = 5,24%	968,97	16,17	
^{212}Pb	238,63	43,65	Concordância adequada com os fotopicos ^{228}Ac e ^{212}Bi
Meia vida = 10,64 hs	300,00	33,44	
Incerteza = 4,84%			
^{212}Bi	727,18	6,65	Boa concordância entre as linhas gama
Meia vida = 60,55 min.			
Incerteza = 4,34%			

Fonte: Modificado de Oddone et al. (2008)

Tabela 5 - Radionuclídeos e fotopicos gama recomendados para a quantificação na Série de ^{238}U

Radionuclídeos	Energia (keV)	Intensidade gama(%)	Observação
^{214}Pb	295,21	18,50	Concordância apreciável entre os fotopicos e as medições de ^{214}Bi .
Meia vida = 19,9 min.	351,92	35,80	
Incerteza = 7,28%			
^{214}Bi	609,31	44,79	Fotopicos de alta energia úteis para calibração. Boa concordância entre fotopicos.
Meia vida = 19,9 min.	1120,29	15,36	
Incerteza = 4,60%			

Fonte: Modificado de Oddone et al. (2008)

Para os cálculos de eficiência, foi utilizado o método de estimação não linear por quadrados mínimos com número de iterações igual a 1.000 a partir do modelo proposto por Bacchi et al. (2000), empregando o programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004).

Para a avaliação da qualidade do procedimento analítico, a concentração de atividade de dois materiais de referência listados na Tabela 3 foi medida para a comparação com os respectivos valores de certificados.

3.3.2 Fator de auto-absorção

Para a análise quali-quantitativa por EGAR, foi necessária a determinação do fator de auto-absorção da torianita conforme as seguintes etapas:

- **Primeira etapa:** Determinação dos valores dos elementos químicos principais, identificados nas amostras analisadas por EDXRF (Seção 3.4);
- **Segunda etapa:** Determinação dos valores de coeficiente de atenuação mássica (μ_m) da torianita, utilizando a composição química identificada nas amostras analisadas por EDXRF (Seção 3.3.2.1);
- **Terceira etapa:** Determinação dos valores de coeficiente de atenuação linear (μ) da torianita para a composição dos fatores de auto-absorção (Seção 3.3.2.2)

3.3.2.1 Coeficiente de Atenuação Mássica (μ_m)

Para determinar os coeficientes de atenuação mássica (μ_m) dos principais elementos químicos identificados nas amostras, foi utilizada a Tabela 6 extraída do NISTIR 5632 (1995) (*National Institute of Standards and Technology Ionizing Radiation*), na qual consta os valores de coeficiente de auto-atenuação mássica dos elementos químicos por energia. A metodologia de interpolação linear foi aplicada para se obter os valores de μ_m nas respectivas energias utilizadas nesse estudo.

Tabela 6 - Coeficiente de auto-atenuação mássica (μ_m) de elementos químicos

Energia (keV)	μ_m (cm ² g ⁻¹)						
	Th	U	Pb	Zr	Al	Si	Fe
100,00	1,830E+00	1,945E+00	5,549E-01	9,658E-01	1,704E-01	1,835E-01	3,717E-01
200,00	1,234E+00	1,298E+00	9,985E-01	2,237E-01	1,223E-01	1,275E-01	1,460E-01
300,00	4,939E-01	5,192E-01	4,031E-01	1,318E-01	1,042E-01	1,082E-01	1,099E-01
400,00	2,789E-01	2,922E-01	2,323E-01	1,018E-01	9,276E-02	9,614E-02	9,400E-02
500,00	1,895E-01	1,976E-01	1,614E-01	8,693E-02	8,445E-02	8,748E-02	8,414E-02
600,00	1,435E-01	1,490E-01	1,248E-01	7,756E-02	7,802E-02	8,077E-02	7,704E-02
800,00	9,861E-02	1,016E-01	8,870E-02	6,571E-02	6,841E-02	7,082E-02	6,699E-02
1000,00	7,709E-02	7,896E-02	7,100E-02	5,810E-02	6,146E-02	6,361E-02	5,995E-02
1250,00	6,251E-02	6,370E-02	5,876E-02	5,150E-02	5,496E-02	5,688E-02	5,350E-02

Fonte: Adaptado de NISTIR 5632 (1995)

Os coeficientes de atenuação mássica da torianita nas respectivas energias gama foram determinados utilizando os valores teóricos dos coeficientes de atenuação da mistura, aplicando-se a Equação (6) da Seção 2.7.2 deste trabalho.

3.3.2.2 Coeficiente de auto-atenuação linear (μ)

O coeficiente de auto-atenuação linear (μ) foi calculado conforme a Equação 9, multiplicando-se o coeficiente de atenuação mássica (μ_m) do elemento químico i por sua densidade (ρ) e seu teor obtido pela técnica EDXRF.

$$\mu = \sum w_t (\mu_m)_i \rho_i w_i \quad (9)$$

na qual,

- ρ_i = densidade do elemento químico principal do óxido
- w_t = percentual do óxido na composição química da torianita identificado no EDXRF
- w_i = fração mássica do elemento químico principal (i) no óxido

3.3.2.3 Determinação do fator de auto-absorção (f_a)

O fator de auto-absorção da torianita nas respectivas energias foram determinados de acordo com a Equação 4, em que foi utilizado o coeficiente de atenuação linear para a respectiva energia e a espessura de 6 mm que representa a espessura da placa de petri preenchida com a amostra.

3.3.3 Eficiência total

A eficiência total de cada sistema fonte-detector foi determinada conforme a Equação 7, em que foram considerados os fatores geométricos da amostra; a distância entre a fonte e detector e o fator de auto-absorção. Com os respectivos valores da eficiência total por energia gama, foram ajustadas as curvas semiempíricas de eficiência para os detectores.

3.3.4 Determinação da concentração de atividades das amostras

A concentração de atividade das amostras em Bq kg^{-1} foi calculada pelo programa de computador Genie 2000 (CANBERRA, 2009), sendo utilizada as respectivas curvas de eficiências calculadas para os detectores. A Equação 8 foi empregada para os cálculos, em que na eficiência total foi incluído o fator de auto-absorção.

3.4 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EDXRF

Inicialmente, foram preenchidos 20 tubos de polietileno (porta amostra) com aproximadamente 3 g de torianita, vedados com filme de polipropileno específico para a análise por EDXRF (Figura 16). Foi utilizado o equipamento EDX-720 da Shimadzu para realização das análises químicas, que consiste em um tubo de raios-X de ródio e detector de Si (Li) para a quantificação dos raios-X característicos (Figura 17). Para a verificação da qualidade do procedimento analítico quantitativo, foram também preparados 10 tubos de polipropileno com diferentes materiais de referências produzidos pela IAEA (Tabela 3) e analisados com as amostras da torianita. A quantificação dos elementos químicos contidos na amostra foi obtida pelo método quali-quantitativo. Para determinação dos elementos químicos das amostras, foram utilizadas as voltagens de 15 kV para os com número atômico ($Z < 26$), e 50 kV para os demais elementos químicos. Utilizando-se de padrões internos, foi realizada calibração em resolução e energia conforme descrito em Fernández et al. (2017).

Figura 16 – Porta amostra para ensaio com EDXRF



Fonte: O autor

Figura 17 - Equipamento de EDXRF



Fonte: O autor.

3.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A análise dos resultados envolveu a avaliação da qualidade do procedimento analítico pela análise do Número E_n , as estimativas de representatividade amostral foram avaliadas pela determinação da constante de Ingamells ($K_s^{0,5}$) e o índice z (z score) foi utilizado para verificar a homogeneidade das amostras.

3.5.1 Qualidade do procedimento analítico- Número E_n

A garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir da comparação da média e incerteza dos valores da concentração de atividades obtidas, com os respectivos valores médios e incertezas estabelecidos no certificado do material de referência. O Número E_n , foi empregado para avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2015), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiabilidade.

3.5.2 Análise estatística

A homogeneidade e distribuição dos analitos nas subamostras foram avaliados pelo coeficiente de variação $CV(\%)$ e por análise do índice z (z score) conforme a norma internacional ISO 13528/2005 (MATOS; RODRIGUES, 2013). O índice z foi empregado para estudar a precisão das determinações quali-quantitativas dos analitos. Ferramentas estatísticas foram utilizadas para analisar se os resultados médios de concentrações de atividades obtidas

entre as linhas de energias gama para cada radionuclídeo, poderiam ser consideradas estatisticamente iguais em nível de 95 % de confiança (Índice z).

3.5.3 Representatividade amostral

A representatividade das amostras foi avaliada por meio do cálculo da constante k_s proposta por Ingamells (FRANÇA, 2006). Essa constante de amostragem reflete a representatividade da porção-teste, permitindo estimar as massas mínimas das porções-teste do compartimento para um erro de amostragem (SE) igual a 1%. A raiz quadrada desta constante deve ser numericamente igual ao coeficiente de variação (CV) esperado para resultados obtidos em subamostras de 1 g para um método livre de erros analíticos (FRANÇA, 2006). A constante de amostragem K_s pode ser usualmente estimada para uma série de determinações utilizando subamostras de massa ideal. Se o erro analítico é menor que um terço do erro da subamostragem, e $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_m$ são os resultados de M determinações nas subamostras de peso $w(g)$ (INGAMELLS; SWITZER, 1973; INGAMELLS, 1974). O coeficiente de variação para o mesmo constituinte da amostra em uma futura subamostra pode ser também estimado. Para determinar as constantes de Ingamells ($K_s^{0,5}$), os resultados dos principais constituintes da torianita: Th, U, Pb e Fe foram aplicados para uma massa média de amostra de 3 g (2 lotes de 10 repetições cada), sendo que Fe foi considerado devido ao fato de existir valores na literatura para a comparação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à necessidade de alterações nos procedimentos de amostragem, preparação de amostras para análises quali-quantitativas de torianita, os resultados de levantamento radiométrico se fizeram necessários para dar prosseguimento a pesquisa, não expondo o Indivíduo Ocupacionalmente Exposto (IOE) ou Indivíduo Público a doses que viessem extrapolar os limites estabelecidos pela legislação.

