



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Determinação de urânio e tório em amostras de água por análise por ativação com
nêutrons instrumental**

LUCAS SANZANEZE GONÇALVES DE SOUZA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear
– Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva

SÃO PAULO
2021

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Determinação de urânio e tório em amostras de água por análise por ativação com
nêutrons instrumental**

Versão Corrigida
Versão Original Disponível no IPEN

LUCAS SANZANEZE GONÇALVES DE SOUZA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear
– Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva

SÃO PAULO
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

SANZANEZE GONÇALVES DE SOUZA, L. *Determinação de urânio e tório em amostras de água por análise por ativação com nêutrons instrumental*. 2021. 60 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Sanzaneze Gonçalves de Souza, Lucas
Determinação de urânio e tório em amostras de água por
análise por ativação com nêutrons instrumental / Lucas
Sanzaneze Gonçalves de Souza; orientador Paulo Sérgio Cardoso
da Silva. -- São Paulo, 2021.
60 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Análise por ativação com nêutrons instrumental. 2.
urânio. 3. tório. 4. água. I. Cardoso da Silva, Paulo Sérgio,
orient. II. Título.

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma contribuíram ao meu mestrado, sobretudo aos meus pais e familiares que sempre me apoiaram em tudo.

*“A verdade é filha do tempo.”
Santo Tomás de Aquino*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva, pela oportunidade, paciência e grande apoio em todo o período do mestrado.

A todos os funcionários, docentes e colegas de pós-graduação do CERPq (Centro do Reator de Pesquisas) e de outros centros do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) que me auxiliaram durante toda a trajetória. Agradecimentos principalmente à Dra. Vera Maihara, Dra. Mitiko Saiki, Dr. Guilherme Soares Zahn, Dr. Frederico Antonio Genezini, Antônio Márcio, Glauber Mauch, Larissa Geraldés Lima, Rafaella Ayllon, Claudia Arruda, Jefferson Koyaishi Torrecilha, Matheus Assis, Gisiele Shinemann, Lilian Ninoska, Débora dos Santos Cotis, Daniel Rabelo, entre outros.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por todo o suporte a este trabalho.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro durante a pesquisa.

Agradeço a Deus e à Virgem Maria por sempre me conduzirem para o melhor caminho.

RESUMO

SOUZA, Lucas. S. G. **Determinação de urânio e tório em amostras de água por análise por ativação com nêutrons instrumental**. 2021. 60 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho foram estudados os parâmetros para a otimização da metodologia de quantificação de urânio e tório em amostras de água utilizando a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (instrumental neutron activation analysis) – INAA, e aplicação dessa metodologia em amostras de água de diferentes procedências. Complementarmente, foram avaliados alguns parâmetros físico e químico (pH, sólidos totais e alcalinidade) para correlacionar com os teores observados dos elementos determinados. Para validação da metodologia, foram utilizadas soluções certificadas de concentração conhecida de U e Th, SPEX CERTIPREP 1000 mg L⁻¹, diluídas para produção de amostras sintéticas. Essas mesmas soluções certificadas foram empregadas como padrão nas determinações por INAA. O procedimento estabelecido envolveu as seguintes etapas: pesagem de 100 mL de amostra de água, secagem à 100° C, transferência para cápsulas plásticas, evaporação até restar apenas o resíduo sólido, irradiação no reator de pesquisa IEA-R1, contagem por espectrometria gama e determinação da concentração. Os erros relativos obtidos para essa metodologia foram da ordem de até 13% para o U e de até 30% para o Th. A metodologia avaliada foi empregada para a determinação das concentrações de U e Th em amostras de água de diferentes procedências, água de abastecimento de dois bairros da cidade de São Paulo, água subterrânea da cidade de Santo Antônio de Pádua, no Estado do Rio de Janeiro e água subterrânea da cidade de Goiânia e de sua região metropolitana. As concentrações obtidas nessas amostras variam de < LD a 9,4 µg L⁻¹ para U e de < LD a 0,59 µg L⁻¹ para o Th. Não foram observadas correlações entre os teores dos elementos U e Th com os parâmetros físico e químico, exceto para a correlação entre U e sólidos totais.

Palavras-chave: Análise por ativação com nêutrons instrumental; urânio; tório; água.

ABSTRACT

SOUZA, Lucas. S. G. **Determination of uranium and thorium in water samples by instrumental neutron activation analysis.** 2021. 60 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP. São Paulo.

In this work, the parameters for the methodology optimization for the quantification of uranium and thorium in water samples were studied using the instrumental neutron activation analysis technique – INAA, and application of this methodology in water samples from different sources. Complementarily, some physicochemical parameters (pH, total solids and alkalinity) were evaluated to correlate with the observed levels of the determined elements. For validation of the methodology, certified solutions of U and Th with known concentration, SPEX CERTIPREP 1000 mg L⁻¹, were diluted for the production of synthetic samples were used. These same certified solutions were used as standard in the determinations by INAA. The established procedure involved the following steps: weighing 100 mL of water sample, drying at 100° C, transfer to plastic capsules, evaporation until only the solid residue remains, irradiation at IEA-R1 research reactor, counting by gamma spectrometry and determination of concentration. The relative errors obtained for this methodology were of the order of up to 13% for U and up to 30% for Th. The methodology evaluated was used to determine the concentrations of U and Th in water samples from different sources, tap water from two districts in the city of São Paulo, underground water in the city of Santo Antônio de Pádua, in the state of Rio de Janeiro, and underground water in the city of Goiânia and its metropolitan region. The concentrations obtained in these samples range from < LD to 9.4 µg L⁻¹ for U and from < LD to 0.59 µg L⁻¹ for Th. There were no correlations between the levels of U and Th with the physicochemical parameters, except for the correlation between U and total solids.

