

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
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

**DETERMINAÇÃO DE ^{238}U E ^{232}Th EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR
ESPECTROMETRIAS ALFA E GAMA**

Emerson Emiliano Gualberto de Farias

**RECIFE - PERNAMBUCO - BRASIL
MAIO - 2011**

Emerson Emiliano Gualberto de Farias

**DETERMINAÇÃO DE ^{238}U E ^{232}Th EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR
ESPECTROMETRIAS ALFA E GAMA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

RECIFE-2011

F224d Farias, Emerson Emiliano Gualberto de.

Determinação de ^{238}U e ^{232}Th em amostras ambientais por espectrometrias alfa e gama. / Emerson Emiliano Gualberto de Farias. - Recife: O Autor, 2011.

86 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin.

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2011.

Inclui referências bibliográficas.

1. Espectrometria alfa. 2. Espectrometria gama. 3. Urânio. 4. Tório. I. Hazin, Clovis Abrahão, orientador. II. Honorato, Eliane Valentim, coorientadora. III. Título.

UFPE

CDD 621.48 (21. ed.)

BDEN/2016-07

**DETERMINAÇÃO DE ^{238}U E ^{232}Th EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR
ESPECTROMETRIAS ALFA E GAMA**

Emerson Emiliano Gualberto de Farias

APROVADO EM: 10.05.2011

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Elvis Joacir de França – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior – PNP/FACEPE/CAPES-DEN/UFPE

Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu – DQ/UNICAP

Visto e permitida a impressão

Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

Dedico ao meu Pai, falecido no meu primeiro ano de mestrado.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luzardo Miranda de Farias e Luci Gualbeto de Souza, pela educação, compreensão, amizade e amor.

À toda minha família, especialmente a minha irmã Erika e ao meu sobrinho Neto, pelo carinho, pelo incentivo e amor.

À minha namorada Fernanda Lopes Sá Barreto.

Aos meus orientadores Professores Dr. Clovis A. Hazin e Dra. Eliane Valentim Honorato pela paciência, tempo disponibilizado na pesquisa, conhecimento adquirido ao longo do curso.

Aos Estudantes da DIAMB/CRCN, Adriana, Carlos, Claudia, Fernanda Pessoa, Fernanda Claudia, Thiago, Patrícia, Victor Vital.

Aos servidores da DIAMB/CRCN, Alex, Ana Claudia, Crescêncio, Dr. Ebenezer Moreno, Gilberto e à todos os outros que lá trabalham, Severino, Ana Maria e Margarete.

Aos funcionários do DEN pela colaboração a Sra. Magali Rodrigues Ferreira (Secretaria do DEN), pelo excelente atendimento, condição que contribui para um ambiente harmonioso.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), especialmente ao Departamento de Energia Nuclear pelo apoio, e à todos os professores pelo conhecimento adquirido, especialmente ao Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo, coordenador do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Aos professores e/ou pesquisadores: Dr. Elvis Joacir De França (CRCN-NE), Dr. João Antonio Filho (UNICAP), Dr. José Araújo dos Santos Júnior (DEN-UFPE), Dra. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu (UNICAP), Vivianne Lúcia Bormann de Souza (CRCN-NE), pelas participações nas bancas examinadoras (seminários e defesa), avaliações e sugestões

DETERMINAÇÃO DE ^{238}U E ^{232}Th EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR ESPECTROMETRIAS ALFA E GAMA

RESUMO

Nos últimos anos tem-se observado uma preocupação crescente da população em relação à presença de radionuclídeos no meio ambiente. As principais atividades que podem contribuir para o incremento da concentração desses contaminantes envolvem tanto processos industriais como aplicações médicas. Não menos importantes, no entanto, são os radionuclídeos naturais encontrados no ambiente, os quais podem ter suas concentrações aumentadas como resultado de beneficiamento de matéria prima para a extração de metais, como é o caso das areias minerais, ricas em cianita, ilmenita rutilo e zirconita, as quais podem apresentar elevadas concentrações de urânio e tório. A quantificação de radionuclídeos envolve, de maneira geral, técnicas de Instrumentação Nuclear. Dentre essas, as espectrometrias alfa e gama estão entre as mais utilizadas nas medições de radionuclídeos naturais em matrizes ambientais. Portanto, tornam-se cada vez mais importantes o estudo e o aperfeiçoamento das metodologias utilizadas em cada uma dessas técnicas, proporcionando maior precisão e exatidão nas determinações. Nesse contexto, o presente trabalho visou a comparação entre as diversas metodologias utilizadas nas técnicas de espectrometria alfa e espectrometria gama para a determinação de ^{238}U e ^{232}Th em amostras ambientais, especificamente em areias minerais. A validação das metodologias utilizadas foi feita utilizando-se materiais de referência fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica. Para a técnica de Espectrometria Alfa as amostras foram previamente digeridas por fusão alcalina e receberam traçadores de ^{232}U e ^{229}Th . Após a purificação em resina de troca iônica e eletrodeposição em disco de aço inoxidável, as amostras foram contadas por um período de 80.000 segundos em um espectrômetro alfa.

Para a espectrometria gama, alíquotas de 50 g de cada amostra foram acondicionadas em potes cilíndricos de plástico e contadas. As aquisições de dados foram feitas por um período de 80.000 segundos e as linhas gama utilizadas para a determinação do ^{238}U foram as de 63 keV, 93 keV e 1001 keV. Para o ^{232}Th , por outro lado, foram utilizadas as linhas de 338 keV, 911 keV e 969 keV. As quatro metodologias de determinação de ^{232}Th (338 keV, 911 keV, 969 keV e espectrometria alfa) geraram valores de concentrações próximos daqueles constantes dos certificados em materiais de referência, indicando a viabilidade da utilização de qualquer das metodologias. Dentre as metodologias estudadas para a determinação de ^{238}U , a espectrometria alfa e a espectrometria gama, pela linha de 1001 keV, foram as mais indicadas para amostras do tipo das analisadas no presente trabalho, pois apresentaram valores em concordância com os constantes dos certificados dos materiais de referência. Os resultados das análises das areias minerais mostraram concentrações de urânio-238 variando de 60 a 12.256 Bq.kg^{-1} , com um valor médio de 3.634 Bq.kg^{-1} . A concentração de atividade média observada nas amostras de zirconita foi de 6.723 Bq.kg^{-1} , enquanto que a atividade média encontrada para as outras areias minerais associadas foi de 545 Bq.kg^{-1} , ou seja, dentre as areias minerais presentes no depósito analisadas, as que merecem maior atenção, do ponto de vista da proteção radiológica, são as de zirconita. Por outro lado, as determinações de tório-232 mostraram concentrações de atividade variando de 40 a 7.205 Bq.kg^{-1} e um valor médio de 1.465 Bq.kg^{-1} . Apenas duas amostras tiveram concentrações acima desse valor (ambas eram de areias minerais de zircão), o que reforça a necessidade de maior atenção, do ponto de vista da proteção radiológica, para as amostras de zirconita.

Palavras-chave: espectrometria alfa, espectrometria gama, urânio, tório.

DETERMINATION OF ^{238}U AND ^{232}Th IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY ALPHA AND GAMMA SPECTROMETRY

ABSTRACT

There has been a great concern in recent years related to the presence of radionuclides in the environment. The main activities which may contribute for the increase in the concentration of those contaminants in the environment involve industrial processes, as well as, medical applications. Not less important, however, are the natural radionuclides found in the environment, which can be concentrated as a result of raw material transformation. This is the case of mineral sands processing for the extraction of kyanite, ilmenite, rutile and zircon, which can have higher than normal concentrations of uranium and thorium. For the measurement of radionuclides as contaminants, the main forms of determination involve techniques of Nuclear Instrumentation. For this reason, it is very important to study and improve these techniques in order to obtain reliable results, as far as precision and accuracy are concerned. Thus, the present study aimed to compare the techniques of alpha spectrometry and gamma spectrometry for the determination of ^{238}U and ^{232}Th in environmental samples, specifically in mineral sands. The validation of the methodologies was carried out by using reference materials provided by the International Atomic Energy Agency. For the determination of ^{238}U and ^{232}Th by alpha spectrometry, samples were digested by alkaline fusion, spiked with ^{229}Th and ^{232}U tracers, purified by passing through an ion exchange resin, electrodeposited on stainless steel disks and counted for 80,000s. For the determination by gamma spectrometry, 50 g of each of the samples were placed in plastic cylindrical containers and counted for 80,000s. The main gamma lines used for determining ^{238}U were 63 keV, 93 keV and 1001 keV. For ^{232}Th , on the other hand, the 338 keV, 911 keV and 969 keV gamma lines were used.

The four methodologies for the determination of ^{232}Th , namely 338 keV, 911 keV, 969 keV and alpha spectrometry, led to concentration values in agreement with the certified values for the reference materials. Among the methods studied for the determination of ^{238}U , alpha spectrometry and gamma spectrometry using the 1001 keV line, were the most suitable for the type of samples analyzed in this study. The results of the analyses performed for mineral sands showed concentrations of uranium-238 ranging from 60 to 12,256 Bq.kg⁻¹, with an average of 3,634 Bq.kg⁻¹. The average activity concentration observed in samples of zircon was 6, 723 Bq.kg⁻¹, while the average activity found for other mineral sands was of 545 Bq.kg⁻¹, showing that zircon sands deserve greater attention, from the standpoint of radiological protection, among the mineral sands analyzed. Moreover, the determinations of thorium-232 showed activity concentrations ranging from 40 to 7,205 Bq.kg⁻¹ with an average of 1,465 Bq.kg⁻¹. Only two samples showed ^{232}Th concentrations above this value (both were of zircon sands), which reinforces the need for greater attention, from the point of view of radiological protection, for samples of zircon.

Keywords: alpha spectrometry, gamma spectrometry, uranium, thorium.

Lista de figuras

Figura 1: Dose individual média de fontes naturais e artificiais	18
Figura 2: Vias de exposição à radiação de origem natural	19
Figura 3: Série de decaimento natural do ^{232}Th	20
Figura 4:Série de decaimento natural do ^{238}U	21
Figura 5: Vias críticas dos radionuclídeos primordiais e importantes descendentes no ecossistema ...	23
Figura 6: Sistema de detecção alfa de alta resolução	26
Figura 7: Câmara de vácuo para espectrometria alfa e o detector barreira de superfície.....	26
Figura 8: Sistema de detecção HPGe	27
Figura 9: Dunas litorâneas inconsolidadas na área da mina do Guaju, PB	36
Figura 10: Coluna de troca iônica e a estrutura do monômero da resina aniônica utilizada.	40
Figura 11:Coeficiente de distribuição (mL.g^{-1}) do Th, Pa e U em HCl, HNO_3 e H_2SO_4 na resina aniônica Dowex 50x8 (100-200 mesh) em função da concentração do ácido	40
Figura 12: íon tricarbonato de uranila.....	43
Figura 13: Fonte de eletrodeposição montada no CRCN-NE.	44
Figura 14:(1) Contato para o ânodo, (2) Eletrodo de platina, (3) célula de eletrodeposição, (4) disco de inox, (5) base de inox para permitir a passagem de corrente elétrica pelo disco, (6) contato para o cátodo.	45
Figura 15:Espectro gerado durante a calibração em energia do detector barreira de superfície	56
Figura 16:Curva de calibração em energia do detector barreira de superfície obtida com a fonte mista de ^{233}U , ^{241}Am e ^{244}Cm	57
Figura 17:Cinética de eletrodeposição do urânio	58
Figura 18: Experimento fixando o tempo de deposição ($t_{1/2}$) e variando as concentrações iniciais de urânio.....	59
Figura 19:Cinética de eletrodeposição do tório.....	60
Figura 20: Espectro alfa utilizado na determinação de ^{238}U e ^{234}U em material de referência IAEA-375.	61
Figura 21: Espectro de amostra de areia mineral.	62
Figura 22: Teste de linearidade para o urânio.	65
Figura 23:Teste de linearidade para o tório.....	66

Figura 24: Curva de calibração em energia do detector HPGe.	68
Figura 25: Curva de calibração do sistema de espectrometria gama (HPGe).	68

Lista de tabelas

Tabela 1: Quadro de Análise de Variância.....	32
Tabela 2: Concentrações típicas de radionuclídeos em areias minerais.....	37
Tabela 3: Energias alfa tabeladas	38
Tabela 4: Energias alfa tabeladas para determinação do isótopos de urânio.....	47
Tabela 5: Energias alfa tabeladas para determinação de tório.	48
Tabela 6: Concentrações das soluções padrões utilizados para o teste de linearidade de resposta.	49
Tabela 7: Materiais de referência utilizados para teste de exatidão.	50
Tabela 8: Materiais de referência utilizados para teste de exatidão.	55
Tabela 9: Atividade Mínima Detectável (MDA) para determinação alfa.	62
Tabela 10: Atividades específicas de urânio-238 e urânio-234.....	63
Tabela 11: Atividades específicas de tório-232 e tório-230.....	64
Tabela 12: Resultados obtidos para materiais de referência.	67
Tabela 13: Atividade Mínima Detectável (MDA) para determinação gama.....	69
Tabela 14: Resultados obtidos para materiais de referência em espectrometria gama HPGe.....	70
Tabela 15: Resultados das análises de urânio-238 por espectrometria gama HPGe.....	71
Tabela 16: Resultado das análises de tório-232 por espectrometria gama HPGe.	72
Tabela 17: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as quatro metodologias de determinação de urânio-238 (alfa, 63 keV, 93 keV e 1001 keV).....	73
Tabela 18: Resultado das análises das técnicas de determinação de ²³⁸ U pelo teste T.	73
Tabela 19: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as 3 metodologias de determinação de urânio-238 (alfa, 93 keV e 1001 keV).	74
Tabela 20: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as 4 metodologias de determinação de tório-238 (alfa, 338 keV, 911 keV e 969 keV).	74
Tabela 21: Resultado das análises das técnicas de determinação de ²³² Th pelo teste T.....	75
Tabela 22: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as 3 metodologia de determinação de tório-232 (alfa, 911 keV e 969 keV).	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 EXPOSIÇÃO DA POPULAÇÃO ÀS RADIAÇÕES IONIZANTES	18
2.2 SÉRIE NATURAL DO ²³² Th	20
2.3 SÉRIE NATURAL DO ²³⁸ U.....	21
2.4 VIAS DE TRANSFERÊNCIA DE RADIONUCLÍDEOS	22
2.5 O URÂNIO	24
2.6 O TÓRIO	24
2.7 ESPECTROMETRIA ALFA DE ALTA RESOLUÇÃO	25
2.8 SISTEMA DE DETECÇÃO GAMA DO TIPO HPGe	27
2.9 ESTATÍSTICA DE CONTAGEM E PROPAGAÇÃO DE INCERTEZA.....	28
2.10 ANÁLISE DE VARIÂNCIA BIDIMENSIONAL	30
2.11 TESTE T.....	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 AMOSTRAS UTILIZADAS	35
3.2 ESPECTROMETRIA ALFA	37
3.2.1 Calibração do sistema alfa de detecção utilizado	37
3.2.2 Preparação das amostras	38
3.2.3 Purificação para determinação de urânio	39
3.2.4 Purificação para determinação de tório	43
3.2.5 Eletrodeposição	44
3.2.6 Cálculo para a determinação da concentração de atividade	46
3.2.7 Energias de emissões alfa utilizadas nas determinações.....	47
3.2.8 Atividade Mínima Detectável (MDA).....	48
3.2.9 Ensaios de linearidade para a espectrometria alfa	49
3.2.10 Verificação da exatidão da técnica de purificação.....	49
3.3 ESPECTROMETRIA GAMA	50
3.3.1 Calibração do sistema de detecção.....	51
3.3.2 Determinação gama da concentração de atividade de urânio e tório	53
3.3.3 Atividade Mínima Detectável (MDA).....	54
3.3.4 Verificação da exatidão da técnica gama	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56

4.1	ESPECTROMETRIA ALFA	56
4.1.1	Resultados de calibração alfa	56
4.1.2	Resultados das análises de cinética de eletrodeposição.....	57
4.1.3	Resultados obtidos nas amostras por espectrometria alfa	61
4.1.4	Teste de linearidade para a espectrometria alfa.....	64
4.1.5	Exatidão da metodologia alfa.....	66
4.2	ESPECTROMETRIA GAMA	67
4.2.1	Resultados de calibração gama.....	67
4.2.2	Resultados da espectrometria gama para as amostras	70
4.3	COMPARAÇÃO ENTRE TÉCNICAS	73
5	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação da sociedade com as questões relacionadas à preservação do meio ambiente tem acarretado uma demanda cada vez maior pela implementação de medidas de controle visando minimizar o impacto das ações antrópicas sobre o solo, a água e o ar. Essas medidas envolvem, na maioria das vezes, a quantificação do teor de contaminantes (metais pesados, radionuclídeos, entre outros) nas diversas matrizes.

Embora estejam presentes em todos os compartimentos do ambiente, os Radionuclídeos Naturais (RN's) podem ter suas concentrações alteradas em decorrência de processos industriais. Por esta razão, torna-se importante determinar o teor daqueles radionuclídeos presentes no ambiente.

Os RN's que iniciam as principais séries radioativas naturais são o ^{238}U e o ^{232}Th , os quais possuem grande importância do ponto de vista da proteção radiológica (UNSCEAR, 2000).

O ^{238}U é o radionuclídeo precursor da série de decaimento natural denominada “série do urânio”. Nessa série encontram-se os RN's responsáveis pela maior parte da dose recebida pelo ser humano. O ^{226}Ra , presente nessa série, por possuir similaridade química com o cálcio, pode ser absorvido nos ossos e depositar nesse tecido toda a energia decorrente de seu decaimento alfa. Além disso, o ^{226}Ra transmuta-se para o ^{222}Rn que é responsável pela maior parte da dose natural recebida pelo ser humano.

O ^{232}Th também inicia uma série de decaimento, denominada “série do tório”. Apesar de representar menor risco, do ponto de vista da proteção radiológica, a série do ^{232}Th possui grande relevância. Nela encontra-se o ^{228}Ra que, por possuir similaridade química ao cálcio e meia-vida suficientemente grande, pode ser incorporado ao tecido ósseo, com a consequente deposição de dose naquele tecido. Além disso, os RN's da série do ^{232}Th , juntamente com os da série do ^{238}U e o ^{40}K , são responsáveis por parte da dose gama recebida pela população.

As principais formas de determinação de RN's envolvem a aplicação de técnicas de Instrumentação Nuclear. A Espectrometria Gama e a Espectrometria Alfa são duas principais técnicas de Instrumentação Nuclear utilizadas para a determinação do ^{238}U e ^{232}Th (VESTERBACKA et al., 2009).

O ^{238}U pode ser determinado por intermédio da espectrometria gama através das energias emitidas por seus RN's filhos. As principais linhas gama utilizadas para determinação do ^{238}U são emissões do decaimento do ^{234}Th , com energias de 63 keV (3,7 %) e de 93 keV (4,2 %), e 1001 keV (0,82 %) do $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ambos radionuclídeos filhos de meia-vida curta do ^{238}U , considerando-se a existência de equilíbrio radioativo entre os membros da série utilizados na determinação (YÜCEL et. al., 2009) .