4.1 LEVANTAMENTO RADIOMÉTRICO

O levantamento radiométrico resultou numa maior monitoração das atividades realizadas desde a identificação do material que se encontra armazenado na área de rejeitos do CRCN-NE até a remoção da amostra e preparação para realização das atividades de ensaios nos laboratórios. As doses obtidas por meio de dispositivo portátil IdentifINDER 2 encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de taxa de dose nas etapas de amostragem da torianita apreendida

Local da medição	Medição na	Medição a 1 metro de	Radiação de fundo (<i>Background</i>)
	superfície	distância da superfície	
	(μSv/h)		
Bombona da área de rejeito do CRCN-NE	800,00	16,70	0,14
Amostra recolhida (934,51 g)	63,00	1,60	0,12
Amostragem total após a cominuição (909,98 g)	34,38	0,90	0,12
Subamostra (35 g)	6,20	0,25	0,12

Fonte: O autor.

A Norma CNEN-NN-3.01 (CNEN, 2014) estabelece os limites de doses efetivas anuais para indivíduos ocupacionalmente expostos (20 mSv) e indivíduos públicos (1 mSv). Considerando a manipulação do material na amostragem total, que possui uma massa de 910 g, durante um período de 2.000 horas, a taxa anual da dose efetiva recebida seria 69 mSv, isto é, acima do limite para IOE e do limite para o indivíduo público, razão pela qual os equipamentos de monitoração individual, tais como dosímetros individuais, foram disponibilizados aos

envolvidos nesta pesquisa. Durante a manipulação das amostras e as medições, os indivíduos públicos não tiveram acesso ao laboratório.

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUALI-QUANTITATIVA DA TORIANITA POR EDXRF

Os resultados médios estão apresentados na Tabela 8, assim como os respectivos desvios-padrão (DP), coeficientes de variação (CV%), valores máximos e mínimos e o número de replicatas analisadas (n). Os óxidos predominantes nas amostras analisadas são ThO₂ (55,3%), seguidos por PbO (10,4%), SiO₂ (8,0%) e U₃O₈ (6,3%), caracterizando uma torianita, pois a relação U/Th ficou abaixo de 20%. Ênfase foi dada aos analitos que são radionuclídeos pertencente as séries de decaimento do ²³²Th e ²³⁸U. Os coeficientes de variação de ThO₂ e de U₃O₈ ficaram abaixo de 2,5%, garantindo assim que todas as medições realizadas destes analitos estariam dentro de um intervalo de 95% de confiança (2σ).

Tabela 8 – Estatística descritiva para a composição química das amostras de torianita

Analito	Média (%)	Desvio-padrão (%)	Coefficiente de variação (%)	Valor máximo (%)	Valor mínimo (%)	n
ThO ₂	55,50	0,85	1,53	57,50	54,00	20
PbO	10,40	0,48	4,63	11,00	9,50	20
SiO ₂	8,01	0,52	6,52	9,44	7,05	20
U ₃ O ₈	6,31	0,11	1,69	6,53	6,08	20
Fe ₂ O ₃	4,91	0,34	6,99	5,66	4,40	20
Al ₂ O ₃	4,16	0,61	14,59	4,64	2,66	20
ZrO ₂	3,55	0,54	15,19	4,71	2,77	20

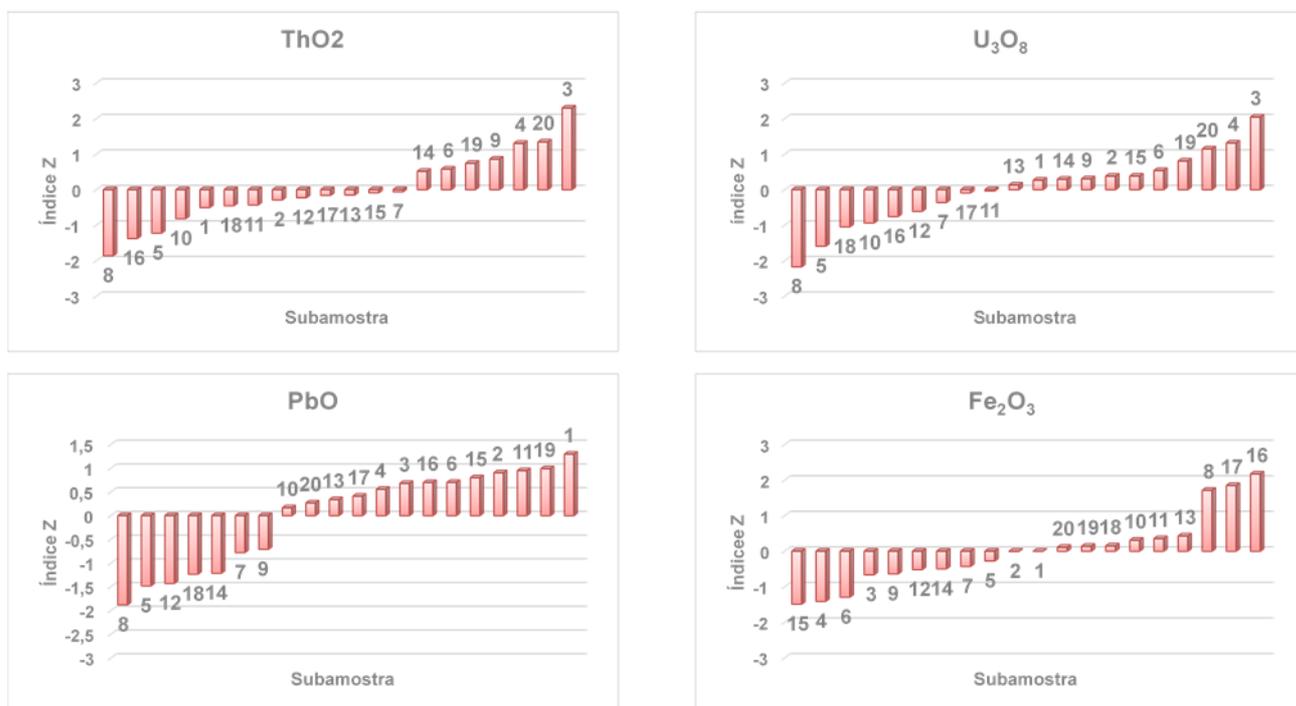
Fonte: O autor

4.2.1 Análise estatística- Índice z

Os valores de índice z foram compilados na Figura 18 para os óxidos de Th (ThO₂), de Pb (PbO), de U (U₃O₈) e de Fe (Fe₂O₃) nas 20 subamostras de torianita analisadas por EDXRF. Os valores estiveram todos dentro do intervalo de -2 a 2, sendo que, para ThO₂, na subamostra 3, U₃O₈ na subamostra 8 e Fe₂O₃ na subamostra 16 apresentaram respectivos índices z de 2,3, -2,2 e 2,2 fora deste intervalo. Valores de índice fora do intervalo de -2 a 2 devem ser investigados, quando se propõe controle de qualidade em nível 95% de confiança para todas as

medições. Nenhum valor dos analitos avaliados ficou fora do intervalo -3 a 3, apontando para a aceitabilidade da técnica para a medição de óxidos na torianita (ISO 13528, 2015).

Figura 18 - Índice z para as subamostras analisadas por EDXRF.



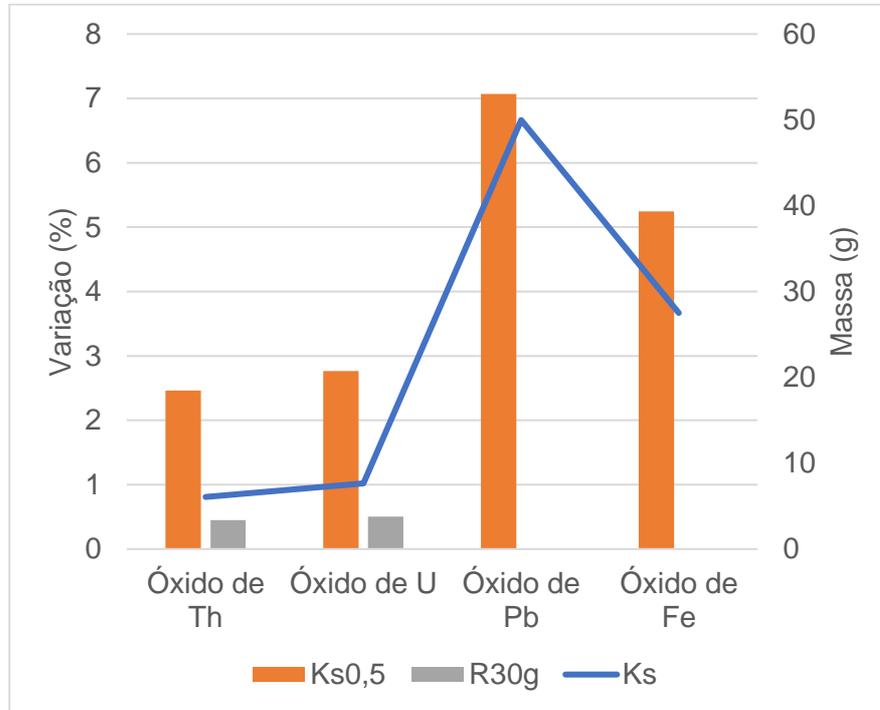
Fonte: O autor

4.2.2 Representatividade amostral

Os resultados encontrados para a constante de Ingamells (K_s), $K_s^{0,5}$ e o coeficiente de variação esperado para a análise de 30 g encontram-se na Figura 19 para os óxidos de ThO₂, U₃O₈, PbO e Fe₂O₃. Os valores de K_s foram 6,07 g, 7,65 g, 49,98 g e 27,49 g, indicando que os erros quanto à heterogeneidade das subamostras foram baixos para as análises de Th e U por EDXRF. De fato, ao analisar 1 g de amostra, os coeficientes de variação esperados ($K_s^{0,5} / \sqrt{1g}$) seriam 2,46%, 2,77%, 7,07% e 5,24%, respectivamente. No caso das análises qualitativas por Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR (Seção 4.3), os respectivos coeficientes de variação esperados seriam 0,45 % e 0,50% para Th e U. Existe uma carência de literatura quanto a $K_s^{0,5}$ dos analitos determinados, porém, em seu trabalho, encontrou-se o valor de 0,07% para a massa de 1 g de Fe (FRANÇA, 2006). A comparação dos coeficientes de variação (CV%) obtidos de 1,84%, 2,13%, 5,60% e 4,18% respectivamente para os óxidos de ThO₂, U₃O₈, PbO e Fe₂O₃, com os valores de $K_s^{0,5}$ para os mesmos óxidos, foi realizada na