Keywords: Instrumental Neutron Activation Analysis; uranium; thorium; water

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Medida da radioatividade do urânio na solução e no precipitado de carbonato em função do tempo. | 13 |
| Figura 2 – Série de decaimento do urânio (U)..... | 14 |
| Figura 3 – Série de decaimento do tório (Th)..... | 14 |
| Figura 4 – Série de decaimento do actínio (²³⁵ U)..... | 15 |
| Figura 5 – Comparação entre a resolução dos detectores de cintilação e de HPGe. | 18 |
| Figura 6 – Esquema representando o princípio da técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA)..... | 19 |
| Figura 7 – Preparo das amostras sintéticas de água para INAA..... | 23 |
| Figura 8 – Procedimento de empacotamento das amostras sintéticas e padrões para INAA. | 24 |
| Figura 9 – Galão de coleta de amostras das águas de abastecimento..... | 28 |
| Figura 10 – Recipiente de estoque das amostras de Goiânia..... | 28 |
| Figura 11 – Instrumentação para o procedimento de pH e alcalinidade. | 31 |
| Figura 12 – Cápsula de porcelana, estufa e dessecador..... | 32 |
| Figura 13 – Concentrações de U e Th nas amostras da cidade e região metropolitana de Goiânia. | 44 |
| Figura 14 – Valores de pH das amostras da região metropolitana de Goiânia..... | 46 |
| Figura 15 – Valores de alcalinidade das amostras da região metropolitana de Goiânia. | 46 |
| Figura 16 – Valores de sólidos totais das amostras da região metropolitana de Goiânia. | 46 |
| Figura 17 – Valores de temperatura das amostras da região metropolitana de Goiânia. | 47 |
| Figura 18 – Gráfico que relaciona a concentração de U com o pH das amostras de água da região metropolitana de Goiânia..... | 48 |
| Figura 19 – Gráfico que relaciona a concentração de U com a alcalinidade das amostras de água da região metropolitana de Goiânia. | 48 |
| Figura 20 – Gráfico que relaciona a concentração de U com a quantidade de sólidos totais das amostras de água da região metropolitana de Goiânia. | 49 |
| Figura 21 – Gráfico que relaciona a concentração de U com a temperatura das amostras de água da região metropolitana de Goiânia. | 49 |
| Figura 22 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com o pH das amostras de água da região metropolitana de Goiânia..... | 50 |
| Figura 23 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com a alcalinidade das amostras de água da região metropolitana de Goiânia. | 50 |
| Figura 24 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com a quantidade de sólidos totais das amostras de água da região metropolitana de Goiânia. | 51 |
| Figura 25 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com a temperatura das amostras de água da região metropolitana de Goiânia. | 51 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Pontos de Coleta de amostras da cidade de Goiânia (GO)..... | 29 |
| Tabela 2 - Pontos de Coleta das amostras da região metropolitana de Goiânia (RMG) | 30 |
| Tabela 3 - Limites de Detecção e de Quantificação de U determinado nas amostras sintéticas para os tempos de irradiação de 2 h, 4 h, 6h e 8 h. | 34 |
| Tabela 4 - Limites de Detecção e de Quantificação de Th determinado nas amostras sintéticas para os tempos de irradiação de 2 h, 4 h, 6h e 8 h. | 34 |
| Tabela 5 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 2 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas..... | 35 |
| Tabela 6 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 4 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas..... | 35 |
| Tabela 7 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 6 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas..... | 35 |
| Tabela 8 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 8 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas..... | 36 |
| Tabela 9 - Comparação dos erros relativos dos Detectores 1 e 2..... | 37 |
| Tabela 10 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 2 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas. | 37 |
| Tabela 11 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 4 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas. | 38 |
| Tabela 12 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 6 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas. | 38 |
| Tabela 13 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 8 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas. | 39 |
| Tabela 14 - Comparação dos erros relativos dos Detectores 1 e 2..... | 39 |
| Tabela 15 - Parâmetros Físico e Químico e Análise do Urânio em amostras de água de abastecimento das regiões Campestre e Palmas do Tremembé (SP)..... | 40 |
| Tabela 16 - Concentrações de U em amostras de água da região de Santo Antônio de Pádua (RJ) depois de uma semana de decaimento. | 41 |
| Tabela 17 - Concentrações de U e Th em amostras de água da cidade de Goiânia (CITYGO) e da região metropolitana (RMGO). LD para o U é entre 0,03 a 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o Th é entre 0,02 a 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ | 42 |
| Tabela 18 - Continuação da tabela 17. | 43 |
| Tabela 19 - Parâmetros Físico e Químico nas amostras de poços de água de Goiânia. . | 45 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 12 |
| 1.1 Análise por ativação com nêutrons instrumental..... | 18 |
| 2 OBJETIVOS..... | 22 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 22 |
| 2.2 Objetivos Específicos..... | 22 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 23 |
| 3.1 Estabelecimento da metodologia..... | 23 |
| 3.1.1 Preparação de amostras sintéticas para estabelecimento da metodologia..... | 23 |
| 3.1.2 Testes de INAA com as amostras sintéticas..... | 23 |
| 3.1.3 Testes com diferentes tempos de irradiação..... | 24 |
| 3.1.4 Testes com diferentes tempos de contagens..... | 25 |
| 3.1.5 Determinação do branco..... | 25 |
| 3.1.6 Determinação das concentrações..... | 25 |
| 3.1.7 Determinação dos limites de detecção..... | 26 |
| 3.2 Obtenção das amostras naturais de água..... | 27 |
| 3.2.1 Obtenção das amostras de água de abastecimento..... | 27 |
| 3.2.2 Obtenção das amostras de água subterrânea de Goiás..... | 28 |
| 3.2.3 Obtenção das amostras de água subterrânea da cidade de Santo Antônio de Pádua..... | 31 |
| 3.2.4 Preparo das amostras de água para irradiação..... | 31 |
| 3.3 Procedimentos usados para a determinação dos parâmetros físico e químico..... | 31 |
| 3.3.1 Medição de pH das amostras de água..... | 31 |
| 3.3.2 Procedimento para a determinação de sólidos totais..... | 32 |
| 3.3.3 Procedimento da determinação da alcalinidade..... | 32 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 34 |
| 4.1 Resultados da Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental nas amostras sintéticas para estabelecimento da metodologia..... | 34 |
| 4.2 Resultados da determinação de U e Th e dos parâmetros físico e químico em amostras de água de abastecimento..... | 40 |
| 4.3 Resultados da determinação de U e Th em amostras de água subterrânea de Santo Antônio de Pádua..... | 41 |
| 4.4 Resultados da determinação de U e Th e dos parâmetros físico e químico nas amostras de água subterrânea da região de Goiânia..... | 41 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 52 |
| RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 54 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 55 |

1 INTRODUÇÃO

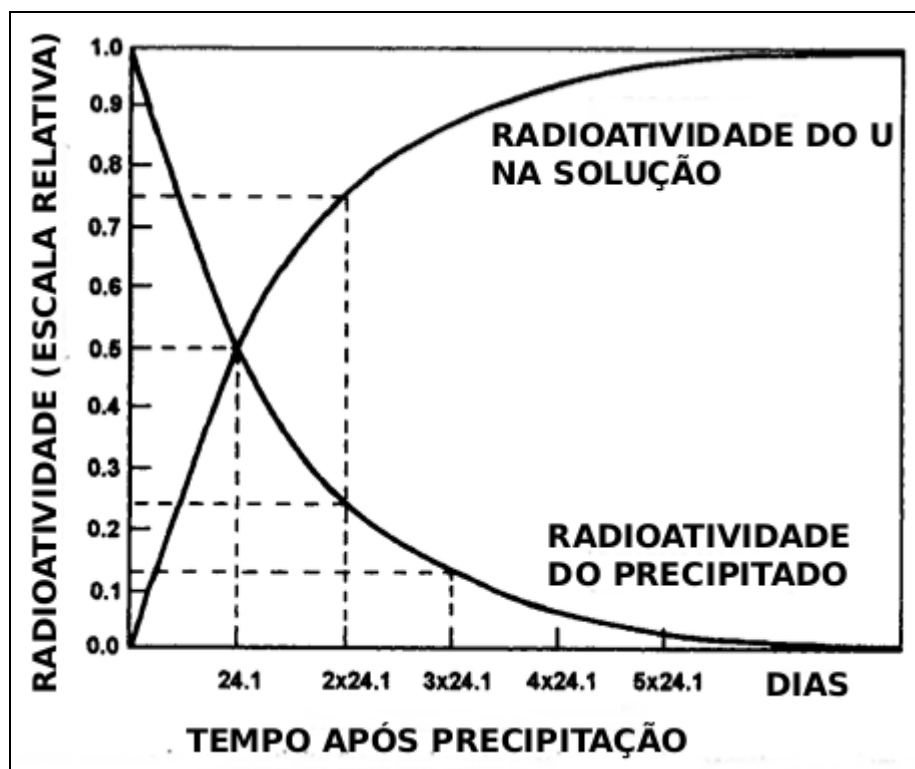
Os radionuclídeos naturais, podem estar presentes na água devido aos processos de lixiviação do solo, mineração e processamento de minerais fosfatados para produção de fertilizantes. Podem ser encontradas quantidades relevantes em águas superficiais e subterrâneas pela interação com as rochas locais, sendo a concentração desses radionuclídeos, influenciada por diversos fatores como: tipo de rocha do aquífero, condições redox, pH, alcalinidade, concentração dos gases oxigênio (O₂) e carbônico (CO₂), temperatura e a presença de compostos inorgânicos e orgânicos (Chabaux et al., 2008; Porcelli, 2008).

Grande parte do urânio presente em águas naturais está na fase dissolvida, principalmente em ambientes oxidantes, enquanto o tório encontra-se principalmente associado ao material em suspensão (Zanker et al., 2014).