O ^{238}U também pode ser determinado diretamente por Espectrometria Alfa de alta resolução. Para isso, é necessária a purificação do material e deposição em camada delgada em disco de aço inox e a contagem do número de partículas alfa emitidas pelo radionuclídeo em um detector do tipo barreira de superfície (TOMÉ et al., 2002).

Da mesma forma, a Espectrometria Alfa pode ser utilizada para determinação do ^{232}Th (JIA et al., 2008). Essa técnica possui a vantagem, sobre a espectrometria gama de não necessitar do equilíbrio do radionuclídeo a ser determinado com os radionuclídeos filhos.

Para a determinação por Espectrometria Gama é necessário que haja o equilíbrio entre o ^{232}Th e o ^{228}Ra na amostra. Isso é importante, pois o tório não possui linhas gama com probabilidades de emissão suficientemente elevadas para que seja possível utilizá-las. Ou seja, nas determinações de ^{232}Th por espectrometria gama considera-se que há o equilíbrio entre esse radionuclídeo e o ^{228}Ra .

A fim de avaliar as metodologias mais adequadas para cada matriz, vários estudos vêm sendo aplicados na comparação entre técnicas de instrumentação. Esses estudos levam em consideração os limites de detecção, a exatidão e a precisão de cada uma dessas metodologias. Além de comparar metodologias, os pesquisadores buscam, cada vez mais, aperfeiçoar as técnicas através de menores custos para as determinações, menor produção de resíduos provenientes das análises, e o aperfeiçoamento da precisão e exatidão (AYRANOV et al. 2008; VESTERBACKA et al., 2009; KILIARI&PASHALIDIS, 2010).

Portanto, tornam-se cada vez mais importantes o estudo e o aperfeiçoamento das metodologias utilizadas em cada uma dessas técnicas, proporcionando maior precisão e exatidão nas determinações. Nesse contexto, o presente trabalho visou a comparação entre as diversas metodologias utilizadas nas técnicas de espectrometria alfa e espectrometria gama para a determinação de ^{238}U e ^{232}Th em amostras ambientais, especificamente em areias minerais. A validação das metodologias utilizadas foi feita utilizando-se materiais de

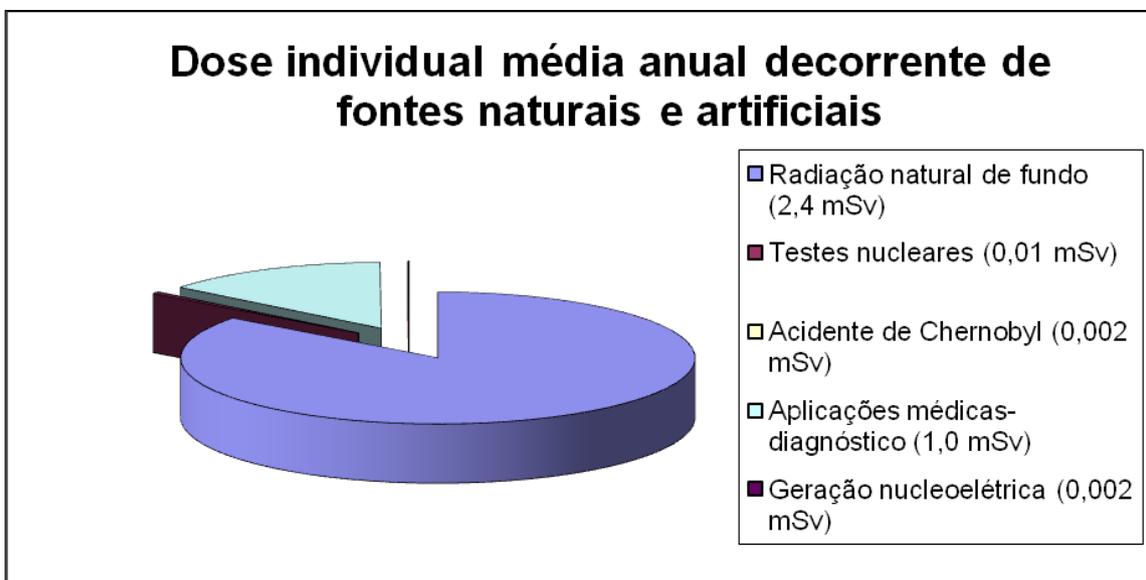
referência fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica. Além disso, investigou-se uma metodologia para purificação do ^{238}U e ^{232}Th para análise por espectrometria alfa. Esse estudo buscou otimizar a cinética das reações de eletrodeposição buscando determinar o tempo ideal de deposição e uma purificação de baixo custo e menor geração de resíduo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 EXPOSIÇÃO DA POPULAÇÃO ÀS RADIAÇÕES IONIZANTES

A exposição da população às radiações ionizantes provém de duas origens, as fontes naturais e artificiais. Segundo o relatório da UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation), publicado em 2000, a radiação proveniente de aplicações médicas-diagnósticas acarreta em uma dose média individual de 1,0 mSv por ano, enquanto que o somatório das doses provenientes de testes nucleares, doses recebidas em função do acidente de Chernobyl e a geração de energia não chega a 0,02 mSv por ano (Figura 1).

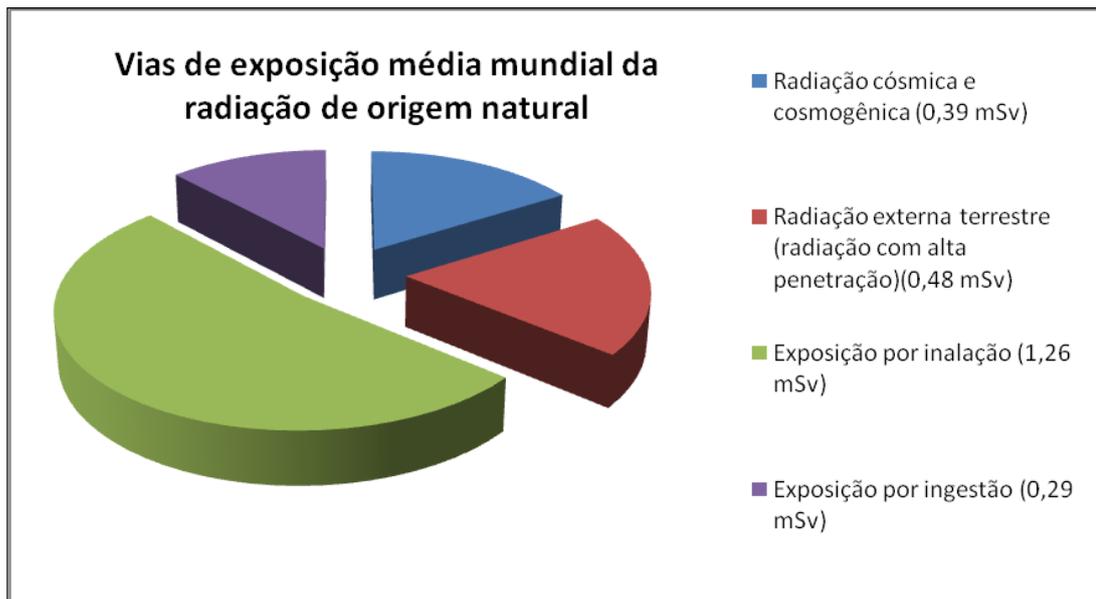
Figura 1: Dose individual média de fontes naturais e artificiais



Fonte: UNSCEAR, 2000

A dose média por indivíduo proveniente da radiação natural de fundo possui um valor de 2,4 mSv por ano. Isso revela que quase 3/4 da dose média anual é de origem natural (Figura 1). A radiação natural pode gerar doses nos indivíduos por via das radiações cósmica e cosmogênica, via radiação externa terrestre, via inalação e via ingestão (Figura 2).

Figura 2: Vias de exposição à radiação de origem natural



Fonte: UNSCEAR, 2000.

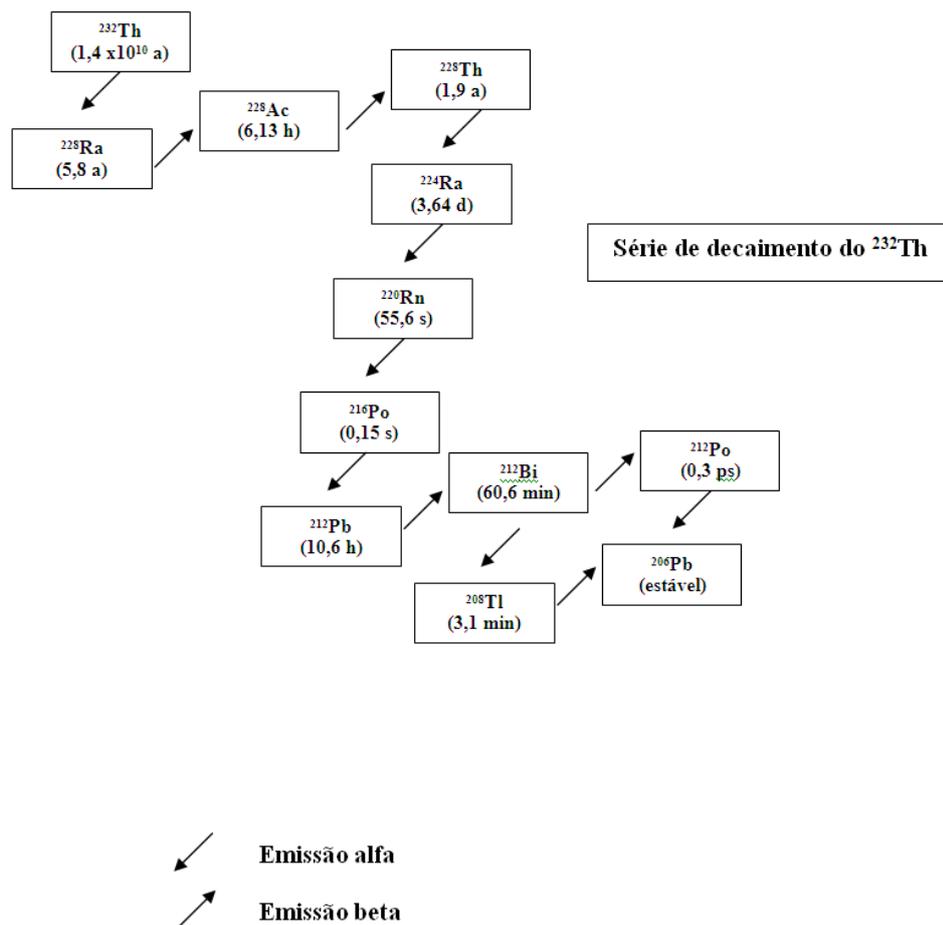
Os valores da Figura 2 mostram que a via de exposição com maior relevância é a da inalação, com mais de 50 % do total da dose natural recebida por indivíduo. Isso tem como principal razão o fato do ^{222}Rn , que é classificado como gás inerte, estar presente no ar inalado, depositando nos pulmões toda a energia da partícula alfa que é gerada durante sua desintegração. Essa partícula possui um alto fator linear de transferência de energia, designado na proteção radiológica como LET (CEMBER, 1996). O radônio ao se desintegrar gera mais dois emissores alfa de meia-vida curta (^{218}Po e ^{214}Po), que depositam a energia de seus decaimentos alfa ainda nos pulmões. Por conta desses fatores, o ^{222}Rn e seus descendentes são responsáveis por 53 % da dose recebida pelo ser humano (UNSCEAR, 2000).

A radiação de origem cósmica, por sua vez, gera dose externa no ser humano por exposição direta aos raios cósmicos (nêutrons, gama e outras partículas carregadas) e à radiação de origem cosmogênica (derivada de radionuclídeos gerados pela interação da radiação cósmica com isótopos estáveis presentes na atmosfera (AYUB et al., 2009). A radiação externa terrestre é devida, principalmente, à emissão de fótons gama a partir de decaimento de radioisótopos naturais.

2.2 SÉRIE NATURAL DO ^{232}Th

Essa série é encabeçada pelo tório-232 e possui outros radionuclídeos de meia-vida suficientemente longa para promoverem acumulação em varias matrizes ambientais. Dentre esses radionuclídeos destacam-se ^{228}Ra ($t_{1/2}=5,7$ anos) e o ^{228}Th ($t_{1/2}=1,9$ anos) (Figura 3).

Figura 3: Série de decaimento natural do ^{232}Th

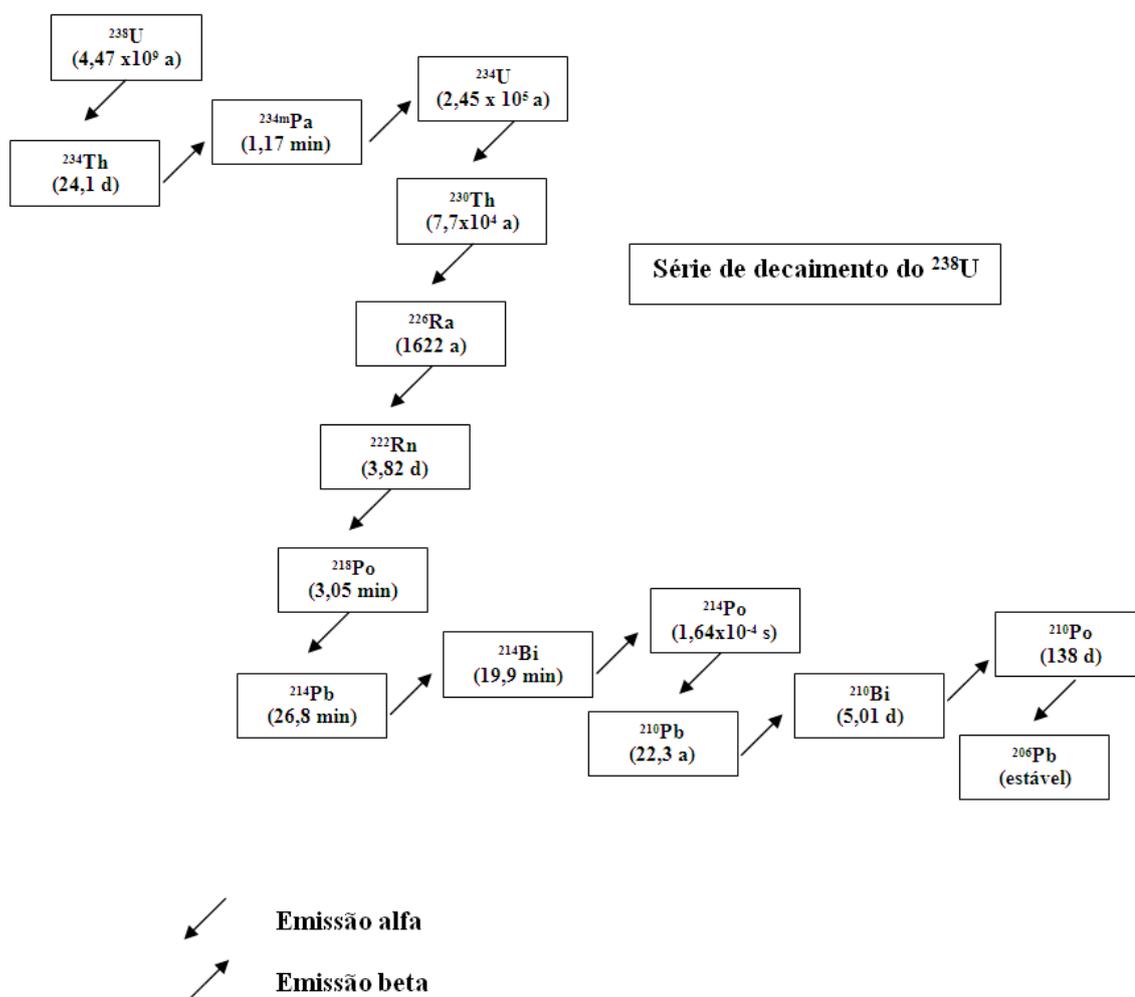


O ^{228}Ra está localizado, na tabela periódica, na família dos metais alcalino-terrosos que é onde se encontra o cálcio. O cálcio é um importante mineral facilmente incorporado pelo ser humano, principalmente nos ossos. Logo, como esses dois metais possuem similaridade química, o rádio é facilmente absorvido pelos ossos. A ingestão de ^{228}Ra acarreta, principalmente, um aumento da dose devida à radiação beta emitida diretamente nesse tecido (SILVA, 2006).

2.3 SÉRIE NATURAL DO ^{238}U

O decaimento do ^{238}U gera uma série de decaimentos onde se formam vários núclídeos de meia-vida longa como é o caso do ^{234}U ($t_{1/2} = 2,45 \times 10^5$ anos), ^{230}Th ($7,7 \times 10^4$ anos), ^{226}Ra (1622 anos) e ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3$ anos) (Figura 4).

Figura 4:Série de decaimento natural do ^{238}U .