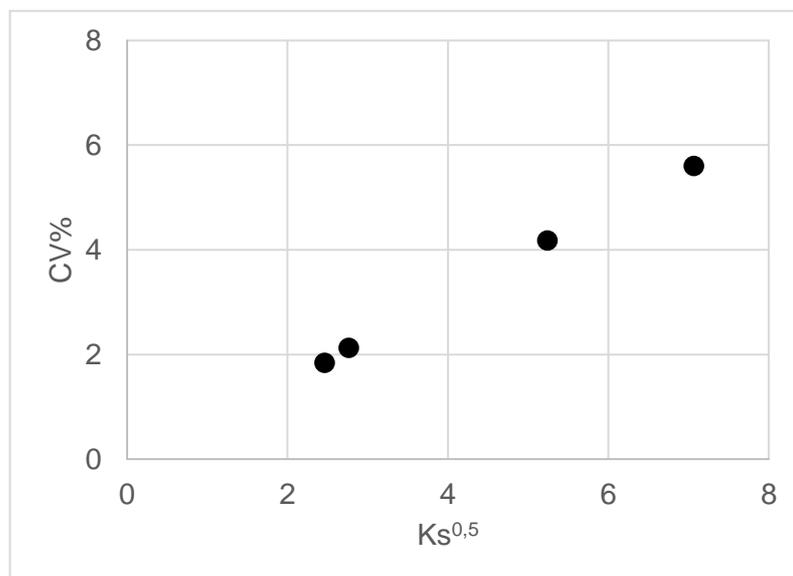
Figura 20, indicando que uma redução de massa da subamostra poderia produzir resultados igualmente satisfatórios para a análise quali-quantitativa por EDXRF.

Figura 19 – Valores de $K_s^{0,5}$ resultante dos cálculos da constante de Ingamells para as subamostras analisadas



Fonte: O autor

Figura 20 – Gráfico de dispersão entre o coeficiente de variação obtido e $K_s^{0,5}$ para a análise de porções de 3 g de torianita por EDXRF



Fonte: O autor

4.2.3 Qualidade do procedimento analítico

Mesmo sendo dispensável para as análises quali-quantitativas por EDXRF, a qualidade do procedimento analítico para a quantificação de Th e U é mostrada na Tabela 9, que foram os principais núclídeos identificados nas amostras da torianita. Os valores obtidos foram compatíveis com aqueles certificados dos materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica. Os valores do Número E_n também estiverem entre -1 e 1, indicando controle da qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança (ISO 13528, 2005).

Tabela 9 – Valores obtidos e certificados para Th e U determinados por EDXRF nos materiais de referência – RM IAEA S-14 e IAEA S-18

RM	Analito	Valor obtido (%)	Valor certificado (%)	Número E_n^*
IAEA S-14	Th	$0,064 \pm 0,002$	$0,061 \pm 0,005$	0,6
IAEA S-18	U	$0,077 \pm 0,003$	$0,077 \pm 0,002$	0,0

*diferença entre os valores obtido e certificado, dividido pela raiz da soma quadrática das respectivas incertezas analíticas (ISO 13528, 2005).

Fonte: O autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUALI-QUANTITATIVA DOS RADIONUCLÍDEOS NATURAIS POR EGAR

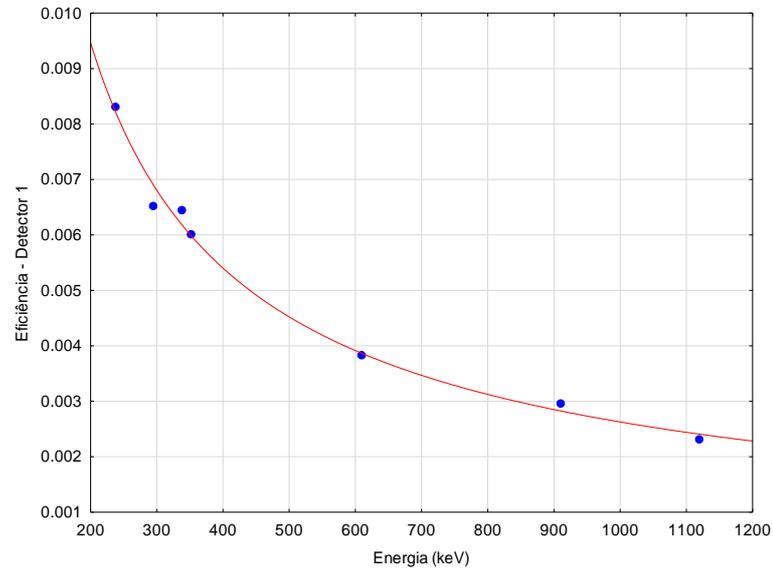
Diante da ausência de material de referência de torianita, a quantificação quali-quantitativa de radionuclídeos naturais por Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR foi implementada no CRCN-NE a partir do estabelecimento de curva de eficiência para a região espectral de interesse e correções devido à auto-absorção.

4.3.1 Eficiência dos detectores

A eficiência para cada energia gama dos radionuclídeos ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{228}Ac , da Série Radioativa de ^{232}Th , e ^{214}Pb e ^{214}Bi , da Série de ^{238}U , foi obtida por meio das medições realizadas em oito porções analíticas dos materiais de referência listadas na Tabela 3. As curvas de eficiência para a quantificação quali-quantitativa dos radionuclídeos estão nas Figura 21, 22 e 23. As curvas de eficiências de cada detector foram ajustadas, conforme o modelo utilizado por Bachi et al. (2000) em seu experimento, utilizando uma equação polinomial logarítmica.

Os seguintes coeficientes de determinação (R^2) foram encontrados 0,9956, 0,9963 e 0,9989 para os detectores 1, 2 e 3, sequencialmente.

Figura 21 - Curvas de eficiência ajustada para o detector 1 (GC4019)

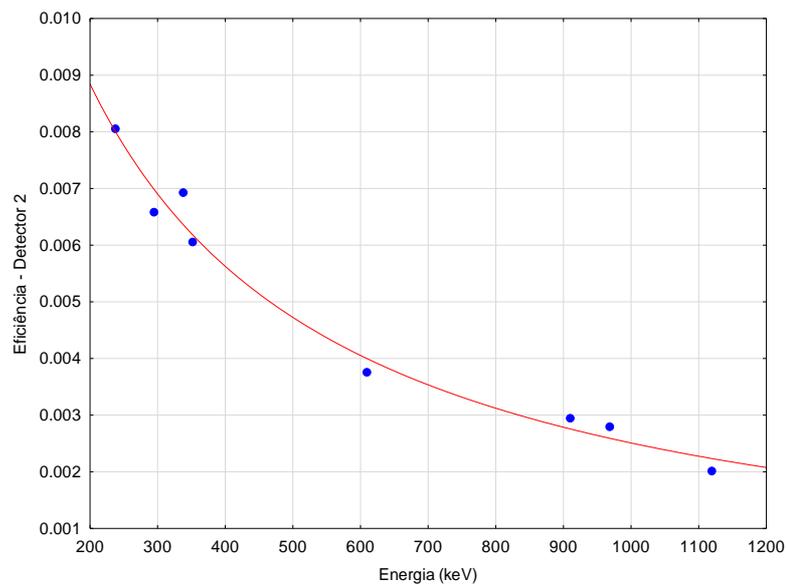


Modelo: $\text{Eficiencia} = \exp(b_0 + b_1 \cdot \log(\text{Energia}/E_0) + b_2 \cdot (\log(\text{Energia}/E_0))^2 + b_3 \cdot (\log(\text{Energia}/E_0))^2)$; **$R = 0,9956$** .