As determinações de U e Th na água têm sido usadas em estudos de processos de intemperismo e transporte (Balakrishna et al., 2001; Lee et al., 2001), hidrogeoquímica (Min et al., 2007; Jia et al., 2008; Och et al., 2016), estudos ambientais (Neiva et al., 2016) e radiológicos (Kozłowska et al., 2009; Jobbagy et al., 2010; Rozmaric et al., 2012). Grande parte desses estudos se utilizam do fato dos elementos U e Th serem formadores de séries radioativas.

Estudos relacionados à radioatividade devida às séries do U e Th remontam aos experimentos realizados por Crookes e Becquerel (1900) que, ao precipitarem um sal de carbonato de uma solução com íons uranila, descobriram a presença de radioatividade no precipitado, mesmo este não contendo urânio. Além disso, observaram que a radioatividade no precipitado diminuía conforme o tempo, enquanto a radioatividade no líquido sobrenadante aumentava (Figura 1).

Figura 1 – Medida da radioatividade do urânio na solução e no precipitado de carbonato em função do tempo.



Fonte: (Choppin et al., 2002).

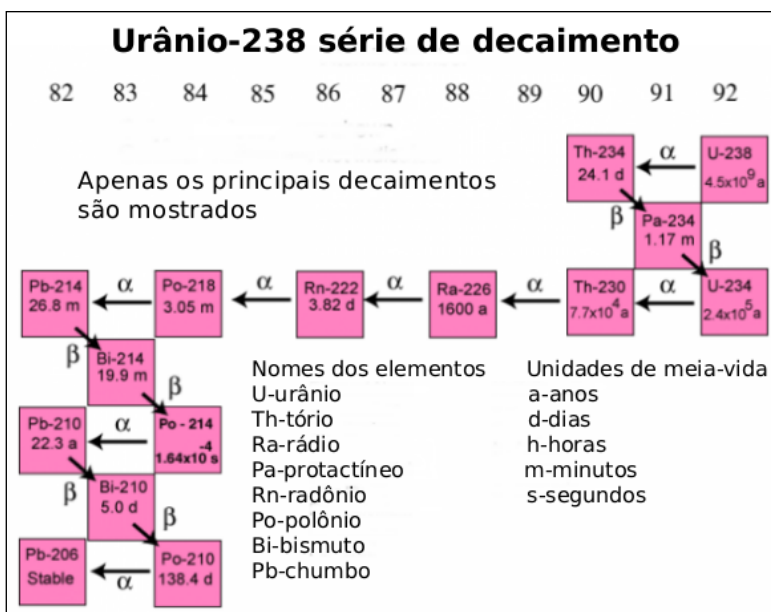
Resultados semelhantes foram obtidos ao investigarem a radioatividade do tório (Rutherford e Soddy, 1900).

Rutherford e Dorn (1900) descobriram que gases radioativos (emanação) poderiam ser separados de sais de urânio e tório. Após a separação, a radioatividade do gás diminuía, enquanto a radioatividade no sal aumentava conforme o tempo (Figura 1).

A taxa de aumento da radioatividade conforme o tempo no sal foi encontrada ser independente de processos químicos, temperatura, entre outros. Desse modo, Rutherford e Soddy (1902) concluíram que as mudanças eram devidas às alterações nos próprios átomos. Eles propuseram que quando um decaimento radioativo (diminuição da radioatividade) ocorre, os átomos dos elementos originais, no caso U e Th, são transformados em átomos de novos elementos. Os elementos originais são chamados de pais e os novos elementos formados por eles chamados de filhos. Os elementos filhos podem ainda formar novos elementos, formando assim uma cadeia de decaimento ou série de decaimento. Como o processo de decaimento ocorre no núcleo do átomo, costumeiramente denomina-se os átomos de elementos radioativos como radionuclídeos (núcleos radioativos) (Choppin et al., 2002).

Na série de decaimento, um radionuclídeo de maior energia (maior radioatividade) pode decair para vários radionuclídeos até formar um núcleo estável (menor energia). Há três tipos de séries de decaimento de ocorrência natural, duas provenientes do urânio e uma do tório. As três séries terminam sempre no mesmo elemento, o chumbo (Choppin et al., 2002), conforme mostrado pelas figuras 2, 3 e 4.

Figura 2 – Série de decaimento do urânio (U).

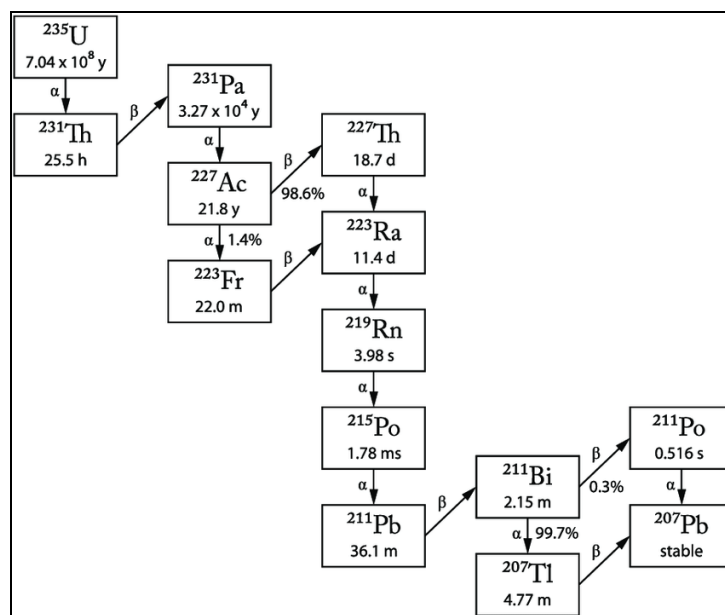


Fonte: <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1050/uranium.htm>

Figura 3 – Série de decaimento do tório (Th).



Fonte: <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1050/uranium.htm>

Figura 4 – Série de decaimento do actínio (^{235}U).

Fonte: (Ishimori et al., 2013).

A série de decaimento do urânio inicia-se com o ^{238}U e termina com o elemento estável ^{206}Pb , conforme figura 2. A série do tório inicia-se com o ^{232}Th e termina com o ^{208}Pb , conforme figura 3. E a série do actínio (^{235}U), inicia-se com o ^{235}U e termina com o ^{207}Pb , conforme figura 4.

A taxa de decaimento por unidade de massa é constante para um dado elemento, sendo independente de suas propriedades físicas ou químicas. A taxa de decaimento é expressa em meia-vida, que é o tempo necessário para a radioatividade do elemento diminuir para a metade do seu valor inicial. A meia-vida pode variar desde segundos até bilhões de anos (Choppin et al., 2002).

As séries de decaimento dos radionuclídeos também podem ser usadas para estudos de processos de intemperismo e lixiviação em rochas (Chabaux et. al., 2008). Além do U e Th, outros elementos presentes nas três séries de decaimento têm sua importância, principalmente do ponto de vista radiológico, entre eles o radônio (Rn), rádio (Ra) e chumbo (Pb), como exposto abaixo.

O ^{222}Rn é um gás radioativo inerte, filho imediato do ^{226}Ra na série de decaimento do ^{238}U . O ^{222}Rn está presente no ar, em águas superficiais e subterrâneas. A exposição ao ^{222}Rn é dada por inalação e ingestão de água. Apresenta o risco mais elevado para a saúde humana entre todas as fontes naturais de radiação pelo aumento no risco de câncer de pulmão (UNSCEAR, 2006).

Apesar dos efeitos deletérios à saúde humana citados anteriormente, o ^{222}Rn pode ser usado como traçador natural em investigações geofísicas, como na previsão de terremotos (King, 1985; Theodórsson, 1996; Yalim et al. 2007).

O ^{226}Ra aparece na série de decaimento do ^{238}U , enquanto o ^{228}Ra e o ^{224}Ra aparecem na série do ^{232}Th e o ^{223}Ra aparece na série do ^{235}U (série de decaimento do actínio). O ^{226}Ra é um dos mais perigosos emissores alfas de vida-longa no meio ambiente com relação à exposição à radiação interna sendo encontrado em águas subterrâneas, superficiais, alimentos, entre outros.

O ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra são úteis como traçadores naturais no estudo de processos geoquímicos, particularmente no ambiente marinho (Burnett e Tai, 1992; Lamontagne et al. 2008).

O chumbo está presente em rochas, solos, águas naturais e atmosfera. O ^{210}Pb é o mais tóxico dos elementos radioativos. A principal via de exposição ao ^{210}Pb é através dos alimentos, exceto para os fumantes, que são expostos pela inalação devido ao tabaco conter ^{210}Pb e ^{210}Po (UNSCEAR, 2000). ^{210}Pb é usado como traçador em estudos de processos ambientais (Peck e Smith, 2000; Papastefanou, 2006; Matthwes et al., 2007; Zaborska et al., 2007; Persson e Holm, 2011; Baskaran, 2011; Fowler, 2011).

Segundo a organização mundial de saúde WHO (2011), o nível limítrofe de atividade para o ^{238}U e ^{232}Th em água é de 10 e 1 Bq L⁻¹, respectivamente, sendo a concentração máxima de ^{238}U de 30 µg L⁻¹. A Organização Mundial de Saúde não estabelece um limite de concentração para o ^{232}Th .

A legislação brasileira por meio da portaria MS n^o 2914 de 12/12/2011 do Ministério da Saúde (2011) estabelece que a radioatividade limítrofe para a potabilidade da água não pode exceder 0,5 Bq L⁻¹ de atividade alfa total e 1,0 Bq L⁻¹ de atividade beta total. A legislação brasileira, não estabelece a determinação de qual emissor alfa ou beta específico está presente na água, se os valores não ultrapassarem os limites citados. A determinação da concentração de atividade de cada radionuclídeo específico será obrigatória apenas no caso dos limites serem ultrapassados.

Há poucos trabalhos na literatura sobre as determinações de U e Th na água no Brasil, mas podem ser citados alguns trabalhos, como em Bonotto e Bueno (2008), que por meio de espectrometrias alfa e gama combinadas, obtiveram concentrações de atividade de ^{238}U e ^{232}Th em águas subterrâneas de 39 mBq L⁻¹ e 0,30 mBq L⁻¹, respectivamente. Bonotto (2017) utilizou a técnica de espectrometria alfa para determinar concentração de U em águas subterrâneas de spas nos estados de São Paulo e Minas Gerais na faixa de 0,001 a 4,82 µg L⁻¹. Bonotto (2011), por meio de espectrometrias alfa

e gama combinadas, determinou concentração de atividade média de ^{238}U de $5,14 \cdot 10^{-4}$ Bq L⁻¹, $4,63 \cdot 10^{-4}$ Bq L⁻¹, $1,23 \cdot 10^{-2}$ Bq L⁻¹ para os aquíferos de Bauru, Serra Geral e Guarani, respectivamente.

Em outras regiões, diversos estudos para a determinação de radionuclídeos em amostras de água foram realizados empregando diferentes tipos de métodos analíticos.

Empregando a espectrometria alfa podem ser citados os estudos de Jia et al., (2009), que encontraram concentração de atividade média de ^{238}U de $21,4 \pm 29,7$ mBq L⁻¹ e de $0,0013 \pm 0,0006$ mBq L⁻¹ para o ^{232}Th em amostras de água de consumo da Itália. Wang et al. (2004) determinaram concentração de atividade de ^{238}U em materiais de referência NRIPE (sigla em inglês para Instituto Nacional de Padrão e Programa de Tecnologia de Intercomparação de Radioquímica) para amostras de água de $9,73 \pm 0,95$ Bq g⁻¹ e Carvalho et al. (2007) encontraram concentração de atividade de ^{238}U dissolvido em amostras de água do rio Dão entre $23,2$ mBq L⁻¹ a $8,0$ mBq L⁻¹.

Por meio de espectrometria gama, Cantaluppi et al. (2021) encontraram concentração de atividade de ^{238}U de $0,03$ Bq L⁻¹ em amostras de água de consumo da região nordeste da Itália. Jankovic et al. (2012) determinaram concentração de atividade mínima detectável de 50 mBq L⁻¹ para o ^{232}Th em amostras de água de consumo na Sérvia. Tanaskovic et al. (2012), encontraram concentração de atividade de ^{238}U na faixa de 40 a 380 mBq L⁻¹ em amostras de água no spa Tularska na Sérvia.

Determinações realizadas por meio de ICP-MS foram relatadas por Alvarado et al. (2014) que determinaram atividades de concentração de ^{238}U de $0,0036$ Bq kg⁻¹ em amostras de água de consumo do Quirguistão. Clulow et al. (1998) determinaram concentração de atividade de ^{232}Th de 4 mBq L⁻¹ no verão e 19 mBq L⁻¹ no inverno em amostras de água do Lago Quirke. Arogunjo et al. (2009) encontraram concentração de atividade de ^{238}U e ^{232}Th de $1,25$ mBq kg⁻¹ e $0,25$ Bq kg⁻¹, respectivamente em amostras de água de rio da área de Bisichi na Nigéria.

Nicolov et al. (2021) determinaram concentração de atividade de $36,0$ e $41,0$ mBq L⁻¹ de ^{238}U e ^{232}Th , respectivamente, em amostras de água de consumo derivadas do rio Danúbio, por meio de espectrofotometria.

As metodologias empregadas na determinação de U e Th, citadas anteriormente, todas fazem uso de separações radioquímicas, que são processos trabalhosos, empregando diversas etapas que podem envolver precipitação, separações cromatográficas ou cromatografia de extração. Esses processos consomem tempo e uma

quantidade considerável de reagentes visto que o analito deve estar na forma mais pura possível para evitar interferências na análise (Suarez-Navarro et al., 2017). Uma técnica pouco utilizada para a determinação e que apresenta a vantagem de não necessitar de separação radioquímica é a análise por ativação com nêutrons instrumental.

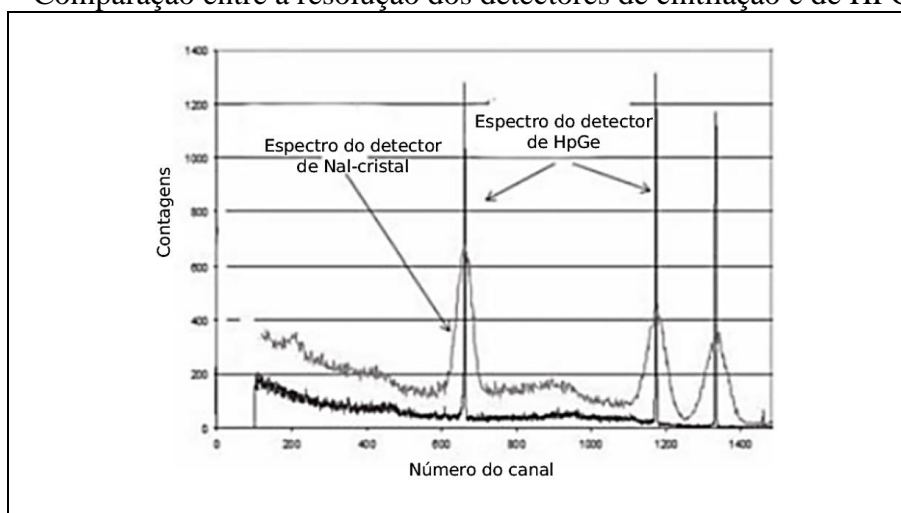
1.1 Análise por ativação com nêutrons instrumental

Com relação à evolução do método de análise por ativação com nêutrons, o seu desenvolvimento ocorreu em paralelo ao aperfeiçoamento da radioquímica e dos detectores de radiação. Os contadores proporcionais foram substituídos pelos detectores de cintilação do tipo NaI(Tl) e mais tarde pelos detectores semicondutores de alta resolução tipo diodo acoplados a analisadores de alto pulso multicanal (Vértes et al., 2011).