A série do urânio-238 possui uma grande importância do ponto de vista da proteção radiológica (ANTOVIC & SVRKOTA, 2009). O ^{226}Ra , por emissão alfa, gera o ^{222}Rn que é responsável por mais de 2/3 da dose média anual recebida pelo ser humano. Além disso, a

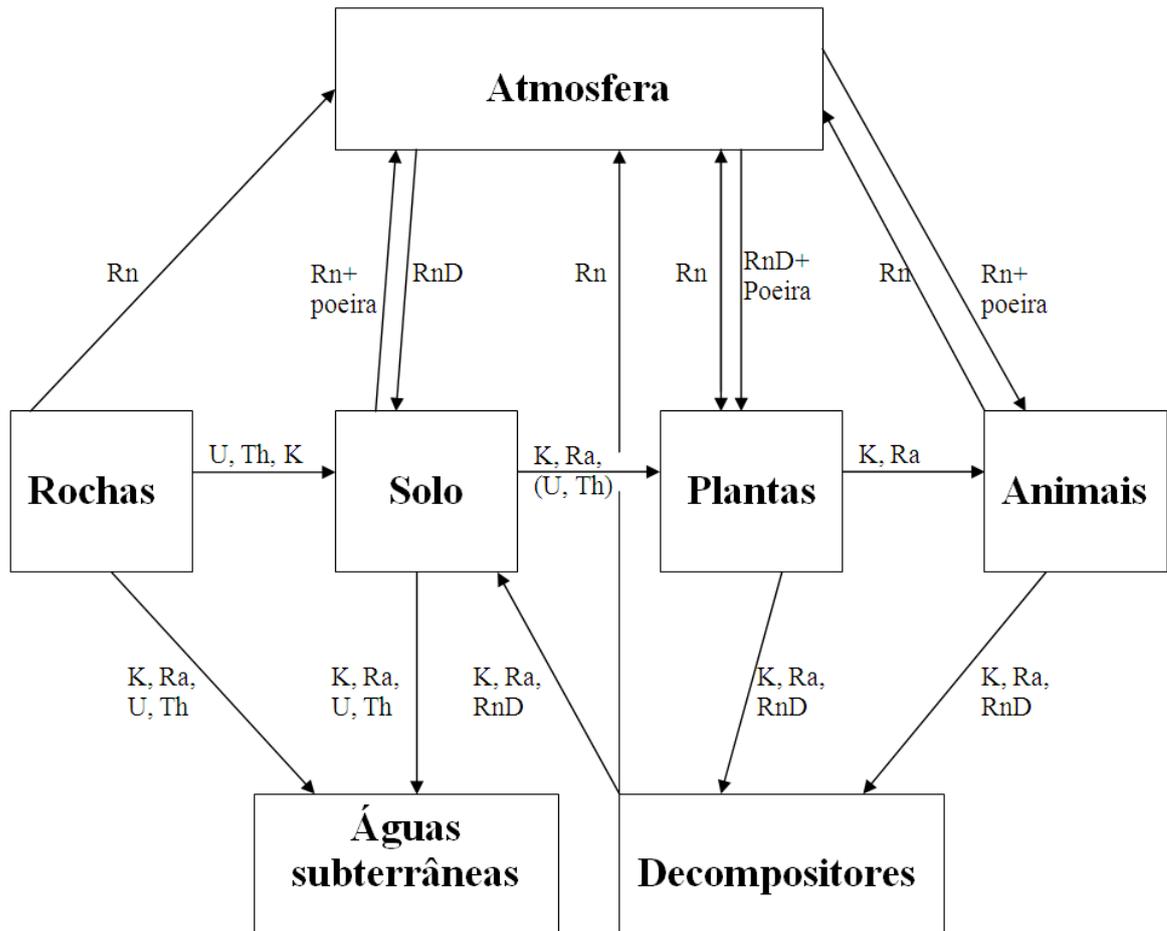
série do ^{238}U é geradora do ^{210}Pb . Esse se deposita em compartimentos como solo, plantas e animais, após a emissão do ^{222}Rn e decaimento dos respectivos filhos de meia-vida curta. O ^{210}Pb , por ser um metal pesado e emissor beta, possui uma alta radiotoxicidade. Além disso, ele é gerador dos radionuclídeos ^{210}Bi e ^{210}Po , sendo o último um emissor alfa de alta radiotoxicidade (SILVA, 1995).

2.4 VIAS DE TRANSFERÊNCIA DE RADIONUCLÍDEOS

Em todos os compartimentos do ambiente são encontrados radionuclídeos. As rochas, ao sofrerem intemperismo, liberam radionuclídeos para a água, solo e para a atmosfera. Quando esses radioelementos são introduzidos na água ou na atmosfera, eles se dispersam e são acumulados em componentes específicos do ambiente (Figura 5). As formas de acumulação destes radionuclídeos dependem de fatores físicos, químicos e biológicos.

Dependendo das condições geológicas, geoquímicas e hidrológicas, os radionuclídeos sofrem modificações no sistema água-solo. O transporte de radionuclídeos é regido basicamente pela sua solubilidade e pelo grau de adsorção e/ou por processos de troca de íons entre os constituintes do solo e da água. Além disso, esse movimento abaixo da superfície da água é muito lento. Os radionuclídeos presentes nas águas subterrâneas podem acarretar dose para a população, se estas águas forem utilizadas direta ou indiretamente para o consumo humano. Desta maneira, os radioisótopos podem ser assimilados pelo homem seja pelo consumo de água ou através da cadeia alimentar (CAMARGO, 1994).

Figura 5: Vias críticas dos radionuclídeos primordiais e importantes descendentes no ecossistema



Fonte: Whicker & Schultz (1982).

O urânio (U), tório (Th) e potássio (K), presentes nas rochas podem se deslocar para o solo e para as águas subterrâneas, junto com o rádio (Ra). O radônio presente na atmosfera é oriundo de emissão do solo, das rochas, das plantas e dos animais. Na atmosfera, o radônio se desintegra em seus radionuclídeos filhos (RnD) se depositam no solo e são incorporados nas plantas e os animais incorporam o radônio presente na atmosfera por inalação. Os radionuclídeos presentes no solo são absorvidos pelas plantas, incorporados pelos animais e novamente são levados ao solo através da decomposição das plantas e dos animais.

2.5 O URÂNIO

O urânio é encontrado em muitas rochas com concentrações variando entre 2 e 4 ppm. É muito comum na crosta terrestre junto com outros elementos como o estanho, tungstênio e molibdênio. O urânio ocorre naturalmente na forma de ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U com razões isotópicas de 99,28 %, 0,71 % e 0,0054 %, respectivamente. Além disso, o ^{238}U é o elemento radioativo natural de maior massa atômica (BONOTTO, 2004). Esse elemento, na forma metálica, possui ponto de fusão de 1132 °C, ponto de ebulição de 3818 °C e densidade de 19 g.cm⁻³ (20 °C).

O urânio pode ser encontrado sob diferentes formas de oxidação (+2, +3, +4, +5 e +6); no entanto, apenas as formas +4 e +6 são encontradas significativamente no ambiente. Nos meios redutores, o urânio está principalmente na forma +4 associado, principalmente, à fase sólida. Porém, em ambientes oxidantes o urânio está na forma +6 sob a forma do íon uranila (UO_2^{2+}). Esse íon é altamente solúvel, e se comporta como íon metálico divalente de tamanho pequeno e forma complexos estáveis como carbonatos, hidróxidos, fosfatos e sulfatos. Porém, esse íon é suscetível à adsorção em matéria orgânica e hidróxidos de ferro. Em águas naturais, pequenas concentrações de íons complexantes são responsáveis pela inibição da adsorção do urânio e geram maior mobilidade da fase sólida para a fase aquosa. Além disso, o urânio tende a se associar às substâncias húmicas, porém em menor intensidade do que o tório (BONOTTO, 2004).

2.6 O TÓRIO

O tório foi descoberto por Berzelius em 1828, e seu nome é em homenagem ao deus escandinavo Thor. Esse elemento faz parte da série dos actinídeos na Tabela Periódica, e se encontra na natureza na forma +4.

Esse elemento tem como principais minerais a torita e a torianita. Porém, o tório é obtido principalmente a partir das areias monazitas, na qual o elemento aparece com um teor entre 3 a 9 % de ThO_2 (HALAWA, 2007).

A química do tório no ambiente é controlada pela sua solubilidade e reações de sorção (JIA et al., 2008). O tório encontra-se principalmente na fase sólida e comporta-se como outras espécies tetravalentes como o U^{4+} , Ti^{4+} e Zn^{4+} .

Todavia, o tório também possui afinidade à fase coloidal, principalmente em soluções onde há a presença de ferro, silício e alumínio. Em misturas contendo colóides orgânicos, pode-se reter quantitativamente (100 %) do tório presente.

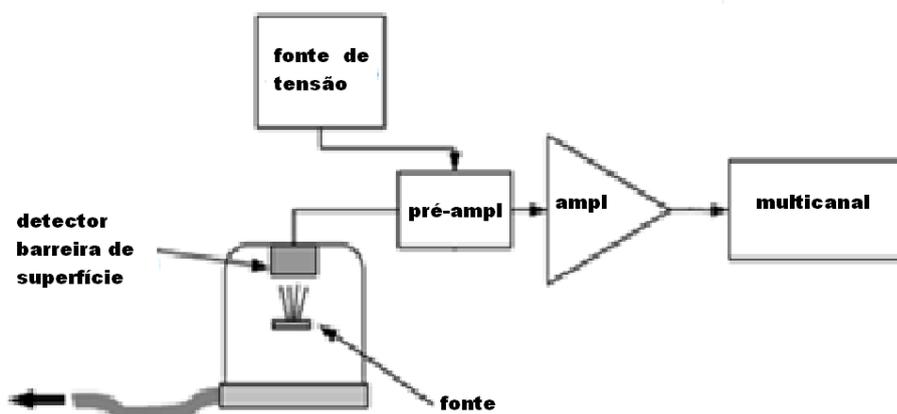
Nas águas, o tório encontra-se complexado principalmente na forma de $Th(OH)_2^{2+}$ e $Th(HPO_4)_3^{2+}$, muito embora possam ser formados complexos fortes com SO_4^{4-} e F^- . Em águas ricas em matéria orgânica o tório pode ser complexado com ácidos húmicos e fúlvicos. Porém, em águas naturais convencionais o principal mecanismo observado é a adsorção em materiais particulados (JIA et al., 2008).

Portanto, na maioria dos sistemas naturais o tório encontra-se adsorvido na fase sólida. Porém, se houver no fluido elevadas concentrações de matéria orgânica dissolvida e/ou sulfato, é possível que parte do tório fique dissolvido na fase aquosa.

2.7 ESPECTROMETRIA ALFA DE ALTA RESOLUÇÃO

A técnica de espectrometria alfa de alta resolução baseia-se no uso de um detector semicondutor de silício do tipo barreira de superfície operando sob vácuo, associado a um sistema de amplificação e um analisador de pulsos (KNOLL, 1989) (Figura 6).

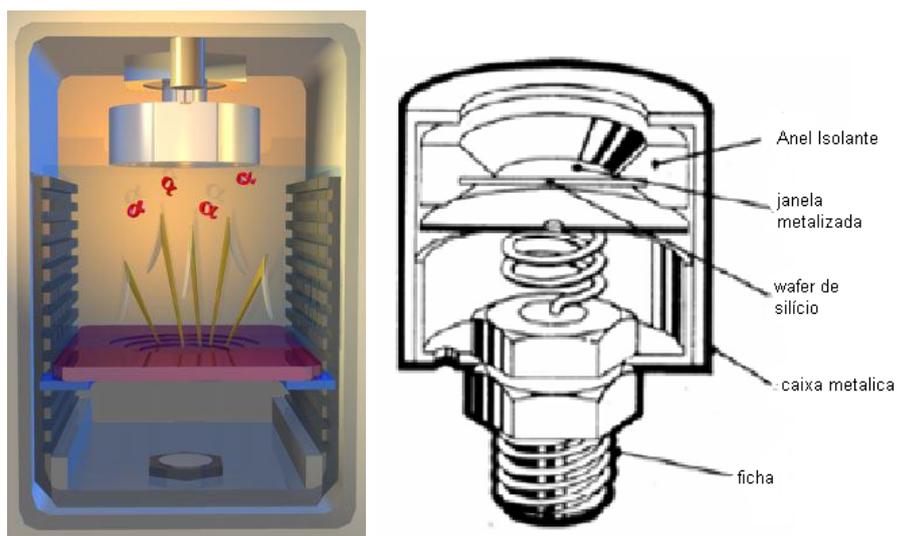
Figura 6: Sistema de detecção alfa de alta resolução



Fonte: modificado de Knoll (1989).

O detector encontra-se em uma câmara juntamente com a plaqueta porta amostra (Figura 7). Após o posicionamento da amostra gera-se um vácuo dentro da câmara, o detector sofre polarização e logo após a aquisição de dados é iniciada.

Figura 7: Câmara de vácuo para espectrometria alfa e o detector barreira de superfície.



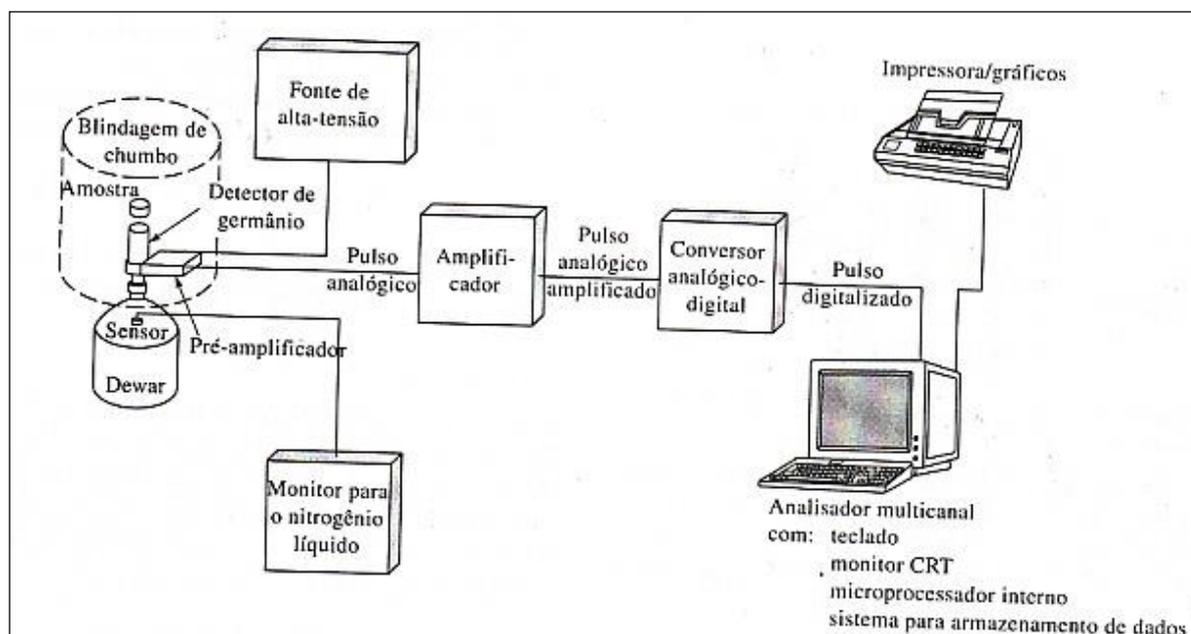
A espectrometria alfa é uma técnica muito usada na determinação, em nível de traços, de radionuclídeos emissores alfa em uma grande variedade de matrizes (solos, plantas, águas, etc.). Todavia, alguns pré-requisitos são necessários à medida de tais elementos, tais como deposição da amostra em camada fina e homogênea no disco a ser analisado por espectrometria, e a eliminação de interferentes alfa. Além disso, para a verificação da

eficiência dos processos químicos de purificação, durante as análises é necessária a adição de um traçador (isótopo do nuclídeo analisado que possui emissão alfa distinta do radionuclídeo analisado) no início da técnica (TOMÉ et al., 2002; JIA et al., 2009).

2.8 SISTEMA DE DETECÇÃO GAMA DO TIPO HPGe

Os sistemas de medidas de radiação gama utilizando HPGe (High Purity Germanium), são compostos por um detector, uma fonte de alta tensão que alimenta este detector, um amplificador linear, um conversor analógico digital, um analisador multicanal e um microcomputador (Figura 8) (KNOLL, 1989).

Figura 8: Sistema de detecção HPGe



Fonte: Skoog et al. (2002).

Os detectores de germânio hiper puro (HPGe) são detectores semicondutores amplamente utilizados para detecção de fótons gama nessa faixa de comprimento de onda por possuírem boa eficiência de detecção associada com um espectro de ótima resolução (MAZILLI et al., 2000).

A fim de minimizar a influência da radiação de fundo, o detector é colocado dentro de uma blindagem de baixa radiação de fundo, confeccionada em chumbo com camadas de estanho e cobre para diminuir a influência dos raios X característicos do chumbo e a emissão de radiação de seu isótopo instável natural (^{210}Pb) (KNOLL, 1989).

Ao cristal de germânio é acoplado a um pré-amplificador. O cristal e parte do pré-amplificador trabalham resfriados com nitrogênio líquido. O sinal do pré-amplificador alimenta o amplificador linear que além de amplificar o pulso, fornece o ganho e a forma desejada a este pulso. A saída unipolar deste amplificador alimenta o Conversor Analógico Digital (ADC) e o sinal digital é transferido para o analisador multicanal, que produz um histograma das intensidades dos pulsos por energia. A aquisição e o armazenamento dos dados são gerenciados em um microcomputador (KNOLL, 1989).

2.9 ESTATÍSTICA DE CONTAGEM E PROPAGAÇÃO DE INCERTEZA

Tomando-se uma amostra radioativa, repetindo-se várias vezes as contagens, e supondo que o tempo entre uma contagem e outra seja desprezível frente à meia-vida do radionuclídeo a ser determinado, serão obtidos valores diferentes. Porém, os valores seguirão uma distribuição estatística e são melhor representados por sua média aritmética (\bar{x}) (Equação 1) (MAFRA, 1973).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (1)$$

N = número de contagem;

x_i = valor encontrado para cada contagem.

A distribuição seguida é chamada de binomial, que nesses casos, reduz-se às distribuições de Gauss ou de Poisson.

A estatística de contagem segue uma distribuição de Poisson, onde o desvio padrão (u) nessas condições se aproxima da Equação 2:

$$u = \pm\sqrt{\bar{x}} \quad (2)$$

Porém, a determinação de atividade em uma amostra possui outras fontes de incerteza e a combinação dessas é expressa pela Equação 3:

$$u_c^2(A) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u_i^2 \quad (3)$$

Onde:

$u_c^2(A)$ = Incerteza combinada;

$c_i = \frac{\partial A}{\partial x_i}$ = derivada parcial de cada fator utilizado no cálculo das atividades;

u_i = Incerteza para cada fator utilizado nos cálculos.

O valor encontrado para incerteza correspondente de 1σ possui uma confiança de 68 % em relação à distribuição normal. Para uma confiança de 95 % é necessária a multiplicação pelo fator de abrangência (k), que é tabelado. Ao multiplicar a incerteza pelo fator de abrangência encontra-se a incerteza expandida (U) (IAEA, 2008), onde:

$$U = k \cdot u_c \quad (4)$$

Para a determinação da incerteza é necessária a determinação do grau de liberdade efetiva (Equação 5) (v_{eff}).

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_1 \frac{(c_i \cdot \sigma_i)}{v_i}} \quad (5)$$

Onde:

v_i = grau de liberdade para cada fator.

A partir do valor de v_{eff} recorre-se à tabela do fator de abrangência, encontrando-se um valor de k.

2.10 ANÁLISE DE VARIÂNCIA BIDIMENSIONAL

Para a comparação entre valores encontrados por técnicas analíticas diferentes e em análises de amostras diferentes pode-se utilizar a análise de variância bidimensional (ANOVA “two-way”). A ANOVA analisa os valores encontrados por técnicas variadas e as amostras diferentes, ou seja, verifica se há significativa diferença entre as técnicas e entre as amostras (STEPHENS, J. L.;1998).

Para isso, os dados são organizados da seguinte forma:

Quadro 1: Dados utilizados para os cálculos da análise de variância

Pesquisas	Amostra (fator B)			
	Amostra 1	...	Amostra n	média
Técnica 1	X_{11}	...	X_{1n}	$X_{1.}$
...
Técnica m	X_{m1}	...	X_{mn}	$X_{m.}$
média	$X_{.1}$...	$X_{.n}$	X_{geral}

Os dados presentes no quadro geram uma matriz (6) que é utilizada nos cálculos de análise de variância.

$$Av = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix} \quad (6)$$

Onde :

Av = matriz utilizada na análise de variância;

m = número de técnicas comparadas;

n = número de amostras utilizadas na comparação.

O teste F para a análise de variância bidimensional gera a Tabela1 de dados.

Tabela 1: Quadro de Análise de Variância.