$b_0 = 1,57179127$; $b_1 = -1,01105342$; $E_0 = 0,220254769$; $b_2 = 0,0101710309$; $b_3 = 0,00393695937$

Fonte: O autor

Figura 22 – Curva de eficiência ajustada para o detector 2 (GC3018)



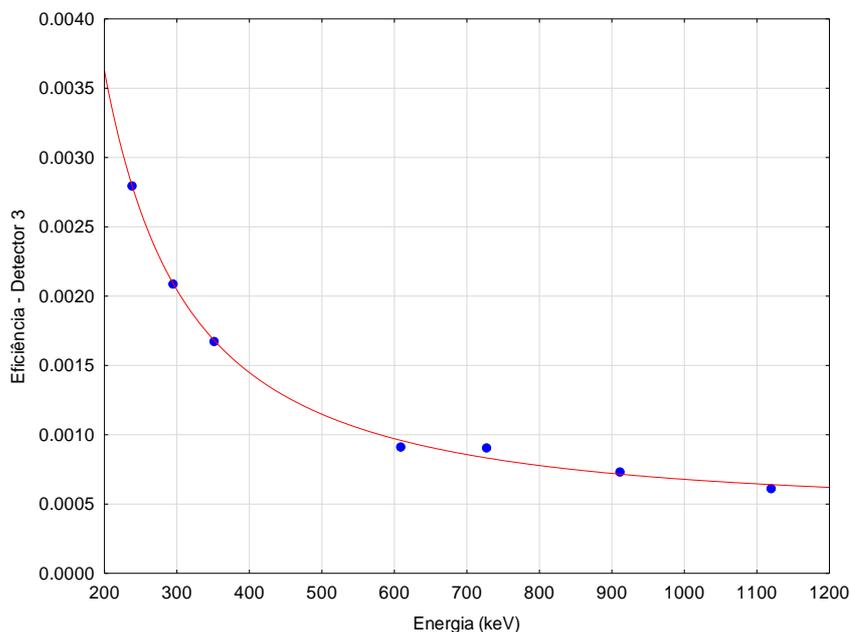
Modelo: $\text{Eficiencia} = \exp(b_0 + b_1 \cdot \log(\text{Energia}/E_0) + b_2 \cdot (\log(\text{Energia}/E_0))^2 + b_3 \cdot (\log(\text{Energia}/E_0))^2)$;

$R = 0,9963$. $b_0 = -1,24576199$; $b_1 = -0,274884708$; $E_0 = 0,217962595$; $b_2 = -0,0236538918$;

$b_3 = -0,0102930504$

Fonte: O autor

Figura 23 - Curva de eficiência ajustada para o detector 3 (GC1019)



Modelo: $\text{Eficiencia} = \exp(b_0 + b_1 \cdot \log(\text{Energia}/E_0) + b_2 \cdot (\log(\text{Energia}/E_0))^2 + b_3 \cdot (\log(\text{Energia}/E_0))^3)$;
R = 0,9989. $b_0 = 14,8927732$; $b_1 = -5,25240028$; $E_0 = 0,474683707$; $b_2 = 0,148723282$; $b_3 = 0,158738806$

Fonte: O autor

Os coeficientes estiveram bem próximos a 1, confirmando que o modelo explica em quase toda totalidade a variabilidade dos dados de resposta em torno do valor teórico do modelo utilizado por Bacchi et al. (2000).

4.3.2 Qualidade do procedimento analítico

Os resultados da concentração de atividade para os materiais de referência foram obtidos a partir da média dos valores obtidos, na respectiva energia do radionuclídeo e série de decaimento pertencente. A concentração de atividade em Bq kg^{-1} para os materiais de referência estão listados na Tabela 10 para o detector 1. Os materiais de referência que contém ^{238}U (IAEA RGU-1/ S-19/ S-17/ S-18/ S-13/ S-8) apresentaram CV(%) com variações de 2,2% a 3,4%. Os materiais de referência que contém ^{232}Th (IAEA RGTh-1 e IAEA S-15) apresentaram CV (%) de 15,7 e 5,1 respectivamente. O maior valor encontrado para o erro médio percentual em relação ao valor da média do certificado foi -17,4%, enquanto o menor foi 5,6%.

Os resultados da concentração de atividades (Bq kg^{-1}) para os materiais de referência listados na Tabela 11, nas respectivas energias e eficiências aplicadas no detector 2, indicaram que os materiais de referência de ^{238}U (IAEA RGU-1/ S-19/ S-17/ S-18/ S-13/ S-8)

apresentaram CV(%) com variações de 5,1% a 7,1%. Por outro lado, os materiais de referência de ^{232}Th (IAEA RGTh-1 e IAEA S-15) apresentaram CV (%) de 9,9 e 4,4, respectivamente. O maior valor encontrado para o erro médio percentual em relação ao valor da média do certificado foi 24,5%, enquanto o menor foi -0,8 %.

Tabela 10 - Concentração das Atividades dos materiais de referências no detector 1

Material de referência	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA
	RGU-1	RGTh-1	S-19	S-17	S-18	S-13	S-8	S-15
	Valores obtidos em Bq kg ⁻¹							
Radionuclídeo	U-238	Th-232	U-238	U-238	U-238	U-238	U-238	Th-232
Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	5,64E+03	2,69E+03	3,07E+04	4,92E+03	1,08E+04	4,45E+03	1,57E+04	1,56E+04
DP (Bq kg ⁻¹)	1,93E+02	4,22E+02	6,69E+02	1,70E+02	3,16E+02	1,50E+02	4,50E+02	7,96E+02
CV (%)	3,4	15,7	2,2	3,5	2,9	3,4	2,9	5,1
Valor certificado (Bq kg ⁻¹)	4,94E+03	3,25E+03	3,56E+04	4,57E+03	9,51E+03	4,82E+03	1,75E+04	1,48E+04
Erro (%)	14,1	-17,4	-13,6	7,6	13,8	-7,7	-10,4	5,6

DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Fonte: O autor.

Tabela 11 - Concentração das Atividades dos materiais de referências no detector 2

Material de referência	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA
	RGU-1	RGTh-1	S-19	S-17	S-18	S-13	S-8	S-15
	Valores obtidos em Bq kg ⁻¹							
Radionuclídeo	U-238	Th-232	U-238	U-238	U-238	U-238	U-238	Th-232
Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	6,15E+03	3,97E+03	3,07E+04	5,32E+03	1,09E+04	4,78E+03	1,54E+04	1,77E+04
DP (Bq kg ⁻¹)	3,92E+02	3,94E+02	1,97E+03	2,71E+02	7,47E+02	2,66E+02	1,09E+03	7,87E+02
CV (%)	6,4	9,9	6,4	5,1	6,9	5,6	7,1	4,4
Valor certificado (Bq kg ⁻¹)	4,94E+03	3,25E+03	3,56E+04	4,57E+03	9,51E+03	4,82E+03	1,75E+04	1,48E+04
Erro (%)	24,5	22,0	-13,7	16,5	14,3	-0,8	-12,4	20,1

DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Fonte: O autor.

Os resultados da concentração de atividades (Bq kg⁻¹) para os materiais de referência listados na Tabela 12, considerando as respectivas energias e eficiências aplicadas ao detector 3. Os materiais de referência de ^{238}U (IAEA RGU-1/ S-19/ S-17/ S-18/ S-13/ S-8) apresentaram CV(%) com valores de 0,3 % a 8,5 %. Por outro lado, os materiais de referência de ^{232}Th (IAEA RGTh-1 e IAEA S-15) apresentaram CV (%) de 19,9 e 4,0 respectivamente. O maior valor encontrado para o erro médio percentual em relação ao valor da média do certificado foi -15%, enquanto o menor foi -0,6 %.

Tabela 12 - Concentração de atividade dos materiais de referências no detector 3

Material de referência	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA	IAEA
	RGU-1	RGTh-1	S-19	S-17	S-18	S-13	S-8	S-15
	Valores obtidos em Bq kg ⁻¹							
Radionuclídeo	U-238	Th-232	U-238	U-238	U-238	U-238	U-238	Th-232
Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	5,41E+03	3,73E+03	3,02E+04	4,87E+03	1,04E+04	4,50E+03	1,50E+04	1,47E+04
DP (Bq kg ⁻¹)	3,18E+02	7,41E+02	2,51E+03	1,69E+01	8,72E+02	3,63E+02	1,27E+03	5,94E+02
CV (%)	5,9	19,9	8,3	0,3	8,4	8,1	8,5	4,0
Valor certificado (Bq kg ⁻¹)	4,94E+03	3,25E+03	3,56E+04	4,57E+03	9,51E+03	4,82E+03	1,75E+04	1,48E+04
Erro (%)	9,6	-3,1	-15,0	6,5	9,5	-6,4	-14,3	-0,6

DP = desvio padrão; CV = coeficiente de variação

Fonte: O autor.

Não foram detectadas incongruências para os resultados das linhas gama dos materiais de referência após a correção de eficiência, indicando a não necessidade de correção para a auto absorção como ocorreu para as amostras.

4.3.3 Cálculo do fator de auto absorção para a torianita

Os resultados dos coeficientes de atenuação mássica (μ_m) interpolados linearmente para as energias gama correspondentes aos radionuclídeos determinados estão apresentados na Tabela 13. Os valores foram compilados do NISTIR 5632 (National Institute of Standards and Technology Ionizing Radiation), no qual constam os valores por elementos químicos em determinada energia (HUBBEL; SELTZER, 1995).

Tabela 13 - Valores interpolados linearmente da atenuação mássica (μ_m) dos elementos químicos

Energia (keV)	Th	U	Pb	Zr	Al	Si	Fe
	cm ² g ⁻¹						
238,63	9,528E-01	1,002E+00	7,722E-01	1,888E-01	1,154E-01	1,202E-01	1,323E-01
295,21	5,309E-01	5,581E-01	4,329E-01	1,364E-01	1,051E-01	1,092E-01	1,117E-01
351,92	3,843E-01	4,034E-01	3,160E-01	1,165E-01	9,837E-02	1,020E-01	1,018E-01
609,31	1,415E-01	1,469E-01	1,232E-01	7,703E-02	7,759E-02	8,032E-02	7,659E-02
727,18	1,130E-01	1,168E-01	1,003E-01	6,950E-02	7,149E-02	7,400E-02	7,021E-02
911,21	8,667E-02	8,903E-02	7,888E-02	6,149E-02	6,455E-02	6,682E-02	6,308E-02
968,97	8,053E-02	8,258E-02	7,383E-02	5,932E-02	6,257E-02	6,476E-02	6,108E-02