Nos anos de 1960 e 1970 a resolução dos detectores melhorou significativamente com o aparecimento dos detectores semicondutores de Ge(Li) para determinação de raios gama, com alta resolução. O que também minimizou a sobreposição dos picos nos espectros. Os detectores de Ge(Li) evoluíram para os detectores de Ge hiper-puro (HPGe), usados atualmente.

Na figura 5 é mostrada a comparação entre a resolução de um detector de cintilação NaI(Tl) e um detector de HPGe.

Figura 5 – Comparação entre a resolução dos detectores de cintilação e de HPGe.



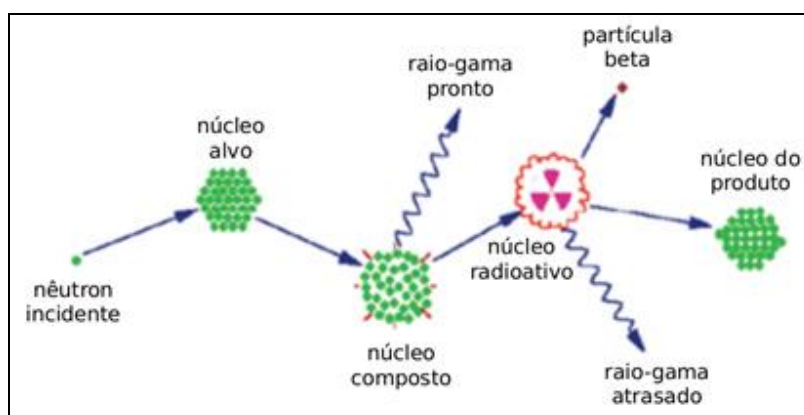
Fonte: (Prasad, 2014)

O uso desses detectores propiciou a aplicação da técnica analítica de INAA em estudos de elementos traço nas diversas áreas da ciência.

O princípio da técnica consiste em bombardear o nuclídeo (núcleo atômico) de interesse por nêutrons. Quando um nêutron atinge o nuclídeo alvo, este torna-se

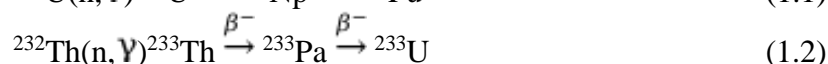
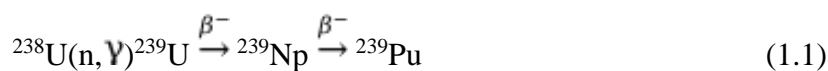
instável com maior energia (Vértes et al., 2011). Esse excesso de energia pode ser perdido imediatamente, através de raios gama pronto, e posteriormente pela emissão de partículas beta, alfa e radiação gama atrasada durante o processo de decaimento para um nuclídeo de menor energia, maior estabilidade (Munita et al., 2017) (Figura 6).

Figura 6 – Esquema representando o princípio da técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA).



Fonte: (Munita et al., 2017)

Cada radionuclídeo emite radiação característica de diferentes energias de transição que são registradas no espectro. Através da cadeia de decaimento e da energia de transição podemos determinar qualitativa e quantitativamente o elemento de interesse. Em determinações de U, os principais fotopicos observados são os de 228 e 277 keV referente ao decaimento do ^{239}Np (neptúnio), com uma meia-vida ($t_{1/2}$) de 2,35 dias. Para o Th, o fotopico de interesse é de 312 keV referente ao decaimento do ^{233}Pa (protactínio) com $t_{1/2}$ de 27,0 dias. As reações nucleares referentes à formação desses nuclídeos, chamadas reações de captura radioativa, são mostradas pelas equações 1.1 e 1.2, respectivamente.



Uma reação nuclear consiste na interação de uma partícula (nêutron, próton, entre outros) com o núcleo do átomo alvo, formando como produto um átomo de outro nuclídeo. Na captura radiativa, ou captura de nêutrons, o número de átomos radioativos produzidos depende do número de núcleos alvo, número de nêutrons e da seção de choque. Para ser possível o emprego da técnica de INAA é necessária, portanto, uma

fonte de nêutrons. A principal fonte de nêutrons utilizada nesta técnica são os reatores nucleares de pesquisa.

Os nêutrons gerados num reator nuclear são classificados de acordo com a sua energia, térmicos ($< 0,5$ eV), epitérmicos (0,5 eV a 1 MeV) e rápidos (> 1 MeV) (Munita et al., 2017). Os nêutrons térmicos são geralmente usados para determinar o ^{238}U e o ^{232}Th , entre outros elementos, devido à alta seção de choque desses núclídeos para as reações de captura. A seção de choque (σ) é a probabilidade de uma reação nuclear ocorrer e possui unidade de área em barn (10^{-24} cm²). Quanto maior for a seção de choque, maior será a probabilidade de uma reação nuclear ocorrer. No caso do ^{238}U e ^{232}Th a seção de choque para nêutrons térmicos é de 2,68 e 7,37 barn (1 barn = 10^{-24} cm²), respectivamente (Sears, 1992).

Os nêutrons térmicos são assim denominados, pois eles estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador do reator. O moderador são átomos de baixa massa atômica que, ao interagirem com os nêutrons de alta energia gerados no reator, diminuem a energia deles para energias térmicas. Geralmente, os moderadores de um reator são os átomos de hidrogênio da água ou da água pesada (Vértes et al., 2011).

No início dos anos 60, a Análise por Ativação com Nêutrons (NAA) já era um método aceito para determinações multielementares e com aplicações em diversas áreas (Vértes et al., 2011).

Como nas ciências ambientais para detecção de eventos indicativos de mudanças climáticas em óleos de xistos do Viseiano (Fariborz, 2020), biologia para análise elementar de cabelo em ciência forense (Kucéra et al., 2018), arqueologia para determinação da concentração de elementos terras raras em diferentes profundidades de perfil Precambriano (Aliyu et al., 2018), geoquímica na análise elementar da composição geoquímica de solo e sedimentos ao longo do rio Nilo e Delta no Egito (Badawy et al., 2020), entre outras.

Uma grande vantagem da técnica de análise por ativação é sua facilidade de uso. A amostra pode ser analisada em sua forma original, não havendo necessidade de tratamento químico, o que reduz consideravelmente o risco de contaminação. Desta forma a INAA é uma poderosa ferramenta para análise de amostras sólidas.

Embora se encontre na literatura a aplicação da INAA na determinação de U e Th em material geológico e ambiental (Jobbágy et al., 2011), ainda há poucos trabalhos empregando-a para a detecção de U e Th presentes na água (Jørstad et al., 1982). Sendo assim o presente trabalho teve como foco estudar a eficiência dessa

técnica na análise quantitativa de urânio e tório presentes em níveis ultra-traço em amostras de água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é otimizar a metodologia para quantificar urânio e tório em água utilizando a técnica de análise por ativação instrumental e aplicação dessa metodologia em amostras de água de diferentes procedências.