Pesquisa	gl	SQ	MQ	F	P
Fator A (técnica)	(m-1)	$SQA = n.r \sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{X})^2$	$MQA = \frac{SQA}{glA}$	$\frac{MQA}{MQE}$	P tabelado
Fator B (Amostra)	(n-1)	$SQB = m.r \sum_{j=1}^n (\bar{X}_j - \bar{X})^2$	$MQB = \frac{SQB}{glB}$	$\frac{MQB}{MQE}$	P tabelado
erro	(r-1).m.n	$SQE = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (X_{ijk} - \bar{X}_{ij})^2$	$MQE = \frac{SQE}{glE}$		
Total	n.m.r-1	$SQT = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (X_{ijk} - \bar{X})^2$			

Onde:

gl = representa o grau de liberdade para os fatores;

SQ = somatório dos quadrados;

MQ = quadrados médios;

F = Valor encontrado para o teste F;

P = P-valor encontrado através do Quadro de Análise de Variância indica se os dados pesquisados pelos fatores são significativamente diferentes.

Nos cálculos “m” representa o número de linhas e “n” o número de colunas, assim como “r” representa o número de repetições para cada amostra.

O P-valor é encontrado por meio do F calculado e os respectivos graus de liberdade no Quadro de Análise de Variância. O P-valor menor que 0,05 indica que o fator possui significativa diferença com 95 % de confiabilidade (STEPHENS, J. L.;1998).

2.11 TESTE T

Para a comparação dos valores encontrados entre técnicas de determinações diferentes, também é possível utilizar o teste T do tipo “pareado”. Nesse tipo de teste os resultados obtidos por duas técnicas diferentes, a partir da mesma população, são analisados quanto à discrepância de seus valores encontrados.

Os valores de T são determinados pela equação 7:

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d / \sqrt{N}} \quad (7)$$

Onde:

\bar{d} = média da diferença dos valores encontrados entre as técnicas;

Sd = desvio da diferença dos valores encontrados pelas técnicas;

N = número de amostras analisadas.

Para calcular a média da diferença dos valores encontrados entre as técnicas utiliza-se a equação 8:

$$\bar{d} = \frac{\sum di}{N} \quad (8)$$

Onde:

di = diferença dos valores encontrados para cada técnica.

Contudo, para encontrar o valor de Sd utiliza-se a Equação 9:

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum di^2 - [(\sum di)^2 / N]}{(N-1)}} \quad (9)$$

Ao encontrar um valor de “t” pode-se encontrar o valor de “p” tabelado. Para o teste “t” bicaudal a hipótese nula é descartada para valores de $p < 0,05$. Ou seja, para valores de p menores que 0,05 os valores encontrados entre as técnicas são considerados significativamente diferentes com 95 % de confiança.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS UTILIZADAS

As amostras utilizadas para a determinação e comparações entre as técnicas são de areias minerais, separadas a partir de lavra de *placer*¹, cedidas pela indústria Millenium Inorganic Chemicals do Brasil S/A. No Brasil, praticamente toda a produção de minerais pesados a partir de areias de praia é proveniente da operação de duas indústrias: a Millenium Inorganic Chemicals do Brasil S/A, na Paraíba, e Indústrias Nucleares do Brasil S/A - INB, no Rio de Janeiro (SABEDOT, 2004).

As determinações foram realizadas em amostras provenientes da Mina de Guajú, localizada no município de Mataraca, litoral da Paraíba, a 96 km da cidade de João Pessoa (Figura 9). Os minerais extraídos das dunas litorâneas incluem os minerais titaníferos, ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2) (utilizado na produção de eletrodo de solda e ligas metálicas), mineral de zircônio, como a zirconita (matéria prima para indústria cerâmica, refratários e fundição de elevada precisão), além de mineral de alumínio, como a cianita (matéria prima para indústria cerâmica) (SABEDOT; SAMPAIO, 2008).

¹Placers (*placers*) são acumulações sedimentares formadas pela concentração mecânica de minerais detríticos de valor econômico, incluindo diversos bens metálicos ou pedras preciosas, originados a partir da decomposição e erosão de rochas-fonte, principalmente ígneas, mas também de rochas metamórficas e sedimentares (SILVA, 2001).

Figura 9: Dunas litorâneas inconsolidadas na área da mina do Guaju, PB



Fonte: Sabedot (2004).

O principal produto da lavra é a ilmenita. O zircão aparece como co-produto do processamento mineral de dunas litorâneas, onde ocorre disseminado com outros minerais pesados, que são considerados contaminantes. O mineral de zirconita, também comumente chamado de zircão, é um ortossilicato tetragonal de zircônio com composição de $ZrSiO_4$.

Devido às suas propriedades físico-químicas e à ocorrência de U e Th, a zirconita é um dos minerais mais importantes nas investigações geocronológicas de rochas ígneas e metamórficas. A zirconita é resistente a processos metamórficos e tectônicos, mas sua estrutura interna sofre um processo de alteração denominado metamitização, resultante da substituição do zircônio por urânio e tório. Por causa desse processo, os teores de radionuclídeos das séries do urânio e do tório em areias de zircônio variam entre $0,2-74 \text{ kBq.kg}^{-1}$ e $0,4-40 \text{ kBq.kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2). Porém, os outros minérios presentes no mesmo depósito que a zirconita também podem apresentar teores de radionuclídeos naturais relativamente elevados (Tabela 2).

Tabela 2: Concentrações típicas de radionuclídeos em areias minerais

Material	Concentrações típicas de radionuclídeos em areias minerais (kBq.kg ⁻¹)	
	Série do ²³⁸ U	Série do ²³² Th
Zirconita	0,2-74	0,4-40
Rutilo	3,8	0,56
Ilmenita	2,3	1,2

Fonte: UNSCEAR (2000).

3.2 ESPECTROMETRIA ALFA

O detector utilizado nas determinações é do tipo barreira de superfície, modelo 7200-02, produzido pela Canberra[®]. O detector está associado a um microcomputador que utiliza o software de aquisição GENIE 2000 também produzido pela Canberra[®]. Esse programa controla vários parâmetros utilizados na aquisição dos dados, como a diferença de potencial utilizada nas aquisições (45 V), a pressão interna da câmara onde fica amostra (<0,25 Torr) e o tempo de aquisição (80.000 segundos), além de armazenar os espectros e analisar os picos gerados.

3.2.1 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ALFA DE DETECÇÃO UTILIZADO

Para que fosse possível identificar a energia observada no espectro alfa foi necessária uma prévia calibração do sistema de detecção. Em um sistema com plenas condições de operação há uma relação linearidade entre a intensidade e o canal de registro do pulso gerado; conseqüentemente essa situação é válida para a relação entre a energia da partícula e o canal em que essa é registrada. O sistema de detecção foi calibrado em energias por intermédio de uma fonte mista de ²³³U, ²⁴¹Am e ²⁴⁴Cm (Tabela 3) com atividade de 2891 α.s⁻¹ em 02/09/1997 e com geometria 2π.

Tabela 3: Energias alfa tabeladas

Radionuclídeo	Energia (keV)	Emissão (%)
²³³ U	4783,5	13,2
	4824,2	84,3
²⁴¹ Am	5442,8	13,1
	5485,6	84,8
²⁴⁴ Cm	5762,6	23,1
	5804,8	76,9

Fonte: National Nuclear Data Center (2009).

Para que fosse possível relacionar a taxa de contagem com a respectiva atividade da amostra foi necessária a calibração do sistema em eficiência de detecção (ε_d). Ou seja, determinar a relação entre o número de partículas que foram emitidas (p_e) e as que foram coletadas pelo sistema de detecção (p_c) (Equação 10).

$$\varepsilon_d = \frac{p_c}{p_e} \quad (10)$$

Nesse trabalho, a calibração em eficiência foi feita com uma fonte depositada em disco de inox de ²⁴¹Am (77S97) com taxa de emissão de 1025,3 $\alpha \cdot s^{-1}$ em 02/09/1997, com uma geometria 2π , fornecida pelo IRD/CNEN. A distância fonte- detector utilizada foi de 5 mm.

3.2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram quarteadas, maceradas e peneiradas para uma granulometria de 200 mesh (63 μ m), para que houvesse uma maior superfície de contato durante abertura.

Para abertura das amostras foi utilizada a técnica da fusão alcalina. Nessa técnica 0,1000 g de cada amostra foi digerida em cadinho de platina em meio de carbonato de sódio P.A. fundido a uma temperatura de 900 °C por um período de 60 minutos. O material foi

dissolvido com 25 mL de HNO_3 10 %. A solução foi filtrada e recebeu 1 mL de FeCl_2 20 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 1 mL de traçador de tório, e 1 mL de traçador de urânio. O pH da solução foi corrigido para 14 (com adição de hidróxido de amônia P.A.) e o ferro precipitou carreando o tório e o urânio presentes na solução. O material foi filtrado e o precipitado dissolvido com HCl 9 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Os traçadores possuem similaridade química com os radionuclídeos analisados e através deles pôde-se determinar o rendimento químico, ou seja, o percentual de recuperação do radionuclídeo presente na amostra após purificação (KILIARI & PASHALIDIS, 2010).

O traçador de tório utilizado nesse trabalho foi o ^{229}Th (atividade de 165,2 $\text{mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ em 29/12/2008) diluído a partir de uma solução com concentração de 1,715 $\text{kBq}\cdot\text{g}^{-1}$ em 29/12/2008, fornecida pelo IRD/CNEN (Instituto de Radioproteção e Dosimetria).

No caso do urânio, utilizou-se o ^{232}U como traçador (atividade de 107,9 $\text{mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ em 29/12/2008) diluído a partir de uma solução com concentração de 1,349 $\text{kBq}\cdot\text{g}^{-1}$ em 29/12/2008, fornecida pelo IRD.

3.2.3 PURIFICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE URÂNIO

O material residual da abertura da amostra (em meio HCl 9 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi filtrado. A solução foi percolada em uma coluna de troca iônica contendo uma resina do tipo aniônica clorídrica Dowex com granulometria de 50-100 mesh (Figura 10).

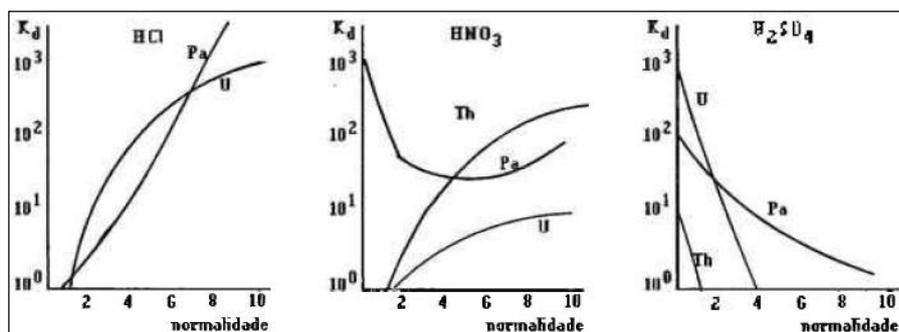
Figura 10: Coluna de troca iônica e a estrutura do monômero da resina aniônica utilizada.



Fonte: Próprio autor.

A solução que passou pela resina foi reservada para determinação de tório enquanto o urânio presente na amostra ficou retido na resina. O urânio em meio ácido clorídrico com essa concentração possui um elevado coeficiente de distribuição (Figura 11).

Figura 11: Coeficiente de distribuição (mL.g^{-1}) do Th, Pa e U em HCl, HNO_3 e H_2SO_4 na resina aniônica Dowex 50x8 (100-200 mesh) em função da concentração do ácido



Fonte: Kluge & Lieser (1980).

O coeficiente de distribuição relaciona o equilíbrio entre a concentração dos íons na fase móvel e na fase estacionária. No caso da cromatografia de íons, a fase estacionária refere-se à resina e a fase móvel ao solvente. O coeficiente de distribuição, também descrito como coeficiente de partição, é dado por:

$$k = \frac{C_E}{C_M} \quad (11)$$

Onde:

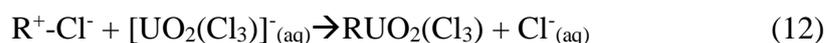
K = é o coeficiente de distribuição;

C_E = é a concentração do soluto na fase estacionária;

C_M = é a concentração do soluto na fase móvel.

Vários autores têm se utilizado desse comportamento do U e Th no sistema HCl-resina aniônica ou HNO₃-resina aniônica para separá-los quantitativamente (BONOTTO, 2004; MONTAMBAR *et al.*, 2009; SAUEIA *et al.*, 2009; SANTOS, 2001; CAMARGO, 1994).

O urânio em meio HCl 9 mol.L⁻¹ formou as seguintes reações (BONOTTO, 2004):



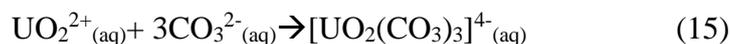
A resina (R⁺-Cl⁻) capturou os complexos de urânio ([UO₂(Cl₃)]⁻ e [UO₂(Cl₄)]²⁻) gerados em meio ao ácido clorídrico concentrado através de sua afinidade aniônica. Como os complexos de urânio formados nesse meio possuem alta estabilidade, eles foram facilmente capturados juntamente com o ferro presente na amostra deixando que outros interferentes, como metais alcalinos, alcalinos terrosos e o tório, fossem eluídos (MONTAMBAR *et al.*, 2009).

O urânio foi eluído da resina, juntamente com o ferro, através da passagem de HCl 0,1 mol.L⁻¹ gerando o deslocamento do equilíbrio químico para a formação dos íons uranila (UO₂²⁺) (ALHASSANIEHA et al., 1999).

A solução contendo o urânio foi evaporada até a secura e recebeu carbonato de amônio (NH₄CO₃) 10 % (m/v). Essa solução foi aquecida e formou-se um corpo de fundo vermelho tijolo. A adição do carbonato fez com que fosse formado o carbonato de ferro e o aquecimento deslocou o equilíbrio químico para a formação do precipitado (Equação 14).

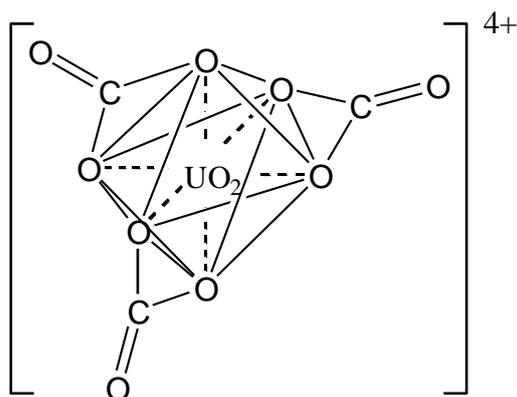


Porém, o urânio reagiu com o carbonato da seguinte forma:



O complexo muito estável gerado pelo carbonato e o íon uranila (Figura 12) (íon tricarbonato de uranila de número de coordenação 6, bipiramidal) impediu que o carbonato de ferro carregasse a uranila (GRENTHE; LAGERMAN, 1991).

Figura 12: íon tricarbonato de uranila.



Fonte: Próprio autor

O carbonato de ferro foi filtrado e a solução residual foi levada à secura e o carbonato de amônio presente foi decomposto da solução pelo aquecimento, não gerando interferências para a outra etapa, a eletrodeposição do urânio.

3.2.4 PURIFICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE TÓRIO

A solução residual da eluição pela coluna de troca iônica em meio HCl $9\ mol.L^{-1}$ foi utilizada na determinação de tório. A solução foi levada à secura e adicionou-se HNO_3 $8\ mol.L^{-1}$ para que fossem formados nitrocompostos de tório que ficaram retidos após eluição em resina; compostos interferentes como metais alcalinos, alcalinos-terrosos e urânio residual foram descartados junto com a fase móvel.

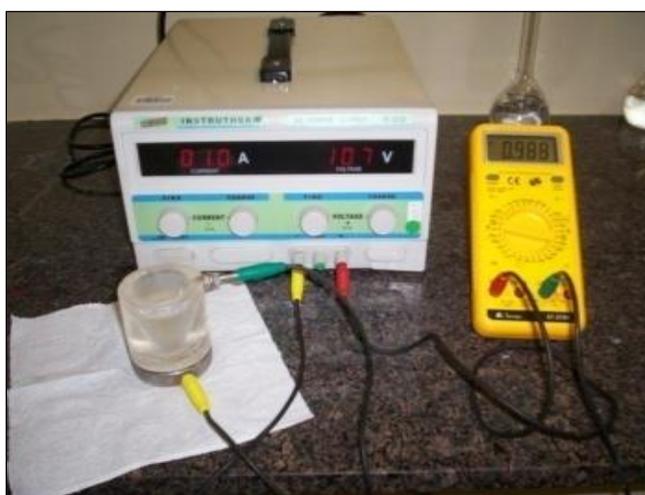
Como se pode observar na Figura 11, os nitrocompostos de tório possuem elevados coeficientes de distribuição. Isso indica que, nesse meio, os esses compostos ficam altamente retidos nas resinas aniônicas.

O tório foi retirado da fase fixa por ácido clorídrico $9\ mol.L^{-1}$, desfazendo o nitrocomposto de tório e deixando-o móvel sob a forma de Th^{4+} . A solução foi evaporada e levada para a eletrodeposição.

3.2.5 ELETRODEPOSIÇÃO

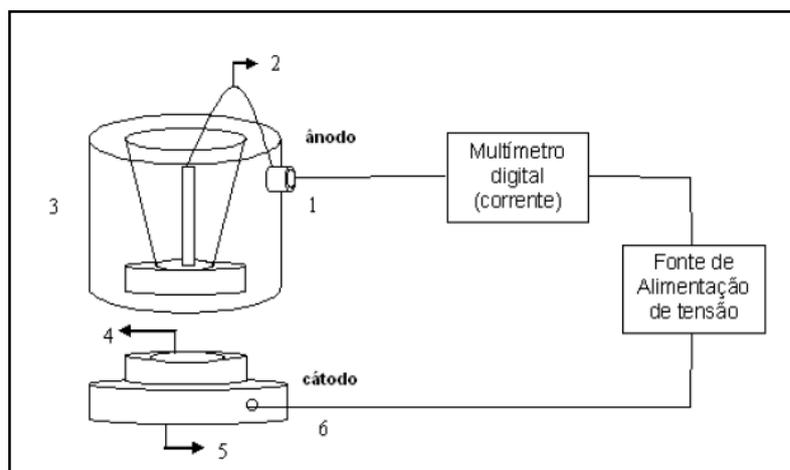
Para a execução das análises foi montado no CRCN-NE/CNEN um sistema de eletrodeposição que tem como princípio a passagem de uma corrente elétrica na solução eletrolítica (solução amostra) gerada por uma fonte de alimentação de tensão assimétrica externa (Instrutherm modelo FA-2030) aplicando-se uma diferença de potencial entre o cátodo (disco de inox onde ocorrerá a eletrodeposição) e o ânodo (eletrodo de platina). Em série com este circuito foi colocado um multímetro digital para o controle da corrente de deposição (Figuras 13 e 14).

Figura 13: Fonte de eletrodeposição montada no CRCN-NE.