Fonte: O autor

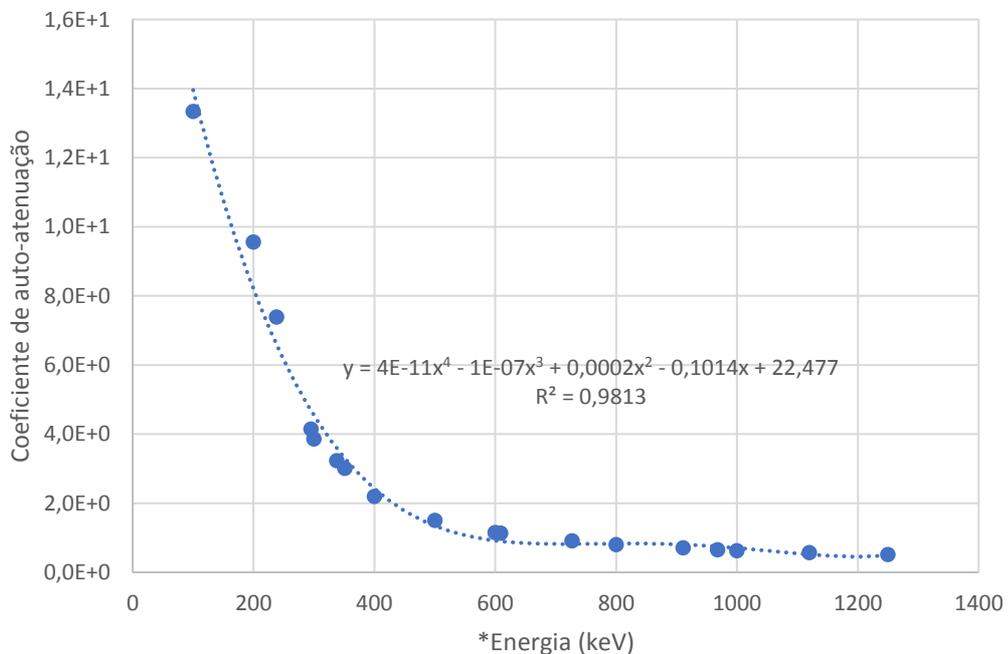
Os resultados dos coeficientes de atenuação linear da torianita para cada energia gama calculados conforme a Equação 9 da Seção 3.3.2.2 estão representados na Tabela 14. Após os cálculos, foram ajustados ao modelo polinomial (grau 4) de acordo com o gráfico da Figura 24.

Tabela 14 - Coeficiente de atenuação linear da torianita por energias

Energia (keV)	(μ) (cm^{-1})	(μ) corrigido (cm^{-1})
238,63	7,40E+00	5,25E+00
295,21	4,15E+00	3,82E+00
351,92	3,01E+00	2,95E+00
609,31	1,14E+00	1,31E+00
727,18	9,16E-01	1,01E+00
911,21	7,10E-01	7,21E-01
968,97	6,61E-01	6,59E-01

Fonte: O autor

Figura 24 - Curva do coeficiente de atenuação (μ) da torianita em função da energia gama do radionuclídeo



* Valores de energias de acordo com a Tabela 6 da Seção 3.3.2.1 e valores interpolados para corresponder às respectivas energias dos radionuclídeos

Fonte: O autor

Finalmente, os resultados do fator de auto-absorção da torianita em função das energias estão representados na Tabela 15, sendo calculados pela Equação 4 da Seção 2.8.2.1 deste trabalho. O modelo pôde ser considerado ineficiente para as energias abaixo de 300 keV, provavelmente devido à complexidade do fenômeno para energias gama nessa ordem de grandeza mesmo utilizando ajuste polinomial de grau 4.

Tabela 15 - Fator de auto-absorção em função da energia gama.

Nuclídeo	Energia (keV)	μ (cm^{-1})	μx ($x = 0,6 \text{ cm}$)	fa
Pb-212	238,63	5,25E+00	3,15E+00	3,04E-01
Pb-214	295,21	3,82E+00	2,29E+00	3,92E-01
Pb-214	351,92	2,95E+00	1,77E+00	4,68E-01
Bi-214	609,31	1,31E+00	7,85E-01	6,93E-01
Bi-212	727,18	1,01E+00	6,04E-01	7,51E-01
Ac-228	911,21	7,21E-01	4,33E-01	8,12E-01
Ac-228	968,97	6,59E-01	3,95E-01	8,26E-01

Fonte: O autor.

4.3.4 Eficiência total (ϵ_T)

Os resultados da eficiência total (ϵ_T) determinados conforme a Equação 7 da Seção 2.7.3 deste trabalho estão representadas na Tabela 16 para os detectores 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores de eficiência global foram empregados para a estimativa das concentrações de atividade dos radionuclídeos Bi-212, Pb-212, Bi-214, Pb-214 e Ac-228 nas subamostras de torianita.

4.3.5 Concentrações de atividade das subamostras

Os resultados médios dos radionuclídeos da Série de ^{232}Th obtidos por detector a partir da estimativa de eficiência total das subamostras de torianita por energias gama dos seus radionuclídeos estão reunidos na Tabela 17. Foram encontrados valores médios de concentração de atividades de 3,74 e 3,63 MBq kg^{-1} , respectivamente para as energias 238 keV de ^{212}Pb e 727 keV de ^{212}Bi . Os valores médios de concentração de atividades nas linhas de energias 911 keV e 968 keV de ^{228}Ra , estiveram também próximos entre si (3,09 e 3,06 MBq kg^{-1}), características de subamostragens que estão em equilíbrio secular. Os valores

de coeficiente de variação de 6% e 3% apontaram para maior confiabilidade dos resultados médios de ^{228}Ra nas linhas 911 e 968 keV ($CV = 3\%$), com a média de concentração de atividades de $3,08 \text{ MBq kg}^{-1}$.

Tabela 16- Eficiência total e fator de auto-absorção para os detectores 1, 2 e 3

Energia (keV)	Eficiência	Fator auto-absorção	Eficiência total (%)
Detector 1			
238,63	8,19E-03	3,04E-01	2,49E-03
295,21	6,90E-03	3,92E-01	2,70E-03
351,92	5,99E-03	4,68E-01	2,80E-03
609,31	3,87E-03	6,93E-01	2,68E-03
727,18	3,37E-03	7,51E-01	2,53E-03
911,21	2,82E-03	8,12E-01	2,29E-03
968,97	2,69E-03	8,26E-01	2,22E-03
Detector 2			
238,63	7,97E-03	3,04E-01	2,42E-03
295,21	6,79E-03	3,92E-01	2,66E-03
351,92	5,93E-03	4,68E-01	2,77E-03
609,31	3,83E-03	6,93E-01	2,66E-03
727,18	3,31E-03	7,51E-01	2,49E-03
911,21	2,75E-03	8,12E-01	2,23E-03
968,97	2,61E-03	8,26E-01	2,15E-03
Detector 3			
238,63	2,79E-03	3,04E-01	8,48E-04
295,21	2,09E-03	3,92E-01	8,18E-04
351,92	1,68E-03	4,68E-01	7,85E-04
609,31	9,59E-04	6,93E-01	6,64E-04
727,18	8,33E-04	7,51E-01	6,25E-04
911,21	7,15E-04	8,12E-01	5,81E-04
968,97	6,90E-04	8,26E-01	5,70E-04

Fonte: O autor

Tabela 17 – Concentrações de atividade (Bq kg⁻¹) por energia gama e valores médios para os radionuclídeos da Série de ²³²Th com a correção a partir do fator de auto-absorção

Radionuclídeo	Energia (keV)	Detector 1 (Bq kg ⁻¹)	Detector 2 (Bq kg ⁻¹)	Detector 3 (Bq kg ⁻¹)	Média (Bq.kg ⁻¹)	DP (Bq.kg ⁻¹)	CV (%)
Pb-212	238,63	3,49E+06	4,20E+06	3,54E+06	3,74E+06	3,27E+05	9
Bi-212	727,18	3,47E+06	3,68E+06	3,75E+06	3,63E+06	1,20E+05	3
Ac-228	911,21	3,04E+06	3,20E+06	3,04E+06	3,09E+06	7,29E+04	2
Ac-228	968,97	3,03E+06	3,18E+06	2,96E+06	3,06E+06	9,26E+04	3
Th-232	Média	3,26E+06	3,57E+06	3,32E+06	3,38E+06	1,63E+05	5
	CV%	8	14	11	-	-	-
Th-228 ⁽¹⁾	Média	3,48E+06	3,94E+06	3,64E+06	3,69E+06	2,36E+05	6
	CV%	0,5	9,4	4,1	-	-	-
Ra-228 ⁽²⁾	Média	3,04E+06	3,19E+06	3,00E+06	3,08E+06	1,00E+05	3
	CV%	0,2	0,3	1,7	-	-	-

(1) Média nas linhas de energias 238 keV (Pb-212) e 727 keV (Bi-212)

(2) Média nas linhas de energias 911 keV e 968 keV do Ac-228

Fonte: O autor.

Similarmente, as concentrações de atividade dos radionuclídeos da Série de ²³⁸U estão compiladas na Tabela 18. Para os radionuclídeos da série de ²³⁸U, foram encontrados valores médios de concentração de atividade bem próximos para as linhas gama 295 keV (1,35 MBq) e 351 keV (1,39 MBq) de ²¹⁴Pb e a linha gama 609 keV (1,19 MBq) de ²¹⁴Bi, caracterizando assim um equilíbrio secular entre as linhas gamas. Os valores de coeficiente de variação de 8% entre os detectores e do valor máximo de 11% entre as energias, quando removida a linha de energia 609 keV, apontaram para uma maior confiabilidade dos resultados médios (CV_{máx.} = 5%) entre as linhas de energias e com um valor médio de concentração de atividades de 1,37 MBq.

Por outro lado, os resultados médios da concentração de atividade em Bq kg⁻¹ das subamostras de torianita sem o fator de auto-absorção estão reunidos na Tabela 19. Para os radionuclídeos da Série de ²³²Th, os valores médios de concentração de atividades de ²¹²Pb (238 keV) e ²¹²Bi (727 keV) foram, respectivamente, 1,14 MBq kg⁻¹ e 2,73 MBq kg⁻¹. Para ²²⁸Ac com energias 911 e 968 keV, foram, respectivamente, 2,51 MBq kg⁻¹ e 2,53 MBq kg⁻¹, indicando claramente a interferência do fator de auto-absorção entre as linhas de energias, quando comparado como os valores da Tabela 17 e 18, principalmente nas regiões de baixa energia. Para os radionuclídeos da Série de ²³⁸U, os valores médios de concentração de atividade variaram de 0,52 e 0,65 MBq kg⁻¹ para ²¹⁴Pb (295 keV e 351 keV) e 0,83 MBq kg⁻¹

para o radionuclídeo ^{214}Bi (609 keV). Sendo assim, a interferência do fator de auto-absorção entre as linhas de energias, quando analisadas subamostras de NORM contendo grande concentração de óxidos de elevado número atômico (Z), não deve ser desprezada.