2.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer um procedimento de INAA para determinação de U e Th presentes em amostras de água;
- Aplicar a metodologia estabelecida para determinação de U e Th em água de abastecimento, água de poços da região metropolitana de Goiânia e da cidade de Santo Antônio de Pádua (RJ);
- Determinar os parâmetros físico e químico de temperatura, pH, sólidos totais e alcalinidade nas amostras de água.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Estabelecimento da metodologia

Na otimização da metodologia na determinação das concentrações de urânio e tório nas amostras de água pela INAA, foram preparadas amostras sintéticas, cujo objetivo foi simular concentrações na ordem de alguns $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.1.1 Preparação de amostras sintéticas para estabelecimento da metodologia

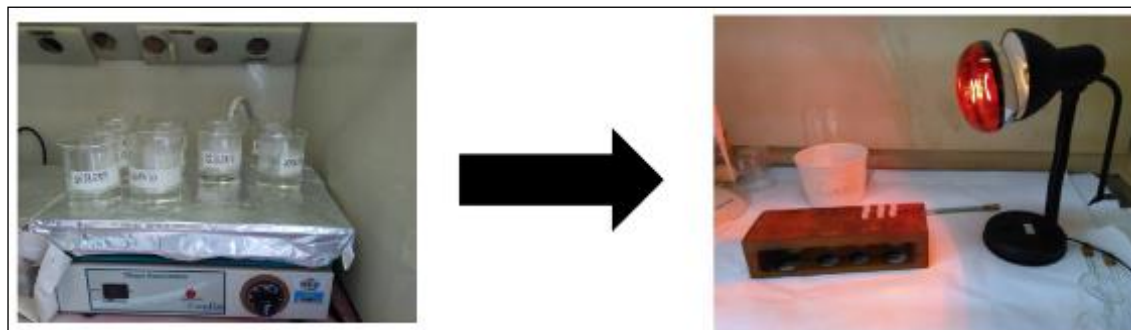
Soluções diluídas de urânio e tório foram preparadas a partir da solução padrão (SPEX CERTIPREP 1000 mg L^{-1} de U e Th), em água ultra-pura, de concentrações de 70,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ de urânio e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Th. Como a água ultra-pura é praticamente livre de íons, estas soluções contêm basicamente o urânio e tório adicionados em sua composição.

As soluções diluídas foram usadas para simularem o papel das amostras de água e serão chamadas de agora em diante de "amostras sintéticas".

3.1.2 Testes de INAA com as amostras sintéticas

Alíquotas de 100 mL das amostras sintéticas foram pesadas e secas em chapa aquecedora à 100°C até aproximadamente 1 mL e transferidas para uma cápsula de polietileno com 1,5 mL de volume. O béquer com a amostra foi lavado duas vezes com uma pequena porção de HNO_3 0,1 mol L^{-1} , que também foi seca até 0,5 mL e transferida para as cápsulas de polietileno a fim de garantir uma transferência quantitativa. Posteriormente, o conteúdo destas cápsulas foi evaporado sob lâmpada infravermelho (IV) à aproximadamente 60°C até restar apenas um resíduo sólido (Figura 7).

Figura 7 – Preparo das amostras sintéticas de água para INAA.



Fonte: Autor da dissertação.

No modo comparativo da análise por ativação, as amostras, são irradiadas conjuntamente com um material de referência (padrão) contendo os elementos que se deseja determinar, neste caso Th e U.

Como material de referência foram utilizadas soluções certificadas de Th e U, marca SPEX CERTIPREP, com concentração 1000 mg L^{-1} . No caso do U foi utilizada a solução certificada original, enquanto que para o Th a solução certificada foi diluída com água milli-Q ultra-pura na proporção 1 para 20, apresentando uma concentração final de $52,89 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida, $20 \text{ } \mu\text{L}$ da solução de U e $50 \text{ } \mu\text{L}$ da solução diluída de Th foram transferidas para a cápsula de polietileno e secas sob luz infravermelho, do mesmo modo que as amostras.

Depois de totalmente secas, as cápsulas foram fechadas e individualmente envoltas em folhas de alumínio. As cápsulas contendo o resíduo da amostra sintética e as cápsulas contendo o resíduo do padrão foram agrupadas, envoltas novamente em folhas de alumínio e colocadas em um dispositivo de irradiação de alumínio, comumente conhecido como "coelho", conforme é mostrado pela figura 8 para serem enviadas para irradiação.

Figura 8 – Procedimento de empacotamento das amostras sintéticas e padrões para INAA.



Fonte: Autor da dissertação.

3.1.3 Testes com diferentes tempos de irradiação

Testou-se o tempo de irradiação, irradiando as amostras sintéticas por 2, 4, 6 e 8 horas, com intervalo de fluxo de nêutrons de $1 \text{ a } 5 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As contagens foram

realizadas após um tempo de decaimento de dois, três, quatro e sete dias para o U e a contagem do Th sempre foi realizada após uma semana da contagem do U.

3.1.4 Testes com diferentes tempos de contagens

Cada amostra sintética foi contada por três horas, salvando-se o espectro de uma em uma hora e os padrões, por duas horas.

Foram usados dois detectores para que todas as amostras fossem determinadas em tempo hábil e também para uma comparação entre diferentes detectores na determinação do U e Th. No entanto, não foi possível finalizar a comparação com a utilização desses detectores, devido aos problemas técnicos ocorrido em um deles, durante a paralisação pela pandemia do coronavírus.

3.1.5 Determinação do branco

Para determinar a possível contribuição do material das cápsulas nas contagens de U e Th presentes nas amostras, foi realizada uma medida em branco que consistiu na irradiação de cápsulas de polietileno sem amostras, junto com os materiais de referência e tempo de irradiação de 8 h. Aguardaram-se 7 dias de decaimento para iniciar as contagens para o U e 14 dias para a contagem do Th. Foi utilizado um tempo maior de irradiação (8 h), com o propósito de aumentar a sensibilidade da técnica em detectar possíveis traços de U e Th nas cápsulas de polietileno.

3.1.6 Determinação das concentrações

Para a determinação das concentrações de U e Th nas amostras foi utilizada a equação 3.1, descrita abaixo:

$$C_{ai} = \frac{(A_{ai} m_p C_{pi}) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_{pi} m_a} \quad (3.1)$$

Sendo que, C_{ai} é a concentração do elemento i na amostra, C_{pi} a concentração do elemento i no padrão, A_{ai} atividade do elemento i na amostra, A_{pi} atividade do elemento i no padrão, m_a e m_p as massas da amostra e do padrão, respectivamente, λ a constante de decaimento do radioisótopo e $t_a - t_p$ é a diferença de tempo entre as contagens da amostra e padrão

3.1.7 Determinação dos limites de detecção

Por limite de detecção e quantificação entende-se o mínimo valor verdadeiro detectável e o mínimo valor verdadeiro quantificável de um elemento numa dada amostra, respectivamente (Currie, 1999). Os limites de detecção e de quantificação foram calculados segundo as equações 3.2 e 3.3 abaixo (Currie, 1999).

$$LD = 3,29 \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (3.2)$$

$$LQ = 10 \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (3.3)$$

Sendo LD e LQ o limite de detecção e de quantificação em taxa de contagens (cps), respetivamente, BG é o background ou taxa de contagem de fundo e LT é o tempo de contagem. Como os limites de detecção e de quantificação são dados em taxa de contagens (cps), utilizou-se a equação 3.4 para transformar os valores de cps para $\mu\text{g L}^{-1}$

$$C = \frac{mAt_{1/2}}{N_A \ln 2V} \quad (3.4)$$

Sendo que C é a concentração do elemento de interesse $\mu\text{g L}^{-1}$, m é a massa do elemento de interesse em g, A é a atividade do elemento de interesse em Bq ou cps (contagens por segundo), $t_{1/2}$ é a meia-vida do elemento de interesse em s, N_A é a constante de Avogadro em mol^{-1} e V é o volume da amostra.

A equação 3.4 é obtida a partir da equação 3.5 até a equação 3.12.

$$A = N_0 \cdot \lambda \quad (3.5)$$

$$N_0 = \frac{mN_A}{M} \quad (3.6)$$

Sendo que N_0 é o número de átomos inicial do nuclídeo, λ é a constante de decaimento do nuclídeo em s^{-1} e M é a massa molar nuclídeo em g mol^{-1} .