Fonte: Próprio autor

Figura 14:(1) Contato para o ânodo, (2) Eletrodo de platina, (3) célula de eletrodeposição, (4) disco de inox, (5) base de inox para permitir a passagem de corrente elétrica pelo disco, (6) contato para o cátodo.



Fonte: Próprio autor

Na eletrodeposição foram fixados alguns parâmetros como concentração da solução suporte, pH da solução e a corrente de deposição. O tempo de deposição foi determinado através de um experimento da cinética de deposição dos metais.

O experimento referente à cinética de deposição do urânio baseou-se nas eletrodeposições de solução padrão de 1mL de urânio ($20 \mu\text{g.mL}^{-1}$) em meio a uma solução de eletrólito suporte (solução onde ocorre a eletrodeposição) contendo 8 mL de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 1 mol.L^{-1} com pH 1-2 e com adição de 1 mL de água (utilizada para a transferência do material do béquer para a cela de eletrodeposição). As eletrodeposições ocorreram com uma corrente de 600 mA e uma diferença de potencial oscilando em função da resistência da solução eletrolítica.

Para a análise da cinética de deposição fixou-se a concentração do metal e variou-se o tempo de eletrodeposição. Ao observar a ordem da reação, através do ajuste da respectiva função para essa ordem, determinou-se o tempo para a eletrodeposição de 99 % de todo o actínídeo em solução.

A velocidade de reação para ordem 1 é representada pelas seguintes equações:

$$v = - \frac{dc}{dt} = kc \quad (16)$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (17)$$

Onde, c é a concentração final, c_0 é a concentração inicial e k é a constante da reação.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação de ordem 1 é dado por:

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

3.2.6 CÁLCULO PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE

A atividade dos radionuclídeos emissores alfa determinados por espectrometria alfa foi expressa como (VESTERBACKA et al., 2009):

$$A = \frac{C_{LR}}{\varepsilon \cdot R_q \cdot t \cdot m} \quad (19)$$

Onde:

A = Concentração de atividade do radionuclídeo a ser determinado ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$);

C_{LR} = Contagem líquida do pico de emissões alfa do radionuclídeo a ser determinado;

ε = Eficiência de detecção;

R_q = Rendimento químico obtido a partir das contagens obtidas do traçador no espectro da análise;

t = Tempo de contagem (s);

m = Massa da amostra (kg).

A expressão para o rendimento químico é dada pela Equação 20 (VESTERBACKA et al.,2009):

$$Rq = \frac{C_{LT}}{\varepsilon.t.A_{RT}} \quad (20)$$

Onde:

C_{LT} = Contagem líquida do traçador;

A_{RT} = Atividade utilizada no traçador (Bq)

Ao substituir a equação de rendimento químico pela de atividade obteve-se:

$$A = \frac{C_{LR}}{m} \cdot \frac{A_{RT}}{C_{LT}} \quad (21)$$

3.2.7 ENERGIAS DE EMISSÕES ALFA UTILIZADAS NAS DETERMINAÇÕES

Cada radionuclídeo utilizado nas determinações possui sua energia característica, assim como uma determinada probabilidade de emissão. Por meio dessas, foi possível identificar e quantificar as concentrações de atividade para cada radionuclídeo analisado.

As linhas de emissão alfa utilizadas nas determinações de urânio foram:

Tabela 4: Energias alfa tabeladas para determinação do isótopos de urânio

Radionuclídeo	Energia (keV)	Emissão (%)
^{238}U	4151	21
^{238}U	4198	79
^{234}U	4722	28
^{234}U	4775	71
^{232}U	5263	32
^{232}U	5320	62

Fonte: National Nuclear Data Center, 2009.

As linhas de emissão alfa utilizadas nas determinações dos isótopos de tório foram:

Tabela 5: Energias alfa tabeladas para determinação de tório.

Radionuclídeo	Energia (keV)	Emissão (%)
²³² Th	3947	22
²³² Th	4012	78
²³⁰ Th	4621	23
²³⁰ Th	4687	76
²²⁹ Th	4815	9
²²⁹ Th	4838	5
²²⁹ Th	4845	56
²²⁹ Th	4901	10
²²⁹ Th	4968	6
²²⁹ Th	4979	3
²²⁹ Th	5053	7

Fonte: National Nuclear Data Center, 2009.

3.2.8 ATIVIDADE MÍNIMA DETECTÁVEL (MDA)

A Atividade Mínima Detectável (MDA) utilizada na espectrometria alfa foi determinada pela seguinte expressão (CURIE, 1960):

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65 \cdot \sqrt{C_B}}{\varepsilon \cdot R_q \cdot t \cdot m} \quad (22)$$

Onde:

C_B = Contagem da radiação na região do radionuclídeo de interesse;

ε = Eficiência de detecção;

R_q = Rendimento químico obtido a partir das contagens obtidas do traçador no espectro da análise;

t = Tempo de contagem (s);

m = Massa de amostra (kg).

Esse valor corresponde à Atividade Mínima Detectável com 95 % de confiança.

3.2.9 ENSAIOS DE LINEARIDADE PARA A ESPECTROMETRIA ALFA

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados na faixa analítica especificada. Esse parâmetro pode ser demonstrado pelo coeficiente de correlação do gráfico analítico, que deve ser o mais próximo possível de 1, dado que a inclinação da reta seja diferente de zero (BRITO et al., 2003).

Para a verificação da linearidade do método foram feitas curvas a partir de soluções com volumes de 1 litro e com concentrações conhecidas do elemento a ser analisado (Tabela 6). A partir dessas curvas foi feita a relação entre valores reais e valores encontrados.

Tabela 6: Concentrações das soluções padrões utilizados para o teste de linearidade de resposta.

Solução amostra	Concentração de urânio Esperada (ppb)	Concentração de tório esperada (ppb)
1	1,02	20,82
2	2,04	41,64
3	3,05	62,46
4	4,07	83,28
5	20,72	104,10
6	41,44	124,92

Fonte: Próprio autor.

As soluções foram evaporadas até a secura e o resíduo foi atacado com ácido clorídrico 9 mol.L⁻¹ e seguiu para a técnica de separação por troca iônica e a deposição em disco de inox por eletrodeposição.

3.2.10 VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DA TÉCNICA DE PURIFICAÇÃO

Para que houvesse uma maior confiabilidade dos resultados alfa foi necessária a verificação da exatidão. Essa verificação foi feita por meio de materiais de referência com concentrações de radionuclídeos conhecidas.

Os materiais de referência utilizados foram:

Tabela 7: Materiais de referência utilizados para teste de exatidão.

Material de referência	Nuclídeo	Concentração esperada (mBq.g ⁻¹)
IAEA 375	²³² Th	21 (19-22)
IAEA 375	²³⁸ U	24 (19-30)
IAEA 375	²³⁴ U	25 (17-32)
IAEA 312	U (total)	194 (185-205)
IAEA 135	²³⁸ U	30 (29,9-32)

Fonte: Próprio autor.

Esses materiais sofreram os mesmos processos de purificação e de leitura que as amostras. Ao final das análises, esses valores referenciados foram comparados com os encontrados.

3.3 ESPECTROMETRIA GAMA

O sistema de medidas gama utilizado teve como base um detector de germânio hiperpuro (HPGe), o detetor HPGe da Canberra[®] modelo GX2518 tipo BEGe (Broad Energy Germanium), janela de alumínio, com eficiência relativa de 27,7 % e resolução de 1,8 keV (largura do pico a meia altura) para a energia de 1332 keV do ⁶⁰Co. O detector estava posicionado no interior de uma blindagem de chumbo de baixa radiação de fundo e foi resfriado com nitrogênio líquido, com taxa de consumo de cerca de 1,8 litros por dia. O detector estava acoplado a um sistema eletrônico convencional, incluindo um pré-amplificador Canberra[®] modelo 2002CSL e um analisador multicanal onde o espectro de raios gama é acumulado em 8192 canais. A análise de dados foi efetuada utilizando-se o software Genie 2000 da Canberra[®].

3.3.1 CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE DETECÇÃO

Através da espectrometria gama, foi possível identificar os radionuclídeos contidos na amostra. Para tanto, necessitou-se da calibração canal versus energia para determinar as energias dos fotopicos que aparecem no espectro. A calibração em energia é feita a partir da medida de uma ou mais fontes-padrão, com energias bem conhecidas e dentro da faixa de interesse. Após tal determinação, construiu-se uma curva linear que relaciona a energia com seu respectivo canal.

Para calibração em energia do espectrômetro gama foi utilizada uma fonte padrão selada pontual de ^{152}Eu certificada pelo IRD/CNEN. O ^{152}Eu foi utilizado, pois esse radionuclídeo é gerador de 14 fotopicos gama de boa probabilidade de emissão e energias bem distribuídas pelo espectro. Esses fótons vão desde 121,78 keV até 1408 keV.

Para quantificar a atividade específica do radionuclídeo de interesse, ou seja, inferir sua atividade, utilizou-se a área do fotopico gama emitido pelo radionuclídeo, que é convertida em atividade através da eficiência associada àquela região do espectro.

A eficiência relativa de detecção gama foi definida como a razão entre o número de fótons que foram detectados e o número de fótons que foram emitidos e pode ser expressa como:

$$\varepsilon = \frac{(C - C_{Bg})}{A.t.\gamma} \quad (23)$$

Onde:

C = contagem na região do fotopico;

C_{Bg} = contagem da radiação de fundo na região do fotopico;

A = atividade total do padrão utilizado na calibração;

γ = probabilidade de emissão para a energia gama utilizada.

Obtida a eficiência de detecção para vários valores de energia (E) no intervalo de interesse, foi preciso ajustar uma função para a eficiência do detector. Nesse trabalho, a função usada foi composta pela soma de duas exponenciais, multiplicada por uma terceira exponencial (Equação 24) (GENEZINI, 2004):

$$\varepsilon = (P_1 \cdot e^{P_2 \cdot E} + P_3 \cdot e^{P_4 \cdot E}) \cdot e^{\left(\frac{\mu}{\rho} \cdot P_5\right)} \quad (24)$$

Os parâmetros P_i (1, 2, 3, 4 e 5) são ajustados, sendo particularmente P_5 o parâmetro relacionado à espessura do material atenuador de fótons.

Uma das exponenciais do primeiro termo está associada à região de alta energia da curva e a outra está associada à região de energias intermediárias. A terceira exponencial está relacionada à atenuação de fótons na região inativa do germânio, onde μ é o coeficiente de atenuação e ρ é a densidade. Este último termo tem grande importância na região de baixa energia.

Como o coeficiente de atenuação de massa do germânio (μ/ρ) é independente da energia do fóton, utilizou-se a equação 25:

$$\varepsilon = (P_1 \cdot e^{P_2 \cdot E} + P_3 \cdot e^{P_4 \cdot E}) \cdot e^{[-(a_1 \cdot E^{a_2} + a_3 E^{a_4}) \cdot P_5]} \quad (25)$$

onde os termos a_i ($i = 1,2,3,4$) e a fórmula de μ/ρ ($-(a_1 \cdot E^{a_2} + a_3 E^{a_4})$) foram extraídos a partir de dados da literatura (GENEZINI, 2004), e as constantes possuem os seguintes valores:

$$a_1 = 0,05757, a_2 = -0,416, a_3 = 0,000465, a_4 = -2,943.$$

A eficiência do detector em função da energia foi determinada previamente, utilizando-se uma matriz sólida de densidade similar à das amostras à qual se adicionou uma

quantidade conhecida de uma solução padrão de ^{152}Eu , ^{133}Ba e ^{241}Am sob a mesma geometria da amostra. Através dessa determinação foi levantada a curva de eficiência do sistema de detecção em função da energia do fóton gama.

3.3.2 DETERMINAÇÃO GAMA DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVIDADE DE URÂNIO E TÓRIO

Para as determinações gama, uma alíquota de cerca de 50 g de cada amostra foi colocada em recipientes de polietileno. O recipiente foi similar ao utilizado para a calibração em eficiência, de forma a reproduzir a geometria de calibração. As leituras foram realizadas por um tempo de aquisição de 80.000 segundos.

O ^{232}Th possui baixa energia gama (63,8 keV) com uma baixa probabilidade de emissão (0,263%) dificultando sua determinação direta. Porém, levando em conta que o ^{232}Th está em equilíbrio secular com o ^{228}Ra , pode-se determinar a concentração do radionuclídeo gerador (^{232}Th) pelo seu filho (^{228}Ra). Determinou-se o ^{228}Ra pelo seu descendente direto, o ^{228}Ac , que emite raios gama de 911 keV, 338 keV e 969 keV, com probabilidades de emissão de 26%, 11% e 16%.

Os dois principais fótons gama emitidos após a desintegração beta do ^{234}Th para a produção do ^{234}Pa (63 keV, 93 keV) foram utilizados na determinação indireta do ^{238}U , além do fóton de 1001 keV emitido pelo $^{234\text{m}}\text{Pa}$. A determinação do ^{238}U , pelas duas primeiras linhas gama, sofre considerável interferência devido à presença da borda Compton gerada no espectro gama, além de sofrer diminuição da eficiência de detecção por causa da auto-absorção da amostra. Porém, essas linhas gama são as muito utilizadas em outros trabalhos, pois o urânio-238 não possui linhas com probabilidade de emissão suficiente para que possam ser utilizadas nesse tipo de espectrometria (VESTERBACKA et al, 2009).

A equação utilizada para as determinações por espectrometria através do detector HPGe foi:

$$A = \frac{(C - C_{Bg})}{\varepsilon.t.m.\gamma} \quad (26)$$

Onde:

A = atividade específica da amostra (Bq.kg^{-1});

C = contagem na região do fotopico;

C_{Bg} = contagem da radiação de fundo na região do fotopico;

γ = probabilidade de emissão para energia gama utilizada.

M = massa de amostra (kg).

3.3.3 ATIVIDADE MÍNIMA DETECTÁVEL (MDA)

A Atividade Mínima Detectável (MDA) utilizada na espectrometria gama foi determinada pela seguinte expressão (VESTERBACKA et al., 2009).

$$MDA = \frac{4,65 \cdot \sqrt{C_{Bg}}}{\varepsilon \cdot \gamma \cdot t \cdot m} \quad (27)$$

Onde:

C_{Bg} = contagem da radiação de fundo na região do radionuclídeo de interesse;

E = eficiência de detecção;

γ = probabilidade de emissão da linha gama utilizada na análise;

t = tempo de contagem (s);

m = massa de amostra (kg).

Esse valor foi utilizado para uma Atividade Mínima Detectável com 95 % de confiança (VESTERBACKA et al, 2009).

3.3.4 VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DA TÉCNICA GAMA

Para assegurar uma maior confiabilidade dos resultados da espectrometria gama foi necessária a verificação da exatidão. Essa verificação foi feita utilizando-se um material de referência com concentrações de radionuclídeos conhecidas. Os materiais de referência utilizados foram:

Tabela 8: Materiais de referência utilizados para teste de exatidão.

Material de referência	Nuclídeo	Concentraçãoesperada mg.kg ⁻¹
IAEA 312	Th (total)	91,4 (81,3-101,5)
IAEA 312	U (total)	16,5 (15,7-17,4)
IAEA 314	Th (total)	17,8 (16,8-18,8)
IAEA 314	U (total)	56,8 (52,9-60,7)

Fonte: Próprio autor.

Esses materiais sofreram os mesmos processos de leitura que as amostras. Ao final das análises, os valores referenciados foram comparados com os encontrados experimentalmente

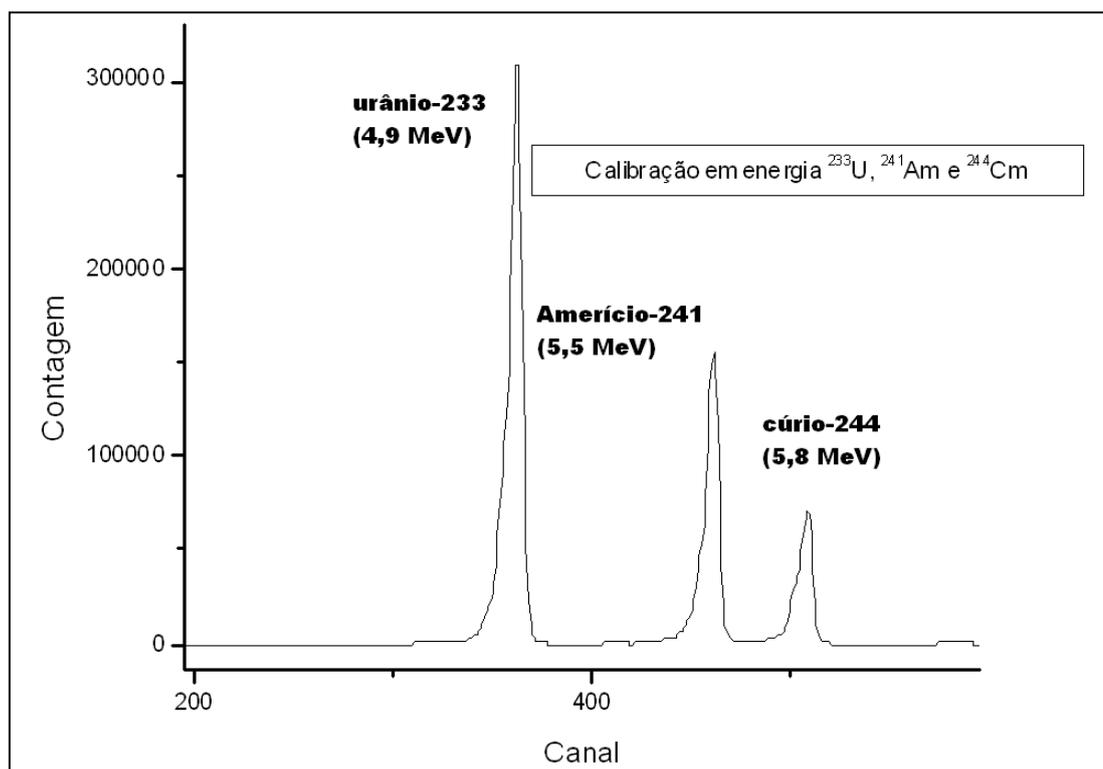
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROMETRIA ALFA

4.1.1 RESULTADOS DE CALIBRAÇÃO ALFA

A contagem da fonte mista utilizada para a calibração gerou o espectro mostrado na Figura 15:

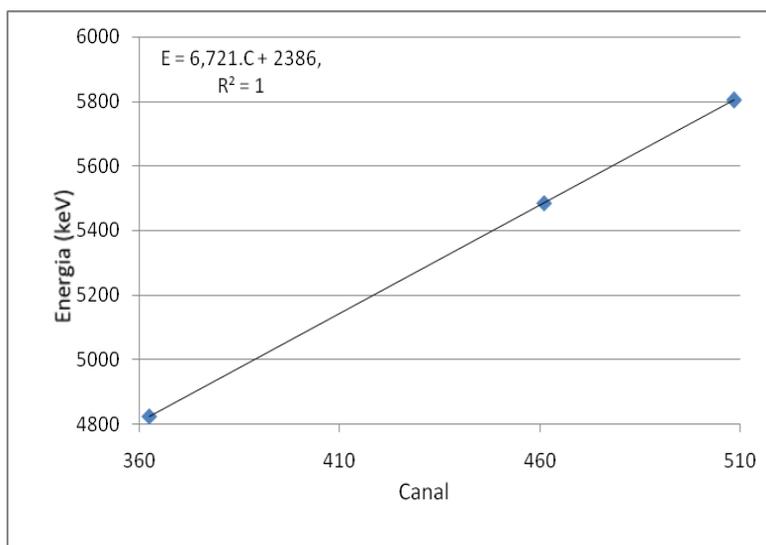
Figura 15: Espectro gerado durante a calibração em energia do detector barreira de superfície



Fonte: Próprio autor.