Tabela 18 – Concentrações de atividade (Bq kg^{-1}) por energia gama e valores médios para os radionuclídeos da Série de ^{238}U com a correção a partir do fator de auto-absorção

Radionuclídeo	Energia (keV)	Detector 1 (Bq kg^{-1})	Detector 2 (Bq kg^{-1})	Detector 3 (Bq kg^{-1})	Média (Bq.kg^{-1})	DP (Bq.kg^{-1})	CV (%)
Pb-214	295,21	1,18E+06	1,48E+06	1,38E+06	1,35E+06	1,22E+05	9
Pb-214	351,92	1,27E+06	1,45E+06	1,44E+06	1,39E+06	8,24E+04	6
Bi-214	609,31	1,12E+06	1,20E+06	1,26E+06	1,19E+06	5,64E+04	5
U-238	Média	1,19E+06	1,37E+06	1,36E+06	1,31E+06	1,02E+05	8
	CV%	6	11	7	-	-	-
Ra-226 ⁽¹⁾	Média	1,23E+06	1,46E+06	1,41E+06	1,37E+06	1,24E+05	9
	CV%	5	1	3	-	-	-

(1) Média sem a linha de energia de 609 keV

Fonte: O autor.

Em estudo de recuperação de urânio e tório em minério de torianita, foi encontrado frações de massas de 76,1% e 7,0% para ThO_2 e U_3O_8 , respectivamente, utilizando a técnica de Espectrometria Óptica com Plasma Acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrofotometria de arsenazo III (GAYOTE et al, 2011). Quando convertidas para concentração de atividades, estas frações de massas assumem os valores de $2,71 \text{ MBq kg}^{-1}$ e $0,73 \text{ MBq kg}^{-1}$ respectivamente para ThO_2 e U_3O_8 .

Tabela 19 – Concentração de atividades sem a correção pelo fator de auto-absorção

Radionuclídeo	Energia (keV)	detector 1 (Bq.kg ⁻¹)	detector 2 (Bq.kg ⁻¹)	detector 3 (Bq.kg ⁻¹)	MÉDIA (Bq.kg ⁻¹)	DP (Bq.kg ⁻¹)	CV (%)
Pb-212	238,63	1,06E+06	1,28E+06	1,07E+06	1,14E+06	1,22E+05	11
Pb-214	295,21	4,64E+05	5,79E+05	5,43E+05	5,28E+05	5,87E+04	11
Pb-214	351,92	5,95E+05	6,79E+05	6,74E+05	6,49E+05	4,73E+04	7
Bi-214	609,31	7,75E+05	8,29E+05	8,70E+05	8,25E+05	4,78E+04	6
Bi-212	727,18	2,60E+06	2,76E+06	2,81E+06	2,73E+06	1,10E+05	4
Ac-228	911,21	2,47E+06	2,59E+06	2,47E+06	2,51E+06	7,25E+04	3
Ac-228	968,97	2,51E+06	2,63E+06	2,44E+06	2,53E+06	9,36E+04	4
Th-232	Média	2,16E+06	2,32E+06	2,20E+06	2,23E+06	8,12E+04	4
	CV%	33	28	32	-	-	-
U-238	Média	6,11E+05	6,96E+05	6,96E+05	6,67E+05	4,87E+04	7
	CV%	26	18	24			

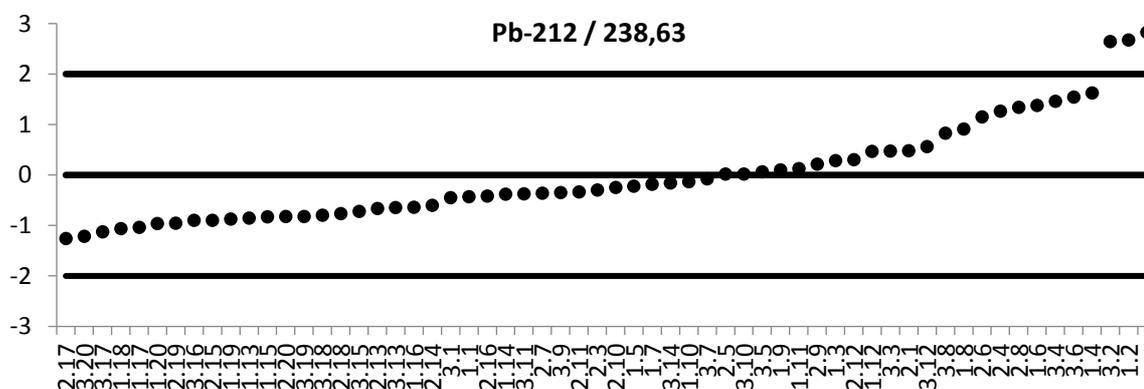
Linhas hachuradas são referentes a radionuclídeos da Série de Th-232

Fonte: O autor.

4.3.6 Análise Estatística - Índice Z

Os valores de índice Z para as 20 subamostras analisadas no EGAR nos três detectores para os radionuclídeos da série de ²³²Th, estão compilados nas Figura 25, 26, 27 e 28. A maioria dos valores estiveram dentro do intervalo de -2 a 2 que garantem um grau de confiança de 95%, com exceção para a subamostra de número 2, que ficou fora do intervalo para todos os radionuclídeos da série.

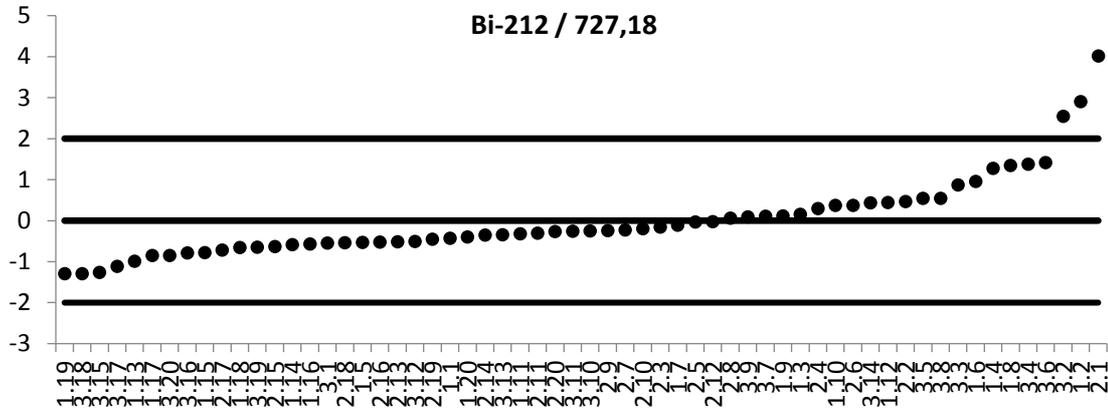
Figura 25 - Índice Z – radionuclídeo ²¹²Pb.



No eixo horizontal do gráfico, o primeiro número refere-se ao detector e o segundo à subamostra (Ex:1.2).

Fonte: O autor

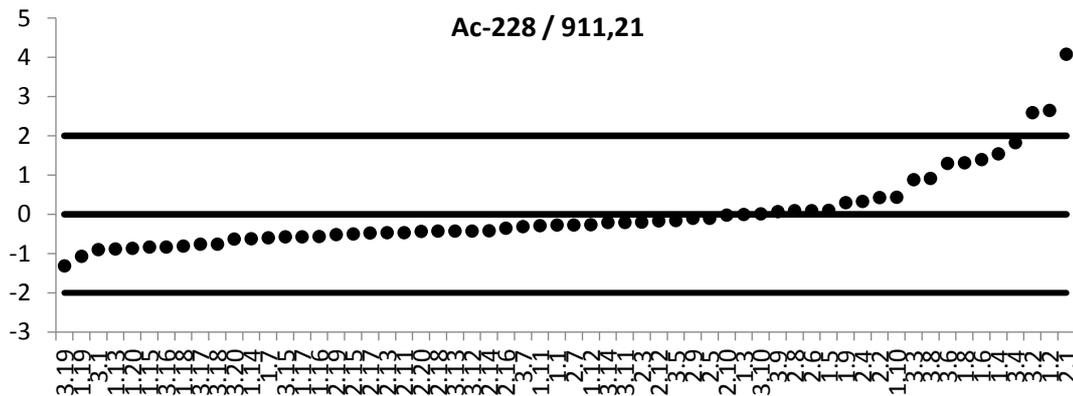
Figura 26 - Índice Z - radionuclídeo ^{212}Bi



No eixo horizontal do gráfico, o primeiro número refere-se ao detector e o segundo à subamostra (Ex:1.2).