Substituindo a equação 3.6 na equação 3.5, obtemos a equação 3.7.

$$A = \frac{mN_A \lambda}{M} \quad (3.7)$$

Através da equação 3.8, podemos determinar o λ (constante de decaimento), como mostrado na equação 3.9 e substituí-lo na equação 3.7, obtendo a equação 3.10.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (3.8)$$

$$\lambda = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \quad (3.9)$$

$$A = \frac{mN_A \ln 2}{Mt_{1/2}} \quad (3.10)$$

Com a equação 3.10 obtemos a massa, e substituindo a equação 3.11 na equação 3.12, chegamos na equação 3.4.

$$m = \frac{AMt_{1/2}}{N_A \ln 2} \quad (3.11)$$

$$C = \frac{m}{V} \quad (3.12)$$

Para os cálculos das médias dos limites de detecção e quantificação foram feitas 16 medições para os tempos de 2, 4 e 6 h de irradiação e 32 medições para 8 h de irradiação.

3.2 Obtenção das amostras naturais de água

A escolha inicial dos locais de coleta das amostras teve que ser mudada, devido à pandemia do novo coronavírus. De início os locais de coleta seriam nas cidades de Águas de Lindóia, Águas de São Pedro, Monte Alegre do Sul, Serra Negra, Poços de Caldas, Caxambu e São Lourenço para águas subterrâneas, essas cidades estão entre o estado de São Paulo e Minas Gerais. Como pela pandemia não foi possível pela pandemia viajar para essas cidades, a coleta das águas subterrâneas foi feita em parceria com a Universidade Federal de Goiânia. Também foram coletadas amostras de água subterrânea da cidade de Santo Antônio de Pádua no Rio de Janeiro, por intermédio de um colega de laboratório que mora na região.

3.2.1 Obtenção das amostras de água de abastecimento

As amostras de água de abastecimento foram coletadas em dois locais diferentes do Estado de São Paulo, LA1 (Campestre, bairro da cidade de Santo André), GA2 (Palmas do Tremembé, região norte da cidade de São Paulo).

A coleta foi realizada por meio de galões de água de 5 litros de volume, conforme é mostrado na figura 9. Os galões foram previamente limpos e descontaminados com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Após descontaminação, os galões foram preenchidos com 5 litros de água de abastecimento das regiões citadas acima.

Figura 9 – Galão de coleta de amostras das águas de abastecimento.



Fonte: Autor da dissertação.

3.2.2 Obtenção das amostras de água subterrânea de Goiás

Foram coletadas amostras de água subterrânea da região metropolitana de Goiânia, abrangendo um total de 20 municípios. O recipiente usado na coleta dessas amostras foi um recipiente de plástico de 2L. As amostras foram evaporadas e estocadas em recipientes de plástico com 250 mL de água de poço em cada um, conforme mostrado pela figura 10.

Figura 10 – Recipiente de estoque das amostras de Goiânia.



Fonte: Autor da dissertação.

Foram definidos dois pontos de coletas para cada município, com exceção da cidade de Goiânia onde, para uma maior representatividade, foram definidos quatro pontos de coletas, por ser a maior cidade da região.

As coletas foram programadas para dois períodos, períodos de secas (abril-setembro) e de chuvas (outubro-março). Para cada um dos pontos analisados foram realizadas determinações dos parâmetros físico e químico de alcalinidade, sólidos totais, pH, temperatura.

A denominação CITYGO indica as amostras coletadas em um município da região metropolitana de Goiânia, que por ser retirado de um trabalho de mestrado em andamento e também por razões políticas, o nome desse município não pôde ser citado no presente trabalho. A denominação RMGO indica as amostras coletadas na região metropolitana de Goiânia.

Ao todo foram coletadas 57 amostras da região metropolitana de Goiânia, sendo que 17 foram coletadas em uma cidade sem histórico de radioatividade natural ou artificial. Os pontos coletados são mostrados nas tabelas 1 e 2. De cada poço foi coletada apenas uma amostra.

Tabela 1 - Pontos de Coleta de amostras da cidade de Goiânia (GO)

| Número | Amostra | Data da Coleta |
|--------|----------|----------------|
| 1 | CITYGO1A | 24/10/2018 |
| 2 | CITYGO1B | 18/08/2020 |
| 3 | CITYGO2A | 24/10/2018 |
| 4 | CITYGO2B | 18/02/2020 |
| 5 | CITYGO2C | 29/07/2020 |
| 6 | CITYGO3A | 24/10/2018 |
| 7 | CITYGO3B | 18/02/2020 |
| 8 | CITYGO3C | 29/07/2020 |
| 9 | CITYGO4A | 24/10/2018 |
| 10 | CITYGO4B | 18/02/2020 |
| 11 | CITYGO4C | 29/07/2020 |
| 12 | CITYGO5A | 24/10/2018 |
| 13 | CITYGO5B | 18/02/2020 |
| 14 | CITYGO5C | 29/07/2020 |
| 15 | CITYGO6A | 18/08/2020 |
| 16 | CITYGO7A | 18/08/2020 |
| 17 | CITYGO8A | 18/08/2020 |

Tabela 2 - Pontos de Coleta das amostras da região metropolitana de Goiânia (RMG)

| Número | Amostra | Data da Coleta |
|--------|----------|----------------|
| 1 | RMGO01-1 | 05/09/2019 |
| 2 | RMGO01-2 | 05/09/2019 |
| 3 | RMGO02-1 | 26/11/2019 |
| 4 | RMGO02-2 | 26/11/2019 |
| 5 | RMGO03-1 | 05/09/2019 |
| 6 | RMGO04-1 | 29/11/2019 |
| 7 | RMGO04-2 | 29/11/2019 |
| 8 | RMGO05-1 | 26/11/2019 |
| 9 | RMGO05-2 | 26/11/2019 |
| 10 | RMGO06-1 | 06/09/2019 |
| 11 | RMGO07-1 | 25/11/2019 |
| 12 | RMGO07-2 | 25/11/2019 |
| 13 | RMGO08-1 | 26/11/2019 |
| 14 | RMGO08-2 | 26/11/2019 |
| 15 | RMGO09-1 | 25/11/2019 |
| 16 | RMGO09-2 | 25/11/2019 |
| 17 | RMGO10-1 | 13/12/2019 |
| 18 | RMGO10-2 | 13/12/2019 |
| 19 | RMGO10-3 | 13/12/2019 |
| 20 | RMGO10-4 | 27/12/2019 |
| 21 | RMGO11-1 | 06/09/2019 |
| 22 | RMGO11-2 | 06/09/2019 |
| 23 | RMGO12-1 | 05/09/2019 |
| 24 | RMGO12-2 | 05/09/2019 |
| 25 | RMGO13-1 | 29/11/2019 |
| 26 | RMGO13-2 | 29/11/2019 |
| 27 | RMGO14-1 | 26/11/2019 |
| 28 | RMGO14-2 | 26/11/2019 |
| 29 | RMGO15-1 | 06/09/2019 |
| 30 | RMGO15-2 | 06/09/2019 |
| 31 | RMGO16-1 | 05/09/2019 |
| 32 | RMGO16-2 | 05/09/2019 |
| 33 | RMGO17-1 | 26/11/2019 |
| 34 | RMGO17-2 | 26/11/2019 |
| 35 | RMGO18-1 | 25/11/2019 |
| 36 | RMGO18-2 | 25/11/2019 |
| 37 | RMGO19-1 | 25/11/2019 |
| 38 | RMGO19-2 | 25/11/2019 |
| 39 | RMGO20-1 | 27/11/2019 |
| 40 | RMGO20-2 | 27/11/2019 |

3.2.3 Obtenção das amostras de água subterrânea da cidade de Santo Antônio de Pádua

Foram coletadas 5 amostras de água subterrânea da cidade de Santo Antônio de Pádua (Rio de Janeiro) em galões de 3 L, que foram acidificados com solução de HNO_3 com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.4 Preparo das amostras de água para irradiação

As amostras de água de abastecimento e água subterrânea das regiões de Santo Antônio de Pádua e de Goiás foram preparadas seguindo o mesmo procedimento utilizado para as amostras sintéticas para irradiação e determinação das concentrações de U e Th por análise por ativação neutrônica descritos no item 3.1.2.