A curva de calibração (Figura 16) que foi utilizada durante o decorrer do presente trabalho foi obtida a partir do espectro da fonte mista (Figura 15).

Figura 16: Curva de calibração em energia do detector barreira de superfície obtida com a fonte mista de ^{233}U , ^{241}Am e ^{244}Cm .



Fonte: Próprio autor.

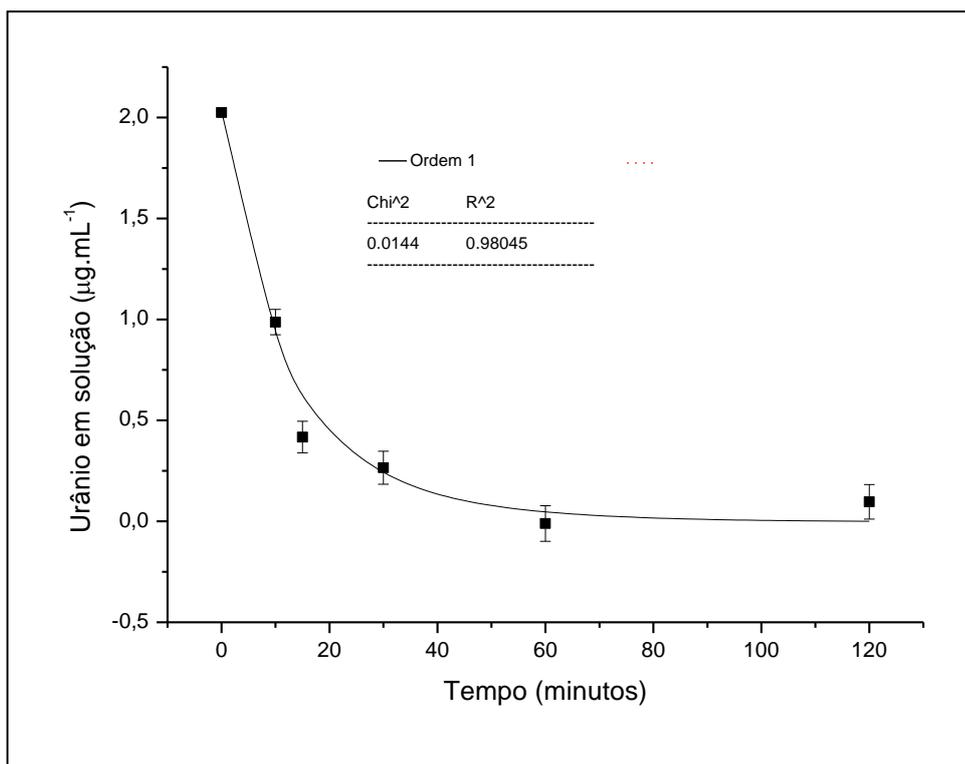
A curva obtida mostrou uma excelente correlação entre os canais e as energias dos radionuclídeos utilizados. Isso ficou evidente a partir do coeficiente de correlação com um valor igual a 1.

Além da calibração em energia, a calibração em eficiência do espectrômetro alfa foi determinada. Essa calibração foi feita com uma fonte depositada em disco de inox de ^{241}Am (77S97) com $1025,3 \alpha \cdot \text{s}^{-1}$ em 02/09/97, com uma geometria 2π , fornecida pelo IRD/CNEN, com um afastamento do detector de 5 mm. Como resultado obteve-se o valor de uma eficiência de detecção de $29,65 \pm 0,04 \%$.

4.1.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CINÉTICA DE ELETRODEPOSIÇÃO

Como resultado do experimento da cinética de deposição do urânio obteve-se o seguinte gráfico:

Figura 17: Cinética de eletrodeposição do urânio



Fonte: Próprio autor.

A Figura 17 mostra a concentração residual de urânio em solução após os diversos tempos de deposição. O ajuste da função gerou um coeficiente de correlação de 0,98045. Ao se ajustar o modelo encontrou-se a equação 28:

$$\ln c = \ln(2,03264) - (0,08364).t \quad (28)$$

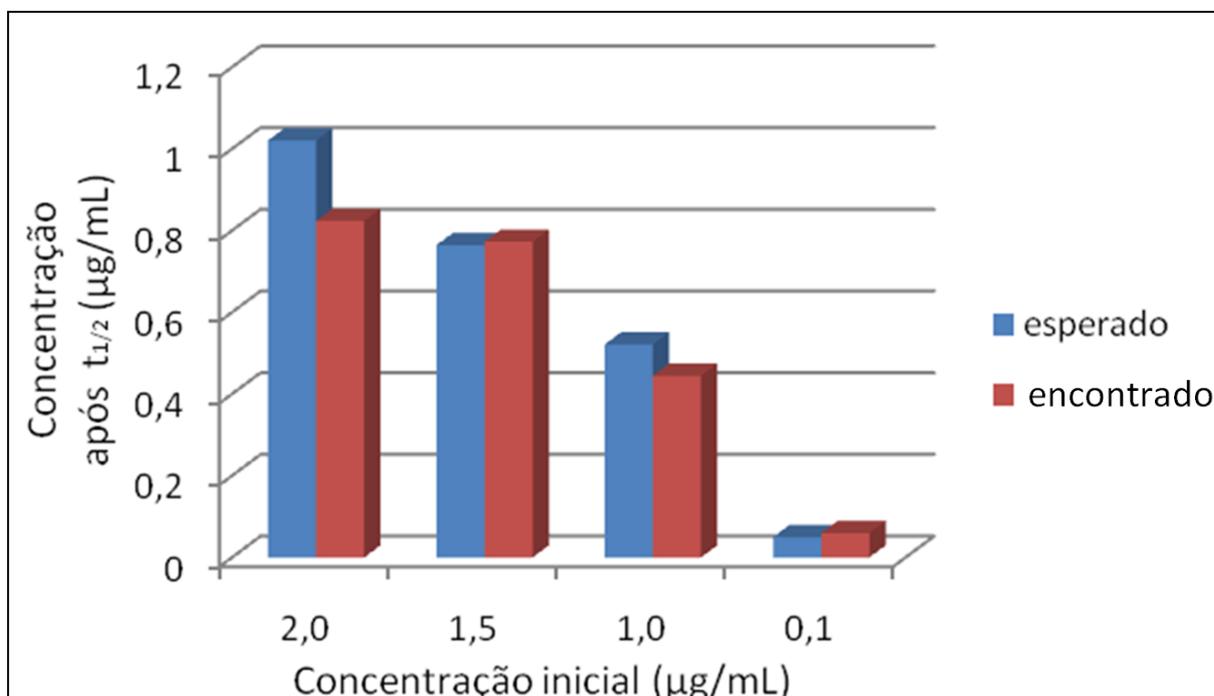
Onde:

$$K = 0,08364 \text{ min}^{-1}; C_0 = 2,03264 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}; t_{1/2} = 8,29 \text{ min.}$$

Para confirmar a ordem da cinética de reação, o experimento foi refeito com o tempo de eletrodeposição igual à meia-vida do ajuste de ordem 1 (8,29 minutos) e com as

concentrações iniciais variando de 0,1 a 2,0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Como resultado encontrou-se o seguinte gráfico:

Figura 18: Experimento fixando o tempo de deposição ($t_{1/2}$) e variando as concentrações iniciais de urânio.

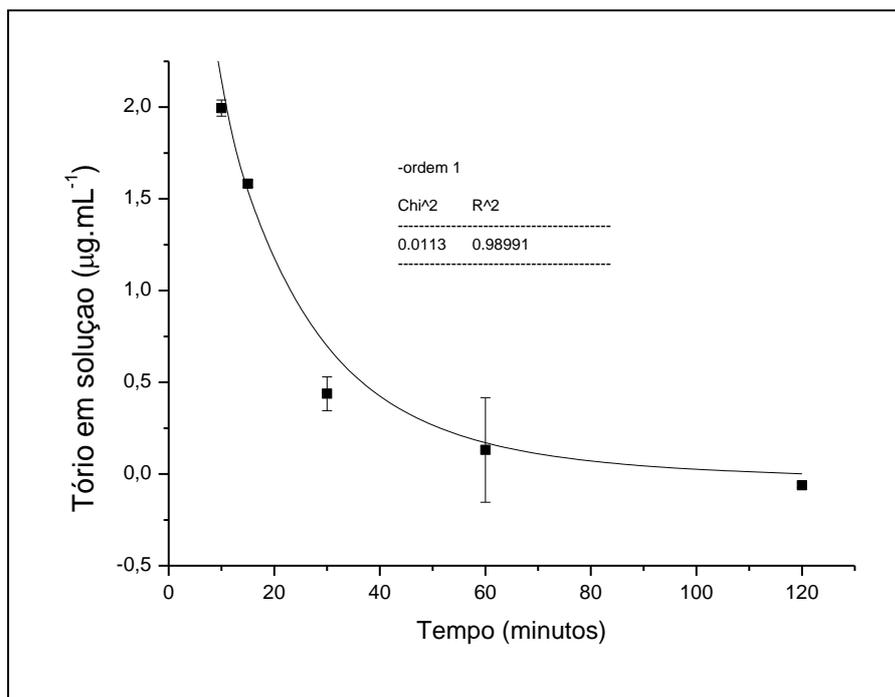


Fonte: Próprio autor.

O experimento confirmou a ordem de reação, pois ao fazer as eletrodeposições com o tempo de meia-vida (obtido com o ajuste da equação 18) as concentrações iniciais diminuíram aproximadamente à metade da concentração inicial. Além disso, confirmou-se que o tempo para depositar 99 % do urânio presente em solução, segundo a função de ajuste encontrada, é igual a 55 minutos.

Como resultado do experimento da cinética de deposição do tório obteve-se o seguinte gráfico:

Figura 19: Cinética de eletrodeposição do tório



Fonte: Próprio autor.

onde o ajuste da função de ordem 1 gerou um coeficiente de correlação (0,98991). Esse modelo ajustado gerou a seguinte função:

$$\ln c = \ln(4,02046) - (0,06718) \cdot t \quad (29)$$

Onde:

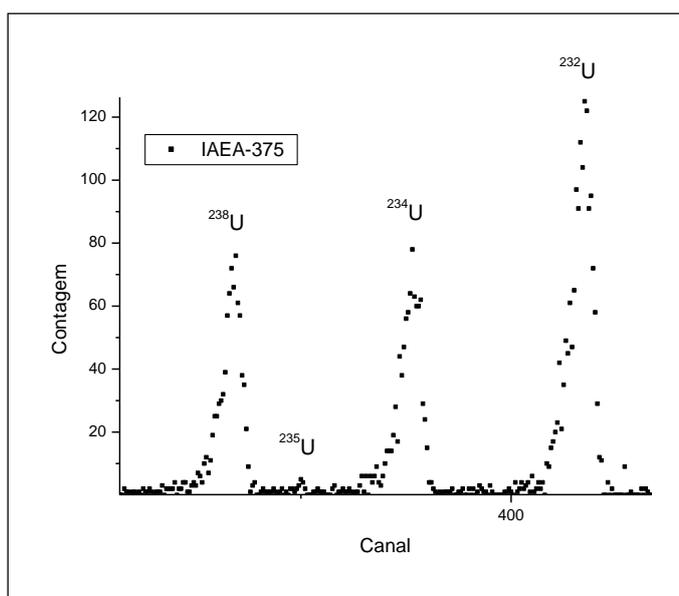
$K = 0,06718 \text{ min}^{-1}$; $C_0 = 4,02046 \text{ mg.L}^{-1}$; $t_{1/2} = 10,3 \text{ min}$.

O experimento confirmou que a reação é de ordem 1, e que o tempo para depositar 99 %, segundo a função de ajuste encontrada, é igual a 68,5 minutos para o tório.

4.1.3 RESULTADOS OBTIDOS NAS AMOSTRAS POR ESPECTROMETRIA ALFA

As amostras apresentaram um espectro alfa com boa resolução (largura a meia altura do pico variando entre 70 e 90 keV) e sem interferentes na região de interesse utilizada nas determinações do ^{238}U e do ^{234}U , como pode ser observado na Figura 20.

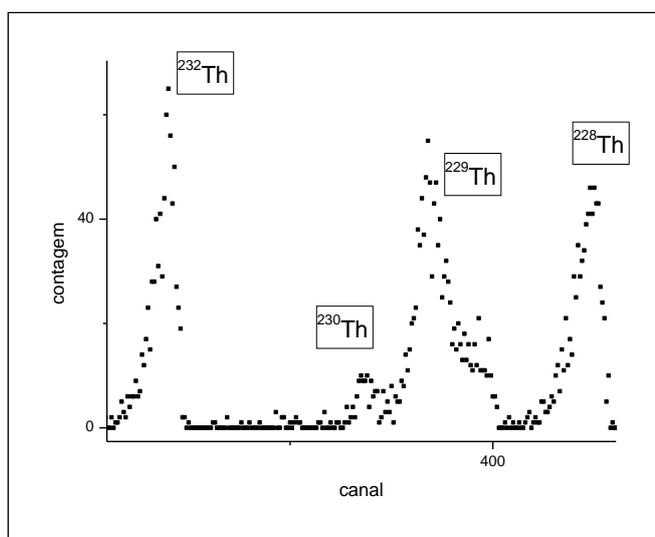
Figura 20: Espectro alfa utilizado na determinação de ^{238}U e ^{234}U em material de referência IAEA-375.



Fonte: Próprio autor.

As purificações tornaram possíveis a análise seqüencial do ^{232}Th e do ^{230}Th , ou seja, se as purificações não tivessem sido realizadas o tório presente nas amostras impediria a discriminação, no espectro, das partículas emitidas pelo urânio e pelo próprio tório. Essas análises geraram espectros semelhantes ao observado na Figura 21.

Figura 21: Espectro de amostra de areia mineral.



Fonte: Próprio autor.

A técnica também gerou as seguintes Atividades Mínimas Detectáveis:

Tabela 9: Atividade Mínima Detectável (MDA) para determinação alfa.

Energia(MeV)	Nuclídeo	MDA (Bq/kg)
4,2	^{238}U	13
4,7	^{234}U	28
4,0	^{232}Th	11
4,7	^{230}Th	21

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos pela espectrometria alfa para o urânio-238 e seu descendente, urânio-234, geraram os valores indicados na Tabela 10:

Tabela 10: Atividades específicas de urânio-238 e urânio-234.

Alfa	^{238}U (Bq.kg ⁻¹)	^{234}U (Bq.kg ⁻¹)
zirconita I	3.969 ± 388	3.685 ± 156
zirconita II	5.882 ± 470	4.624 ± 398
zirconita III	4.203 ± 373	3.822 ± 120
zirconita B	9.829 ± 663	6.134 ± 560
zirconita E	4.807 ± 406	4.476 ± 606
zirconita F	12.256 ± 885	13.508 ± 1.023
Cianita A	60 ± 7	72 ± 10
Cianita B	700 ± 89	840 ± 90
Rutilo I	581 ± 79	704 ± 248
Rutilo II	815 ± 46	937 ± 54
Ilmenita	344 ± 34	401 ± 22
Ilmenita D	767 ± 92	918 ± 40

***Incerteza para 95 % de confiança.**

Fonte: Próprio autor.

Os resultados das análises por espectrometria alfa mostraram concentrações de ^{238}U variando de 60 a 12.256 Bq.kg⁻¹, com um valor médio de 3.634 Bq.kg⁻¹. Todas as amostras de zirconita, no entanto, apresentaram valores maiores do que a média. O valor médio observado nas amostras de zirconita foi de 6.723 Bq.kg⁻¹, enquanto que o valor médio encontrado para as outras areias minerais associadas foi de 545 Bq.kg⁻¹, ou seja, dentre as areias minerais presentes no depósito, as que merecem maior atenção, do ponto de vista da proteção radiológica, são as de zirconio. O urânio-234 demonstrou estar em equilíbrio com seu nuclídeo pai, ao apresentar concentrações similares.

Os resultados obtidos pela espectrometria alfa para o tório-232 e para o tório-230, descendente do urânio-238, geraram os valores na Tabela 11:

Tabela 11: Atividades específicas de tório-232 e tório-230.

Alfa	$^{232}\text{Th}(\text{Bq.kg}^{-1})$	$^{230}\text{Th}(\text{Bq.kg}^{-1})$
zirconita I	852 ± 83	3.243 ± 610
zirconita II	1.443 ± 95	4.083 ± 754
zirconita III	915 ± 110	3.377 ± 618
zirconita B	2.500 ± 227	6.134 ± 1.094
zirconita E	1014 ± 50	9.540 ± 2.015
zirconita F	7.205 ± 718	13.500 ± 2.508
Cianita A	40 ± 13	63 ± 12
Cianita B	440 ± 37	738 ± 144
Rutilo I	353 ± 33	614 ± 125
Rutilo II	500 ± 46	859 ± 107
Ilmenita	966 ± 100	361 ± 58
Ilmenita D	1.350 ± 125	810 ± 153

***Incerteza para 95 % de confiança.**

Fonte: Próprio autor.

O tório-230 demonstrou estar em equilíbrio com seu nuclídeo pai (urânio-234) ao se comportar de forma semelhante.

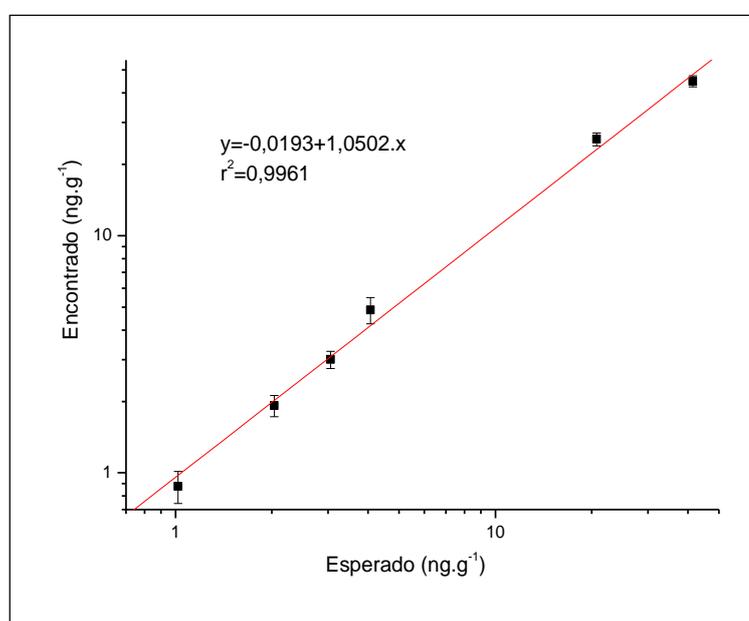
Os resultados mostraram concentrações de tório-232 variando de 40 a 7.205 Bq.kg⁻¹ e um valor médio de 1.465 Bq.kg⁻¹. A maior parte das concentrações de atividade encontradas teve valores menores do que o valor médio. Contudo, duas amostras tiveram concentrações acima do valor médio, a zirconita B (com atividade específica de 2500 Bq.kg⁻¹) e zirconita F (com atividade específica de 7205 Bq.kg⁻¹). Isso reforça a necessidade de maior atenção, do ponto de vista da proteção radiológica, para as amostras de zirconita.