Fonte: O autor

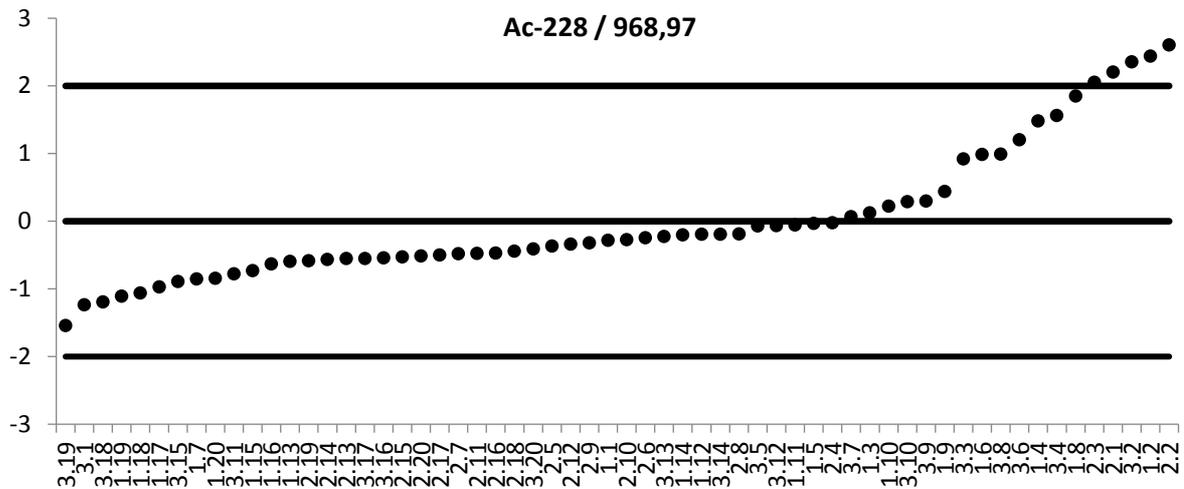
Figura 27- Índice Z - radionuclídeo ^{228}Ac



No eixo horizontal do gráfico, o primeiro número refere-se ao detector e o segundo à subamostra (Ex:1.2).

Fonte: O autor.

Figura 28 - Índice Z - radionuclídeo ^{228}Ac

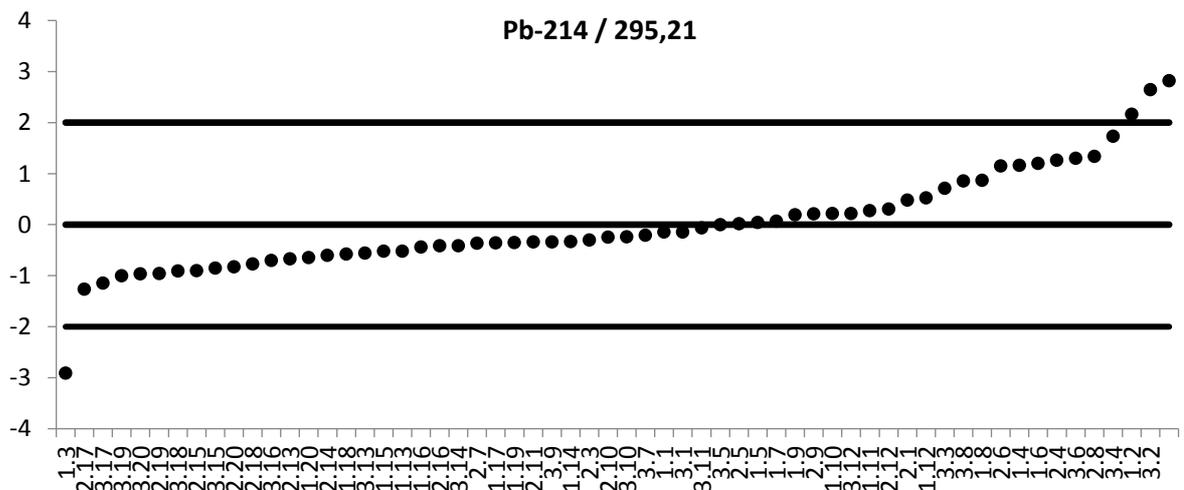


No eixo horizontal do gráfico, o primeiro número refere-se ao detector e o segundo à subamostra (Ex:1.2).

Fonte: O autor

Os valores de índice Z para as 20 subamostras analisadas no EGAR nos três detectores para os radionuclídeos da série do ^{238}U , estão compilados nas Figuras 29, 30 e 31. A maioria dos valores estiveram dentro do intervalo de -2 a 2, o que garantiu controle de qualidade em nível de 95% de confiança. A exceção ocorreu para a subamostra de número 2, que ficou fora para todos os radionuclídeos da série e a subamostra 3 que teve um valor para ^{214}Pb acima do intervalo -2 a 2 no detector 1, porém dentro do intervalo -3 a 3.

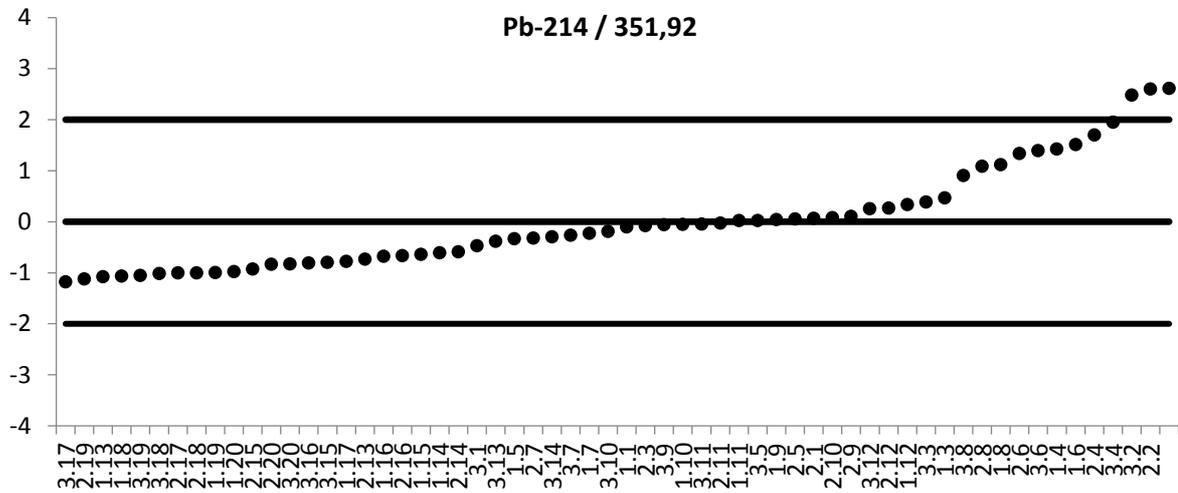
Figura 29 - Índice Z - radionuclídeo ^{214}Pb



No eixo horizontal do gráfico, o primeiro número refere-se ao detector e o segundo à subamostra (Ex:1.2).

Fonte: O autor.

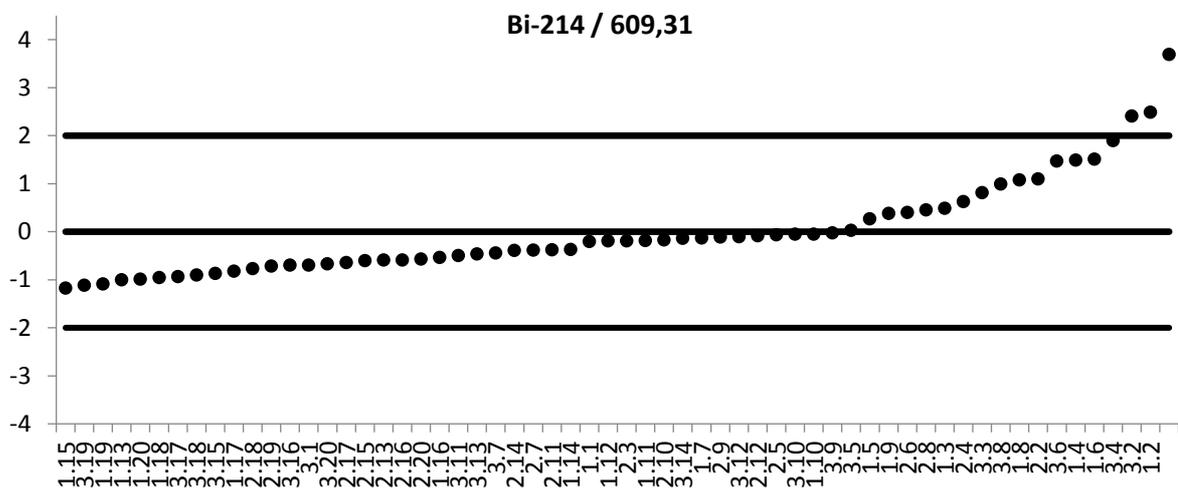
Figura 30 - Índice Z - radionuclídeo ^{214}Pb



No eixo horizontal do gráfico, o primeiro número refere-se ao detector e o segundo à subamostra (Ex:1.2).

Fonte: O autor.

Figura 31- Índice Z - radionuclídeo ^{214}Bi



No eixo horizontal do gráfico, o primeiro número refere-se ao detector e o segundo à subamostra (Ex:1.2).

Fonte: O autor.

Analisando os resultados obtidos dos índices z, pôde-se afirmar que os detectores puderam gerar dados confiáveis para a caracterização quali-quantitativa da torianita apreendida, somente após as correções de eficiência e auto-absorção.

5 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos para a caracterização quali-quantitativa química e radiométrica da torianita apreendida na Região Norte do Brasil e armazenada no CRCN-NE, pôde-se concluir que:

- A torianita trata-se de um mineral com concentrações médias de ThO_2 e U_3O_8 detectadas por meio do EDXRF, na ordem de 55,5 % e 6,31% respectivamente, caracterizando assim como mineral torianita cujo a razão $\text{U}:\text{Th} < 1:5$, corroborando a teoria de Kapustin (1966).
- Os valores de concentração de atividades encontradas por meio das medições realizadas com a Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR para radionuclídeos das Séries de ^{232}Th e ^{238}U , superiores aos normalmente encontrados em matrizes geológicas, foram condizentes com as medidas preventivas adotadas para a proteção radiológica do IOE e de indivíduos públicos.
- As concentrações de atividades levando em consideração o fator de auto-absorção na eficiência, parecem ser mais realísticas, pois, quando analisado o valor médio das concentrações de atividades nas linhas de energias das duas séries de decaimentos, observou-se uma proximidade dos valores, características de um equilíbrio secular.
- Os valores de fração de massa de Th e U quantificados por EDXRF, quando transformados em Bq kg^{-1} , foram diferentes daqueles estimados por EGAR após a correção de auto-atenuação, mostrando a relevância da combinação de técnicas para caracterização de NORMs com alta densidade.
- A identificação dos elementos químicos componentes das amostras por meio de EDXRF, possibilitaram determinar a atenuação mássica das amostras, permitindo realizar as devidas correções no EGAR, demonstrando mais uma vez a relevância da combinação de técnicas.