4.1.4 TESTE DE LINEARIDADE PARA A ESPECTROMETRIA ALFA

O teste de linearidade é uma forma de verificação da proporcionalidade dos valores encontrados pela técnica com os valores reais. Dessa forma, pode-se fazer uma relação entre o valor esperado e o valor encontrado e verificar a exatidão da técnica para uma determinada faixa de concentração.

Como resultado do teste de linearidade para o urânio por espectrometria alfa foi encontrada a seguinte curva:

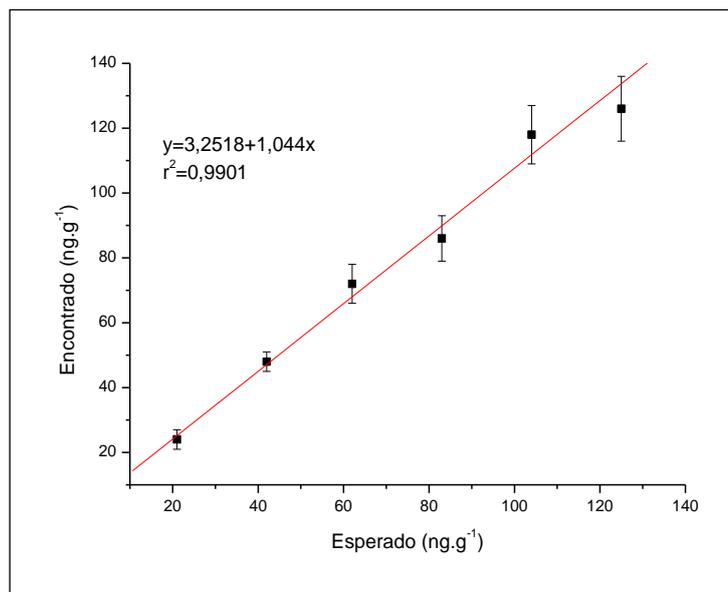
Figura 22: Teste de linearidade para o urânio.



Fonte: Próprio autor.

A curva apresentou uma forte correlação linear, que pode ser observada através do quadrado do coeficiente de correlação igual a 0,9961. Além disso, a inclinação da reta demonstrou uma razão de aproximadamente 1 entre o valor encontrado e o esperado.

Para o tório, a curva de linearidade encontrada está mostrada na Figura 25.

Figura 23: Teste de linearidade para o tório.

Fonte: Próprio autor.

Essa curva apresentou uma boa linearidade ($r^2=0,9901$) e um coeficiente angular próximo a 1 (significando valores próximos entre os valores encontrados e esperados), porém apresentou um coeficiente linear igual a 3,2518.

4.1.5 EXATIDÃO DA METODOLOGIA ALFA

A determinação da exatidão de uma metodologia é feita através da análise de amostras com concentrações conhecidas e os valores encontrados são comparados com os valores referenciados. Uma forma de comparar esses valores é através do erro relativo (Equação 30).

$$erro(\%) = \frac{(valor\ encontrado - valor\ real)}{valor\ real} \times 100 \quad (30)$$

A verificação da exatidão da metodologia de espectrometria alfa apresentou os seguintes resultados:

Tabela 12: Resultados obtidos para materiais de referência.

Material de referência	Nuclídeo	Concentração esperada (mBq.g ⁻¹)	Concentração encontrada	Erro Relativo (%)
IAEA 375	²³² Th	20,5 (19,2-21,9)	18,9 ± 1,8	-7
IAEA 375	²³⁸ U	24,4 (19,0-29,8)	23,5 ± 2,1	-4
IAEA 375	²³⁴ U	25 (17-32)	24,4 ± 2,2	-4
IAEA 312	U (total)	194 (185-205)	186 ± 9	-4
IAEA 135	²³⁸ U	30 (29,9-32)	28,1 ± 3,0	-7

***Incerteza para 95 % de confiança.**

Fonte: Próprio autor.

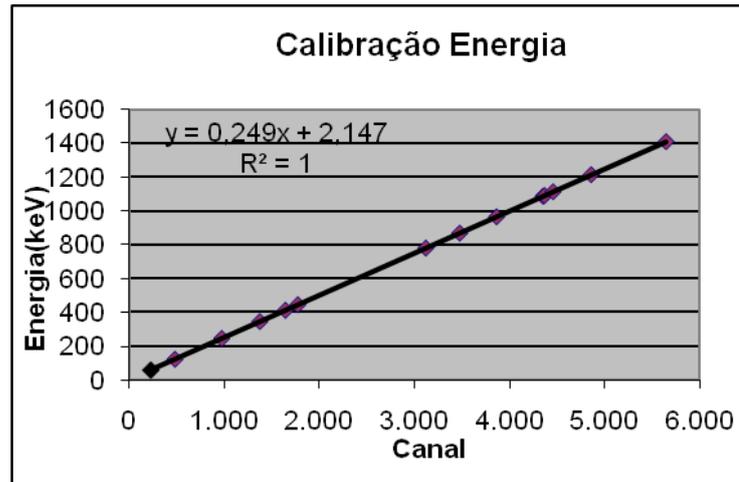
Os valores encontrados ficaram muito próximos dos referenciados. Foram observados erros relativos variando de -4 à -7 % e valor médio de -5 %. Os erros relativos tiveram valores negativos causados, provavelmente, pelas perdas durante o processo de digestão das amostras.

4.2 ESPECTROMETRIA GAMA

4.2.1 RESULTADOS DE CALIBRAÇÃO GAMA

Como resultado da calibração em energia construiu-se a curva da Figura 26:

Figura 24: Curva de calibração em energia do detector HPGe.

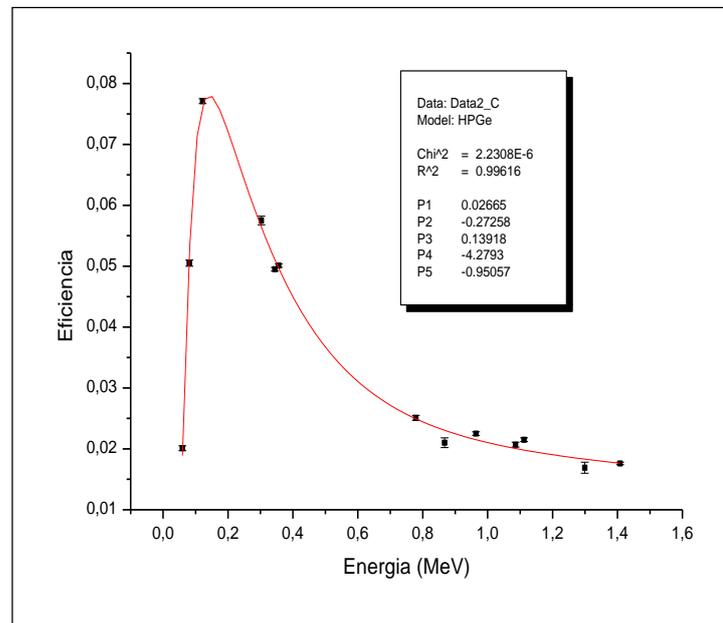


Fonte: Próprio autor.

Verificou-se a relação linear entre a energia dos fótons incidentes e a altura dos pulsos gerados. Esse fato é comprovado através do R^2 igual a 1.

Como resultado da calibração em eficiência obteve-se a seguinte curva:

Figura 25: Curva de calibração do sistema de espectrometria gama (HPGe).



Fonte: Próprio autor.

A curva de calibração demonstrou bom ajuste através do coeficiente de correlação ($r^2=0,99616$) e uma boa aproximação entre o modelo teórico e o experimental, observado pelo valor do χ^2 razoavelmente baixo ($\chi^2=2,2 \times 10^{-6}$) para um valor de uma população de $N=13$.

A função de ajuste encontrada para o sistema de espectrometria gama (HPGe) utilizada nas análises foi a seguinte:

$$\varepsilon = (0,02665 \cdot e^{-2,7258 \cdot E} + 0,13918 \cdot e^{-4,2793 \cdot E}) \cdot e^{[-(0,05757 \cdot E^{-0,416} + 0,000465 E^{-2,943}) \cdot -0,95057]} \quad (31)$$

Os limites de detecção encontrados para a espectrometria gama estão expressos na Tabela 13:

Tabela 13: Atividade Mínima Detectável (MDA) para determinação gama.

Energia(keV)	Nuclídeo	MDA (Bq.kg ⁻¹)
63	²³⁸ U	70
93	²³⁸ U	30
1001	²³⁸ U	140
338	²³² Th	6
911	²³² Th	5
969	²³² Th	9

Fonte: Próprio autor.

As Atividades Mínimas Detectáveis encontradas para o urânio-238 por espectrometria gama foram muito maiores do que as encontradas por espectrometria alfa, mesmo utilizando uma massa de amostra 500 vezes maior. As linhas gama do ²³⁴Th (63 e 93 keV), por estar em região de baixa energia, recebem forte influencias da radiação de fundo, enquanto que a linha do ^{234m}Pa possui uma baixa probabilidade gama de emissão (. Esses fatores são as principais causas dos elevados valores para as Atividades Mínimas Detectáveis na espectrometria gama para a determinação do ²³⁸U.

Porém, para a determinação do tório-232 por espectrometria gama com o HPGe, as Atividades Mínimas Detectáveis ficaram próximas aos valores encontrados por

espectrometria alfa (11 Bq.kg^{-1}). Isso ocorreu, pois a massa utilizada para a espectrometria gama é muito maior do que a utilizada na espectrometria alfa.

4.2.2 RESULTADOS DA ESPECTROMETRIA GAMA PARA AS AMOSTRAS

Para a verificação da exatidão da técnica foi feita a análise gama em materiais de referência. Os resultados obtidos geraram a Tabela 14:

Tabela 14: Resultados obtidos para materiais de referência em espectrometria gama HPGe.

Material de referência	Elemento	Energia (keV)	Concentração encontrada (mg.kg^{-1})	Concentração esperada (mg.kg^{-1})	Erro relativo (%)
IAEA 312	Th (total)	338	$99,9 \pm 1,8$	91,4 (81,3-101,5)	9
		911	$106,2 \pm 1,2$		16
		969	$109,2 \pm 1,7$		19
IAEA 312	U (total)	63	$18,8 \pm 4,2$	16,5 (15,7-17,4)	14
		93	$44,9 \pm 0,8$		172
		1001	ND		ND
IAEA 314	Th (total)	338	$18,0 \pm 1,2$	17,8 (16,8-18,8)	1
		911	$18,2 \pm 0,8$		2
		969	$20,3 \pm 0,8$		14
IAEA 314	U (total)	63	$59,5 \pm 3,3$	56,8 (52,9-60,7)	5
		93	$73,5 \pm 1,0$		29
		1001	$52,2 \pm 0,8$		-8

***Incerteza para 95 % de confiança. ND=NãoDetectado.**

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos para os materiais de referência geraram valores com erros menores que 20 %, com exceção da linha de 93 keV.

A determinação gama do urânio-238 com a energia de 93 keV sofre forte influência da concentração de ^{232}Th presente na amostra, pois o ^{228}Ac , radionuclídeo filho do tório-232, possui emissão gama nessa mesma região do espectro com probabilidade de emissão de 3,1 % (MATSUDA & ABRÃO, 1973).

Os resultados das determinações de urânio-238 por espectrometria gama nas amostras de areias minerais geraram a Tabela 15:

Tabela 15: Resultados das análises de urânio-238 por espectrometria gama HPGe.

Amostra	Fotopicogama		
	63 keV (Bq.kg ⁻¹)	93 keV (Bq.kg ⁻¹)	1001 keV (Bq.kg ⁻¹)
zirconita I	1.799 ± 105	3.525 ± 25	4.490 ± 198
zirconita II	2.296 ± 126	5.248 ± 34	5.607 ± 227
zirconita III	1.887 ± 214	3.665 ± 53	4.745 ± 405
zirconita B	4.004 ± 153	8.159 ± 39	9,560 ± 282
zirconita E	776 ± 68	4.452 ± 12	5.132 ± 160
zirconita F	2.784 ± 54	14.996 ± 24	13.972 ± 24
Cianita A	ND	167 ± 11	ND
Cianita B	1.075 ± 129	1.725 ± 34	1.037 ± 169
Rutilo I	647 ± 113	1.240 ± 29	810 ± 159
Rutilo II	1.056 ± 131	1.809 ± 35	1.215 ± 189
Ilmenita	ND	925 ± 28	ND
Ilmenita D	938 ± 151	2.247 ± 39	1.141 ± 204

*Incerteza para 95 % de confiança. ND= Não Detectado.

Fonte: Próprio autor.

As atividades específicas encontradas utilizando-se as linhas de 93 e 1001 keV apresentaram valores semelhantes, em amostras com concentração de atividade maior que 3000 Bq.kg⁻¹. As amostras que apresentaram atividades de urânio-238 menores que 3000 Bq.kg⁻¹, no entanto, geraram valores de atividades diferentes pela análise gama das linhas de 1001 keV e 93 keV. Contudo, os valores encontrados pela espectrometria alfa e pela

espectrometria gama, pela linha de 1001 keV, geraram valores semelhantes, entre si, para todas as amostras.

Além disso, a linha gama de 63 keV gerou valores menores do que as outras duas linhas gama utilizadas nas determinações do urânio. Provavelmente, isso ocorreu porque essa linha gama se localiza em uma região de baixa energia, causando forte interferência do efeito Compton sobre o fotopico.

Para o tório-232, por outro lado, a espectrometria gama gerou os valores mostrados na Tabela 16:

Tabela 16: Resultado das análises de tório-232 por espectrometria gama HPGe.

Amostra	Fotopicogama		
	338 keV (Bq.kg ⁻¹)	911 keV (Bq.kg ⁻¹)	969 keV (Bq.kg ⁻¹)
zirconita I	801 ± 13	891 ± 9	871 ± 9
zirconita II	1.320 ± 17	1.452 ± 12	1.466 ± 13
zirconita III	856 ± 28	965 ± 18	960 ± 19
zirconita B	2.539 ± 19	2.795 ± 12	2.791 ± 16
zirconita E	953 ± 6,4	1.081 ± 5	1.028 ± 11
zirconita F	6.719 ± 36	7.864 ± 13	6.996 ± 24
Cianita A	37,0 ± 4,9	40 ± 3	27 ± 5
Cianita B	412 ± 14	435 ± 11	453 ± 13
Rutilo I	319 ± 14	360 ± 10	349 ± 11
Rutilo II	535 ± 17	604 ± 13	596 ± 144
Ilmenita	951 ± 19	1.039 ± 15	1.011 ± 18
Ilmenita D	1.280 ± 23	1.413 ± 16	1.388 ± 21

***Incerteza para 95 % de confiança.**

Fonte: Próprio autor.

Os valores encontrados para as três linhas foram próximos. Porém, a linha de 338 keV gerou valores, para todas as amostras, menores do que as outras linhas gama. A comparação das técnicas de espectrometria alfa e gama foi efetuada com a utilização de testes estatísticos, como ANOVA e teste T.

4.3 COMPARAÇÃO ENTRE TÉCNICAS

A Tabela 17 expressa os resultados da análise de variância dos resultados obtidos para a determinação de ^{238}U pelas técnicas alfa e gama.

Tabela 17: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as quatro metodologias de determinação de urânio-238 (alfa, 63 keV, 93 keV e 1001 keV).

Pesquisa	gl	SQ	MQ	F	P
Fator A (técnica)	3	63653582	21217861	6,82	0,001
Fator B (Amostra)	9	394291200	43810133	14,09	0,000
erro	27	83970092	3110003		
Total	39	541914874			

Fonte: Próprio autor.

A análise de variância mostrou uma diferença significativa entre as técnicas ($P < 0,05$). Após essa verificação foi feito o teste T (pareado) para as técnicas. O resumo dos resultados obtidos por esse teste está expresso na Tabela 18:

Tabela 18: Resultado das análises das técnicas de determinação de ^{238}U pelo teste T.

Técnicas	T (calculado)	P (encontrado)	Valores encontrados (95 % de confiança)
alfa – gama (63 keV)	2,62	0,028	Diferentes
alfa – gama (93 keV)	-0,80	0,445	Não diferentes
alfa – gama (1001 keV)	-2,25	0,051	Não diferentes
gama (93 keV) – gama (63 keV)	2,71	0,024	Diferentes
gama (93 keV) – gama (1001 keV)	-0,22	0,832	Não diferentes
gama (63 keV) – gama (1001 keV)	-2,77	0,022	Diferentes

Fonte: Próprio autor.

O teste T mostrou que a linha de 63 keV gerou valores diferentes de todas as outras técnicas. Isso confirmou a interferência, no espectro gama, do Efeito Compton na linha de 63 keV.

Quando foi feita a análise de variância para as outras três técnicas encontrou-se a seguinte Tabela:

Tabela 19: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as 3 metodologias de determinação de urânio-238 (alfa, 93 keV e 1001 keV).

Pesquisa	gl	SQ	MQ	F	P
Fator A (técnica)	2	874035	437018	0,92	0,415
Fator B (Amostra)	9	459529363	51058818	108,04	0,000
erro	18	8506745	472597		
Total	29	468910143			

Fonte: Próprio autor.

Com as três metodologias para determinar urânio-238 (espectrometria alfa, espectrometria gama pela linha de 93 keV e a espectrometria gama pela linha de 1001 keV) a análise de variância revelou que a hipótese nula é verdadeira, ou seja, os valores encontrados não foram significativamente diferentes. Porém, valores da exatidão encontrada nos material de referência (Tabela 14) não geram confiabilidade para a linha de 93 keV.

Além disso, foi feita a análise de variância para as técnicas de determinação de tório-232 (Tabela 20). O valor de P encontrado para o fator técnica revelou diferença entre as técnicas com 95 %.

Tabela 20: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as 4 metodologias de determinação de tório-238 (alfa, 338 keV, 911 keV e 969 keV).

Pesquisa	gl	SQ	MQ	F	P
Fator A (técnica)	3	210569	70190	3,63	0,023
Fator B (Amostra)	11	162161764	14741979	763,25	0,000
erro	33	637390	19315		
Total	47	163009723			

Fonte: Próprio autor.

Porém, ao estudar as metodologias duas a duas por intermédio do teste T (Tabela 21) observou-se que as metodologias de determinação de tório-232 por espectrometria gama pelas linhas de 338 keV e 969 keV foram significativamente diferentes com 95% de confiança.

Tabela 21: Resultado das análises das técnicas de determinação de ^{232}Th pelo teste T.

Técnicas	T		Valores encontrados (95 % de confiança)
	(calculado)	P (encontrado)	
alfa – gama (338 keV)	1,79	0,101	Não diferentes
alfa – gama (911 keV)	-2,07	0,063	Não diferentes
alfa – gama (969 keV)	-0,94	0,369	Não diferentes
gama (338 keV) – gama (911 keV)	-2,07	0,063	Não diferentes
gama (338 keV) – gama (969 keV)	-4,07	0,002	diferentes
gama (911 keV) – gama (969 keV)	1,17	0,267	Não diferentes

Fonte: Próprio autor.

Contudo, a linha de 338 keV apresentou os menores valores de P, ou os maiores valores do módulo de T, em comparação com as outras técnicas. A partir disso, foi feita uma nova análise de variância excluindo essa linha gama (Tabela 22).

Tabela 22: Resultado da ANOVA (“two-way”) para a comparação entre as 3 metodologias de determinação de tório-232 (alfa, 911 keV e 969 keV).

Pesquisa	gl	SQ	MQ	F	P
Fator A (técnica)	2	82941	41471	2,27	0,127
Fator B (Amostra)	11	126981358	11543760	632,42	0,000
erro	22	401575	18253		
Total	35	127465874			

Fonte: Próprio autor.

De acordo com os resultados obtidos pela análise de variância, as duas linhas gama e a técnica de espectrometria alfa não tiveram significativa diferença. Isso é observado pelo valor de $P = 0,127$, ou seja, maior que 0,05.

5 CONCLUSÃO

A função de ajuste da cinética da reação de eletrodeposição revelou tempos de meia-vida das reações químicas de 8,29 e 10,3 minutos para o urânio e para o tório, respectivamente. Os experimentos utilizando esse tempo de deposição e várias concentrações iniciais de ^{238}U geraram uma redução de 50% nas concentrações iniciais em solução, resultados esperados segundo o modelo da cinética de eletrodeposição.

O tempo necessário para eletrodepositar 99 % do urânio presente na amostra foi de 55 minutos, enquanto que para a eletrodeposição do mesmo percentual de tório este tempo foi de 68,5 minutos. Esses resultados estão de acordo com o previsto ao utilizar-se uma função de ajuste de ordem 1.

As técnicas de análise de urânio-238 por espectrometria alfa e por espectrometria gama pela linha 63 keV foram significativamente diferentes. Porém, as linhas de 93 keV e 1001 keV utilizadas para a espectrometria gama geraram valores não significativamente diferentes da espectrometria alfa para as amostras de areia. A linha gama de 93 keV gerou os maiores erros nas determinações de exatidão das técnicas (172 %).

Contudo, a espectrometria alfa e a espectrometria gama, pela linha de 1001 keV, geraram valores semelhantes entre si, e uma boa resposta para o teste de exatidão (erros menores que 20%). Ou seja, dentre as técnicas estudadas para a determinação de urânio-238, essas são as mais indicadas para o tipo de amostras analisadas no presente trabalho.

As quatro metodologias de determinação de tório-232 (338 keV, 911 keV, 969 keV e espectrometria alfa) estudadas no presente trabalho geraram valores próximos entre si. Contudo, os testes estatísticos mostraram que os valores de atividades específicas encontrados pela linha gama de 338 keV foram significativamente diferentes daqueles obtidos pelas outras três técnicas de determinação. Contudo, os erros para todas as metodologias de determinação de tório-232 foram menores que 20 %. Ou seja, todas as quatro técnicas geraram valores próximos dos valores certificados, possibilitando a utilização das técnicas de determinação de tório estudadas nesse trabalho para esse tipo de matriz.

Os resultados das análises das areias minerais mostraram concentrações de urânio-238 variando de 60 a 12.256 Bq.kg⁻¹, com um valor médio de 3.634 Bq.kg⁻¹. A concentração de atividade média observada nas amostras de zirconita foi de 6.723 Bq.kg⁻¹, enquanto que a

atividade média encontrada para as outras areias minerais associadas foi de 545 Bq.kg^{-1} , ou seja, dentre as areias minerais presentes no depósito analisadas, as que merecem maior atenção, do ponto de vista da proteção radiológica, são as de zirconita.

Por outro lado, as determinações de tório-232 mostraram concentrações de atividade variando de 40 a 7.205 Bq.kg^{-1} e um valor médio de 1.465 Bq.kg^{-1} . Apenas duas amostras tiveram concentrações acima desse valor (ambas eram de areias minerais de zircão), o que reforça a necessidade de maior atenção, do ponto de vista da proteção radiológica, para as amostras de zirconita.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, A. S.; FREITAS, A. C. Reference levels of natural radioactivity for the beach sands in a Brazilian southeastern coastal region. **Radiation Measurements**, v. 40, p. 76-83, 2005.
- ALHASSANIEH, O.; ABDUL-HADI, A.; GHAFAR, M.; ABA, A. Separation of Th, U, Pa, Ra and Ac from natural uranium and thorium series. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 51, p. 493-498, 1999.
- ANTOVIC, N.; SVRKOTA N. Measuring the radium-226 activity using a multidetector-ray coincidence spectrometer. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.100, p. 823–830, 2009.
- AYRANOV, M.; KRÄHENBÜHL, U.; RÖLLIN, S.; BURGER, M. Sensitivity of DF-ICP-MS, PERALS and alpha-spectrometry for the determination of actinides: A comparison. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 279, n. 2, p.475-480, 2009.
- BARTLETT, D. T. Radiation protection aspects of the cosmic radiation exposure of aircraft crew. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 109, n. 4, p. 349-355, 2004.
- BATISTONI, G.; FERRARI, A.; PELLICIONI, M.; VILLARI, R. Monte Carlo calculation of the angular distribution of cosmic rays at flight altitudes. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 112, n. 3, p. 331–343, 2004.
- BERGAMINI, M. Radiation protection aspects of the use of zircon sand. **Science of the Total Environment**, v.45, p. 135–142, 1985.
- BLANCO RODRÍGUEZ, P.; VERA TOMÉ, F.; LOZANO, J.C. Concerning the low uranium and thorium yields in the electrodeposition process of soil and sediment analyses. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 54, p. 29-33, 2001.
- BONOTTO, D. M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo, Ed. UNESP, 2004.
- BOOMER, D. W.; POWELL, M. J. Determination of uranium in environmental samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 2810-2813, 1987.

BOWIE, S. H. U.; PLANT, J. A. Natural radioactivity in the environment. **Applied Environmental Geochemistry**, Londres, p. 510, 1986.

BRITO, N. M. ; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/pesticidas/index>>. Acessado em: 10 de dezembro, 2010.

BRUZZI, L., BARONI, M., MAZZOTTI, G., MELE, R., RIGHI, S. Radioactivity in raw materials and end products in the Italian ceramics industry. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 47, p. 171-181, 2000.

CAMARGO, I. M. C. **Determinação da concentração dos isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água**. Dissertação de mestrado. IPEN/USP, São Paulo, 1994.

CAMARGO, I. M. C.; MAZZILLI, B.; Determination of uranium and thorium isotopes in mineral spring waters. **Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry**, v. 212, p. 251-258, 1996.

CASTRO, R.M. **Transformando o ^{152}Eu em um padrão de calibração de eficiência para detecção gama**. Tese de doutorado, USP, SP, 2003.

CEMBER, H. **INTRODUCTION TO HEALTH PHYSICS**. Copyright ©, 4^aed, 2009.

COHEN, B.; HULL, D. E.; report A-1235, part. II, 1947 apud VERTZIG, W. **Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para determinação de ^{233}U por espectrometria alfa**. Dissertação de mestrado, IPEN/USP, São Paulo, 1979.

COELHO, F. S.; COUCEIRO, P. R. C.; LOPES, A. L.; FABRIS, J. D. Iron oxides and monazite from sands of two beaches in Espírito Santo, Brazil. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 233-237, 2005.

COWART, J. B.; BURNETT, W. C. ; CHIN, P. A.; HADARA, K. Occurrence of ^{210}Po in natural waters in Florida. **Trace Substances in Environmental Health-XXI**, Columbia, University of Missouri, p. 172-186, 1987.

CURRIE, L.A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry. **Analytical Chemistry Division, National Bureau of Standards**, Washington, D.C., v. 40, n.3, p. 586-593, 1960.

DASGUPTA, P. K. Ion Chromatography the State of the art. **Analytical Chemistry**, v.62, p. 775A, 1992.

EISENBUD, M., T.; GESSEL, P. **Environmental Radioactivity from Natural, Industrial and Military Sources**. 4thed. New York: Academic Press, 656 p., 1997.

FRITZ, J. F. Ion chromatography. **Analytical Chemistry**, v.59, p. 335A, 1987.

GAZINEU, M. H. P.; ARAÚJO, A. A.; BRANDÃO, Y. B.; HAZIN, C. A.; GODOY, J. M. O. Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 81, n. 1, p. 47-54, 2005.

GENEZINI, F. A. **Estrutura nuclear do ¹⁵⁵Eu**. Tese de doutorado, IPEN-USP, São Paulo, 2004.

GHIASSI-NEJAD, M.; BEITOLAH, M. M.; FALLAHIAN, N.; AMIDI, J.; RAMEZANI, H. Concentrations of natural radionuclides in imported mineral substances. **Environment International**, V. 26, p. 557-560, 2001.

GOLDSTEIN, S. J.; HENSLEY, C. A.; AMENTA, C. E.; R. J. PETERS, Environmental and human monitoring of americium-241 utilizing extraction chromatography and α -spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 809–812, 1997.

GRENTHE, I.; LAGERMAN, B. A Coulometric study of the Uranium (VI) – Carbonate system, the composition of the mixed hydroxide carbonate species. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 45, p. 122-128, 1991.

JIA, G.; TORRI, G.; OCONE, R.; DI LULLO, A.; DE ANGELIS, A.; BOSCHETTO, R. Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by alpha-spectrometry and the fate of thorium in water. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 10, p.1478-87, 2008.

HALAWA, A. A. On the occurrence of black monazite in the coastal sands of the Nile Delta. **Mansoura Journal of Geology and Geophysics**, v. 34, p. 79-93, 2007.

HAZIN, C. A.; GAZINEU, M. H. P.; KHOURY, H. J.; SILVEIRA, S. V. Natural radionuclides in mineral sand products from a processing plant in Northeastern Brazil. In: **8th International Symposium on the Natural Radiation Environment**, AIP Conference Proceedings, n. 1034, p. 303-306, Búzios, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

HOFFMANN, D. L.; PATERSON, B. A.; JONCKHEERE, R. Measurements of the uranium concentration and distribution in a fossil equid tooth using fission tracks, TIMS and laser ablation ICPMS: Implications for ESR dating. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 5–13, 2008.

HORWITZ, E. P. ; DIETZ, M. L.; FISHER, D. E. Separation and pre-concentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 522–525, 1991.

IAEA-TECDOC-1585, **Measurement Uncertainty: A Practical Guide for Secondary Standards Dosimetry Laboratories**. Austria, Vienna, 2008. Disponível em: <http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1585_web.pdf>. Acessado em: 10 de dezembro, 2010.

IAEA. **Radiation protection and NORM residue management in the zircon and zirconia industries**. Safety Report Series, n 51, Vienna, 2007. Disponível em: <http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1289_web.pdf>. Acessado em: 10 de dezembro, 2010.

JIA, G.; TORRI, G.; MAGRO, L. Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross α and β . **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, p. 941–949, 2009.

KÁDÁR, P.; VARGA, K.; NÉMETH, Z.; VAJDA, N.; PINTÉR, T.; SCHUNK, J. Accumulation of uranium, transuranium and fission products on stainless steel surfaces. I. A comprehensive view of the experimental parameters influencing the extent and character of the contamination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 284, p.303–308, Budapest, 2010.

KILIARI, T.; PASHALIDIS, I. Alpha spectroscopic analysis of actinides (Th, U and Pu) after separation from aqueous solutions by cations-exchange and liquid extraction. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 284, p. 547-551, 2010.

KLUGE, E.; LIESER, K.H. Separation of thorium, protactinium and uranium by ion exchange and extraction. **Radiochimica Acta**, v. 27, p. 161 -71, 1980.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 2ª Ed., 1989.

KREIGER, H. L.; WHITTAKER, E. L. **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, DC EPA-600/4-80-032, 1980.

LIJUAN, Q.; JIANING, Z.; PEIZHUO, H.; YANXIA, G. ; WANGSUO, W. Effect of pH, fulvic acid and temperature on sorption of Th(IV) on zirconium oxophosphate. **Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry**, v. 283, p. 653–660, Budapest , 2010.

LIMA, R. A.; PECEQUILO, B. S; KHOURY, H. J. Determinação da concentração de urânio natural e ^{226}Ra em águas subterrâneas da região fosfática do Nordeste do Brasil. In: IV CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, **Anais**. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Energia Nuclear, v.2, p. 795-798, 1992.

MAFRA, O. Y. **Técnicas e Medidas Nucleares**. São Paulo, Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.

MATSUDA, H.; ABRÃO, A. **Determinação não destrutiva de urânio em minerais de baixo teor por espectrometria de raios gama: medida indireta pelo fotopico do ^{234}Th** . Publicação IEA N° 288, Departamento de Engenharia Química, Instituto de Energia Atômica, São Paulo – Brasil, 1973. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/iea/1973/00076.pdf>>. Acessado em: 14 de setembro, 2010.

MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M. B.; Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. **Environmental Radioactivity**, v. 49, p. 113-122, 2000.

National Nuclear Data Center. **Chart of Nuclides**. Disponível em: <<http://www.nndc.bnl.gov/>>. Acessado em: 09 de abril, 2009.

PASCHOA, A. S. More than forty years of studies of natural radioactivity in Brazil. **Technology**, v. 7: p. 193-212, 2000.

PRICE, W. J. **Nuclear Radiation Detection**. 2º Ed., p. 212 – 266, 1964.

RÉ, E. R.; MARQUES, M. B. Planejamento de Lavra para Mineração de Minerais Pesados de Titânio, **In: X Workshop Datamine**, Rio de Janeiro- RJ, 2002.

RODRIGUEZ, M.; GASCÓN, J. L.; SUÁREZ, J. A.; Study of the interferences in the determination of Pu, Am and Cm in radioactive waste by extraction chromatography, **Talanta**, v. 45, p.181–187, 1997.

SAAD, S.; Aspectos econômicos do aproveitamento do urânio associado aos fosfatos do Nordeste. **Boletim Técnico**, CNEN, Rio de Janeiro, v. 7, p. 9-34, 1974.

SABEDOT, S. **Caracterização tecnológica e beneficiamento mineral para a produção de concentrado de zircão de alta qualidade, partindo de pré-concentrado e concentrado de zircão de baixa qualidade, produzidos na Mina do Guaju (PB)**. Tese de Doutorado, UFRGS, PPGEM, 2004.

SABEDOT, S.; SAMPAIO, C. H. Caracterização de zircões da Mina Guaju (PB). **Rem, Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 55, n. 1, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S037044672002000100010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 25 Julho, 2008.

SANTOS, R. N. **Implementação da técnica de espectrometria alfa para determinação de isótopos de U e Th em rochas ígneas: Aplicação do estudo do desequilíbrio radioativo na Ilha da Trindade**. Tese de doutorado, Departamento de Geofísica/USP, São Paulo, 2001.

SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P.; TADDEI, M. H. T. Sequential radioanalytical method for the determination of U and Th isotopes, ^{226}Ra and ^{210}Po using alpha spectrometry in samples of the Brazilian phosphate industry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 281, p. 201-204, 2009.

SILVA, C. G. Placeres marinhos. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, p. 327-336, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbg/v18n3/a10v18n3.pdf>>. acessado em: 18 de abril, 2011.

SILVA, C. M. **Urânio, radônio-222, e polônio-210 em águas de abastecimento público da região metropolitana do Recife**; Dissertação de mestrado, Departamento de Energia Nuclear, UFPE, Recife, 2000.

SILVA, C. M. **Ra-226 e Ra-228 na dieta de bovinos leiteiros do agreste semi-árido de Pernambuco e a avaliação de riscos decorrentes do consumo de leite por uma população potencialmente exposta**; Tese de doutorado, DEN, UFPE, Recife, 2006.

SILVA, C. M.; LIMA, R. A.; AMARAL, R. S.; SOUZA, G. H. Urânio e polônio em águas de abastecimento público da região metropolitana do Recife. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 8, n. 4, p. 149-155, 2003.

SILVA, E. V. **Chumbo-210 e polônio-210 em águas subterrâneas da região fosfática de Pernambuco**. Dissertação de Mestrado, DEN, UFPE, Recife, 1995.

SINGHAL, R. K.; PREETHA, J.; KARPE, R.; HEMA, P.; KUMAR, A.; JOSHI, V. M.; RANADE, A. K.; HEGDE, A. G. Improvement in the determination of traces of uranium in aqueous medium having high dissolved organic carbon and chloride ion by alpha-spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 279, p. 301–306, 2009.

SUNTA, C.M.; DANG, H.S.; JAISWAL, D.D. Thorium in man and environment: uptake and clearance. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 115, p. 149-58, 1987.

STEPHENS, J. L. **Schaurn's Outline of Theory and Problems of Beginning Statistics**. McGraw-Hill, p. 272-308, 1998.

TOMÉ, F.V.; BLANCO, R. M. P.; LOZANO, J. C. Study of the representativity of uranium and thorium assays in soil and sediment samples by alpha spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 56, p. 393–398, 2002.

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

VEIGA, R., SANCHES, N., ANJOS, R. M., MACARIO K., BASTOS J., IGUATEMY M., AGUIAR J. G., SANTOS A. M. A., MOSQUERA B., CARVALHO C., BAPTISTA. FILHO, M.; UMISEDON, N.K. Measurement of natural radioactivity in Brazilian beach sands. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 189–196, 2006.

VESTERBACKA, P.; KLEMOLA, S.; SALAH-EL-DIN, K.; SAMAN, M. Comparison of analytical methods used to determine ^{235}U , ^{238}U and ^{210}Pb from sediment samples by alpha, beta and gamma spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 281, p. 441–448, 2009.

WHICHER, F. W.; SCHULTZ, V.; **Radioecology: nuclear energy and the environment.** v. 1, Florida, CRC, 1982.

YAMAURA, M. ;. WADA, L. Y.; RIBEIRO, F. C.; **Determinação espectrofotométrica de urânio(IV) com arsenazo III em meio nítrico.** Revista Brasileira de Pesquisa e desenvolvimento , v. 4, n. 3, Parte 1, p.1024-1028, 2002.

YÜCEL, H.; SOLMAZ, A. N.; KOSE, E.; BOR, D.; Spectral interference corrections for measurement of ^{238}U in materials rich in thorium by a high resolution γ -ray spectrometric. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 67, p. 2049-2056, 2009.