6 PERSPECTIVAS

- ❖ Pesquisas envolvendo isótopos gasosos como ^{222}Rn (radônio) e ^{220}Rn (torônio) presente nas amostras da torianita poderiam ser realizadas para avaliar e quantificar o comportamento destes gases em ambientes fechados (*indoor*) ou em ambientes abertos (*outdoor*), uma vez que estes materiais são extraídos da natureza no seu estado natural (NORM) praticamente sem nenhum controle e prevenções;
- ❖ Identificar a composição química da torianita por meio de uma técnica mais precisa, como a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-MS por exemplo, pois a composição química foi determinante para o cálculo do coeficiente de atenuação mássica utilizado neste trabalho;
- ❖ Realizar estudos experimentais da variação da altura entre a fonte e o detector durante as medições por EGAR para caracterizar o efeito da auto-atenuação em amostras com altas densidade e concentração de atividade;
- ❖ Realizar estudos experimentais para avaliar a variação de espessura das amostras da torianita a serem analisadas por EGAR e seu impacto nas medições devido à atenuação e à auto-absorção.

REFERÊNCIAS

- ANTONIASSI, J.V. **Caracterização tecnológica de recursos minerais de terras raras em complexos alcalinos e alcalinos-carbonatíticos do Brasil**. Tese de doutorado, Escola Politécnica, USP, São Paulo 2017, 207p.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J. A semiempirical approach for determination of HPGe detector photopeak efficiency aiming at INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 245, p. 209-215, 2000.
- BIRD, C. **Química ambiental**. 2ªed. Bookman, Porto Alegre-RS, 2002, 30p.
- BONOTTO, D, M; SILVEIRA, E. G. **Geoquímica do Urânio Aplicada a Águas Minerais**. Editora UNESP, São Paulo. 2006.
- BOURDON, G. M.; HENDERSON, C. C.; LUDSTROM S.P.; TURNER. P. Reviews in mineralogy & geochemistry. **Uranium- Series Geochemistry**, v.52, p. 90, 2004.
- CANBERRA. **Genie 2000 2.3**. Customization tools manual. Meriden, Canberra, 2009. 587p.
- CARVALHO, M.R. **Metodologia para determinação da eficiência de um monitor de gases emissores de partículas β** . Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nuclear, IPEN/USP, São Paulo, 1995, 127p.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN), **Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica**. NN-3.01:2014.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN), **Licenciamento de instalações radiativas**. NN-6.02:2017.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN), **Gerência de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação**. NN-8.01:2014.
- DIMOVA, N.; KINOVA, L.; VELEVA, B.; SLAVCHEV, B. Radiochemical procedures for determination of naturally occurred uranium isotopes in environmental samples. **Geology and Geophysics**, v.46, p. 241-246, 2003.

DOUGLAS, R. **O perigo que a torianita pode trazer para você?** Disponível em: <<http://assessoriaondaverde.blogspot.com/2009/10/o-perigo-que-torianita-pode-trazer-para.html>> (2009) Acesso: 17/06/2020

DUNSTAN, W.R.; BLAKE, G.S. Thorianite, a new mineral from Ceylon. **Proceedings of the Royal Society of London**, v.76(510), p.253-265, 1905.

EISENBUD, M.; GESELL, T. **Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources**. New York, Academic Press 3rd ed., 1997, 656p.

FARIAS, E.E.G. **Determinação de ^{238}U e ^{232}Th em amostras ambientais por espectrometrias alfa e gama**. 2011.86p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares). Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

FAURE, G. **Principles of isotope geology**. New York, John Wiley and Sons Inc., 1986. 608p.

FERNÁNDEZ, Z. H.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; ALVAREZ, J. R. E.; DA SILVA, E. B.; FRANÇA, E. J.; MENEZES, R. S. C.; FARIAS, E. E. G.; NASCIMENTO SANTOS, J. M. EDXRF as an alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.189, p. 447-455, 2017.

FERREIRA, M. D. C. **Estudo da eficiência de um detector HPGe por métodos semi-empíricos e experimental**. 2012. 78p. Tese (Doutorado). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CDTN/CNEN, Belo Horizonte, 2012.

FRANÇA, E. J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. 2006. 376p. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

GAIOTTE, J.V.M.; VILLEGAS, R.A.S.; FUKUMA, H.T. Uranium and thorium recovery in thorianite ore – Preliminary results. In: **International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2011**. Belo Horizonte, 2011.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre, Bookman 6^a ed., 2009.

HUBBELL, J.H.; SELTZER, S.M. **Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 KeV to 20 MeV for elements Z=1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest**. Gaithersburg, USA, 120p., 1995.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY-IAEA. **Guideline for radioelement mapping using gamma ray spectrometry**. Vienna, International Atomic Agency, p. 23-67, 2003.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY-IAEA. **Thorium fuel utilization options and trends**. Vienna, International Atomic Agency, TECDOC 1319, 2002, 376p.

ICX TECHNOLOGIES. **IdentiFINDER 2-User Manual rev. 2010**. Disponível em: <https://www.google.com/search?q=icx+technologies+identifinder>. Acesso em 17/06/2020.

INGAMELLS, C. O. New approaches to geochemical analysis and sampling. **Talanta**. London, v.21, p. 141-155, 1974.

INGAMELLS, C. O.; SWITZER, P. A proposed sampling constant for use in geochemical analysis. **Talanta**, v.20, p. 547-568, 1973.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION-ISO. **ISO 13528- Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. Genebra: ISO, 2015. 90p (ISO 13528).

KAPUSTIN, Y. L. Accessory thorouraninite from nepheline syenites of Tuva. **Atomic Energy**. Moscow, v.20, n.6, p.579-582, 1966.

KLEINSCHMIDT, R.; AKBER, R. Naturally occurring radionuclides in materials derived from Urban water treatment plants in southeast Queensland, Australia. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.99, p. 1-14, 2007.

KNOLL, G.F. **Radiation detection and measurement**. 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 1999,816p.

LAINETTI, P E. O. Prospective thorium for future nuclear energy generation. n:**International Nuclear Atlantic Conference – INAC-2017**. Belo Horizonte, 2017.

MADBOULY, A.M.; ATTA, E.R. Comparative study between lead oxide and lead nitrate polymer as gamma-radiation shielding materials. **Journal of Environmental Protection**, v.7, p.268-276, 2016.

MÁRSICO, E. T. **Bioacumulação de ^{210}Po e ^{210}Pb em pescado**. 2005. 80p. Tese (Doutorado). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

MARQUES, L. M. C. **Estudo comparativo de detectores de HPGe, NaI(Tl), CdZnTe para aplicações em segurança e para resposta a ameaças nucleares e radiológicas**. 2011. 171p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.

MATOS, M. A. A.; RODRIGUES, N. J. F. Gas mass-flow meters: measurements and uncertainties. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 33, p. 45-54, 2013.

McCOY, J. B. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 5th ed., Wiley & Sons, New York, USA, 1969.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY IONIZING RADIATION – NISTIR. NISTIR 5632: **Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z=1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest**. Gaithersburg, USA, 120p., 1995.

ODDONE, M.; GIORDANI, L.; GIACOBBO, F.; MARIANI, M.; MORANDI, S. Practical considerations regarding high resolution gamma-spectrometry measurements of naturally occurring radioactive samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.277, p. 579-585, 2008.

PAIVA, J. D. S., SOUSA, E. E., FARIAS, E. E. G., CARMO, A. M., SOUZA, E. M., FRANÇA, E. J. Natural radionuclides in mangrove soils from the State of Pernambuco, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 307, p. 883-889, 2016.

PAPACHRISTODOULOU, C. A.; ASSIMAKOPOULOS, P. A.; PATRONIS, N. E.; IOANNIDES, K. G. Use of HPGe γ -ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soils. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 64, p. 195-203, 2003.

PAPP, Z.; DEZSO, Z.; DARÓCZY, S. Measurement of the radioactivity of ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{137}Cs and ^{40}K in soil using direct Ge (Li) gamma-ray spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.222, p. 171-176, 1997.

RÓDENAS, J.; PASCUAL, A.; ZARZA, I.; SERRADELL, V.; ORTIZ, J.; BALLESTEROS, L. Analysis of the influence of germanium dead layer on detector calibration simulation for environmental radioactive samples using the Monte Carlo method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Researchs**, v.496, p. 390-399, 2003.

SANTOS, J. J. A. **Intrusão sienítica do Complexo Alcalino Floresta Azul, Bahia: Mineralogia e Geoquímica**, 2016. 200p. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em Geociências e Análise de Bacias, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

SCHIMIDT, F.; POPPI, R. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva. **Química Nova**, v.25, p. 949-956, 2002.

SILVA NETO, P. C. **Interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais em fragmento florestal de Mata Atlântica**. 2015. 122 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares). Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SMIRNOV, V.I.; GINZBURG, A.I.; GRIGORIEV, V.M.; YAKOVLEV, G.F. **Studies of Mineral Deposits**. Moscow: Mir Publishers, 1983, 288p.

STATSOFT. **Statistica 10**. Tulsa: StatSoft, 2011.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. **X-ray Fluorescence (XRF) Academy**. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-analysis-information/xrf-technology.html>. Acesso em 04/09/2020.

TOMIDA, E. K. **Comportamento cromatográfico dos carbonato-complexos de lantanídeos e de tório em alumina**. 1977. 78p. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.

UNSCEAR; United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
Sources of radiation exposure. United Nations, New York, 2000, 659p.