3.3 Procedimentos usados para a determinação dos parâmetros físico e químico

Os parâmetros físico e químico da água (pH, sólidos totais dissolvidos e alcalinidade) foram determinados em triplicada para todas as amostras das regiões de Palmas do Tremembé, Campestre e da região metropolitana de Goiânia.

3.3.1 Medição de pH das amostras de água

O pH foi medido após as amostras coletadas serem recebidas no laboratório, por meio de um potenciômetro de bancada com eletrodos para determinação do potencial hidrogeniônico (Figura 11).

Figura 11 – Instrumentação para o procedimento de pH e alcalinidade.



Fonte: Autor da dissertação.

3.3.2 Procedimento para a determinação de sólidos totais

Para determinar o teor de sólidos totais nas amostras de água de abastecimento, uma cápsula de porcelana, limpa e descontaminada com solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi seca em uma estufa, à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por um dia. Depois a cápsula foi resfriada até temperatura ambiente em um dessecador. Uma alíquota de 100 mL de amostra de água foi transferida para a cápsula, pesada e colocada em estufa à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ até todo o líquido evaporar. O resíduo obtido foi seco em estufa a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora, de acordo com o procedimento descrito por Howard (1933), resfriado à temperatura ambiente no interior de um dessecador e pesado novamente. A quantidade de sólidos totais foi determinada pela diferença entre a massa inicial (massa dos 100 mL de água) e a massa final (massa do resíduo no final do procedimento). Os materiais utilizados na análise são mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Cápsula de porcelana, estufa e dessecador.



Fonte: Autor da dissertação.

O procedimento de sólidos totais para as amostras de Goiânia foi realizado por secagem em chapa aquecedora à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, usando um béquer como recipiente ao invés de cápsula de porcelana. Após o béquer ter sido resfriado até temperatura ambiente, foi adicionado 50 mL das amostras de água de poço e pesado. O béquer então foi levado à chapa aquecedora à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por um dia até total secura. O restante do procedimento foi realizado da mesma maneira que para as águas de abastecimento.

3.3.3 Procedimento da determinação da alcalinidade

A alcalinidade foi obtida por meio da titulação de aproximadamente 150 mL de amostra de água com soluções padrão de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (BRASIL, 2011), (Figura 11).

O primeiro passo foi medir o pH da amostra. Se o pH da amostra fosse maior do que $8,3$, seria adicionado ácido sulfúrico até $\text{pH} = 8,3$. Se o pH da amostra estivesse

entre 4,5 e 8,3, seria adicionado ácido sulfúrico até $\text{pH} = 4,5$. O volume de ácido sulfúrico usado e a sua concentração são necessários para calcular a alcalinidade total de acordo com a equação 3.13, (CTEC, 2018):

$$\text{Alc} = \frac{V_a C_a 100}{V_s} \quad (3.13)$$

Sendo, Alc é alcalinidade, V_a (volume de ácido adicionado), V_s (volume da amostra/solução) e C_a é a concentração de ácido em mol L^{-1} . A alcalinidade é expressa em mg L^{-1} de CaCO_3 .

O procedimento para as amostras de água de poço de Goiânia foi feito seguindo um procedimento diferente. Primeiramente foi adicionada às amostras uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 M para eliminação do cloro residual livre. Depois foram adicionadas duas gotas de indicador ácido-base alaranjado de metila. A amostra foi titulada com solução de H_2SO_4 0,02 mol L^{-1} até o ponto de viragem, ou seja, até o indicador mudar da cor amarela para alaranjado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados da Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental nas amostras sintéticas para estabelecimento da metodologia

Na análise do branco das cápsulas, os seus espectros de raios gama não apresentaram picos de energia dos radionuclídeos formados do urânio e do tório, indicando assim, que não há interferência de impurezas das cápsulas na análise.

Nas tabelas 3 e 4 são mostrados os limites de detecção e quantificação para todas as amostras sintéticas analisadas com diferentes tempos de irradiação.

Tabela 3 - Limites de Detecção e de Quantificação de U determinado nas amostras sintéticas para os tempos de irradiação de 2 h, 4 h, 6h e 8 h.

| U 70,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| Tempo de irradiação (h) | LD média | LQ média |
| 2 | 0,05 \pm 0,02 | 0,15 \pm 0,06 |
| 4 | 0,06 \pm 0,02 | 0,19 \pm 0,05 |
| 6 | 0,07 \pm 0,02 | 0,20 \pm 0,06 |
| 8 | 0,03 \pm 0,01 | 0,10 \pm 0,03 |

Tabela 4 - Limites de Detecção e de Quantificação de Th determinado nas amostras sintéticas para os tempos de irradiação de 2 h, 4 h, 6h e 8 h.

| Th 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ | | |
|----------------------------|-------------------|-----------------|
| Tempo de irradiação (h) | LD média | LQ média |
| 2 | 0,05 \pm 0,02 | 0,15 \pm 0,07 |
| 4 | 0,04 \pm 0,02 | 0,13 \pm 0,05 |
| 6 | 0,04 \pm 0,02 | 0,2 \pm 0,3 |
| 8 | 0,019 \pm 0,005 | 0,1 \pm 0,2 |

Nas tabelas 5, 6, 7 e 8 são mostradas as concentrações de urânio obtidas para tempos de irradiação de 2, 4, 6 e 8 horas e de contagens de 1, 2 e 3 horas. Pode-se, pelos resultados obtidos, observar que a mesma amostra irradiada por diferentes tempos apresentou variação nos resultados, com uma variação de concentração entre 62,9 e 80,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Mesmo assim, todos os resultados obtidos ficaram próximos do valor esperado de 70,3 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 5 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 2 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostra (2 h) | Contagem (s) | [U] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [U] _{esp} ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|---------------|--------------|------------------------------|---|
| Detector 1 | U5 | 3600 | 62,9 \pm 0,5 | 70,3 |
| Detector 1 | U5 | 7200 | 63,2 \pm 0,4 | 70,3 |
| Detector 1 | U5 | 10800 | 63,7 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 63,3 \pm 0,4 | 70,3 |
| Detector 2 | U10 | 3600 | 63,2 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U10 | 7200 | 64,1 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U10 | 10800 | 64,7 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 64,0 \pm 0,8 | 70,3 |
| Média geral | | | 63,6 \pm 0,7 | 70,3 |

Tabela 6 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 4 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostra (4 h) | Contagem (s) | [U] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [U] _{esp} ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|---------------|--------------|------------------------------|---|
| Detector 1 | U7 | 3600 | 68,3 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 1 | U7 | 7200 | 68,9 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 1 | U7 | 10800 | 69,3 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 68,8 \pm 0,5 | 70,3 |
| Detector 2 | U9 | 3600 | 75,3 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U9 | 7200 | 75,6 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U9 | 10800 | 76,5 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 75,8 \pm 0,6 | 70,3 |
| Média geral | | | 72 \pm 4 | 70,3 |

Tabela 7 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 6 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostra (6 h) | Contagem (s) | [U] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [U] _{esp} ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|---------------|--------------|------------------------------|---|
| Detector 2 | U6 | 3600 | 78,6 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U6 | 7200 | 79,4 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U6 | 10800 | 79,9 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 79,3 \pm 0,7 | 70,3 |
| Detector 1 | U8 | 3600 | 64,3 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 1 | U8 | 7200 | 64,8 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 1 | U8 | 10800 | 65,4 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 64,8 \pm 0,6 | 70,3 |
| Média geral | | | 72 \pm 8 | 70,3 |

Tabela 8 - Concentrações de U em amostras sintéticas com 8 h de irradiação em tempos de contagem de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostra (8 h) | Contagem (s) | [U] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [U] _{esp} ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|---------------|--------------|------------------------------|---|
| Detector 2 | U1 | 3600 | 72,2 \pm 0,5 | 70,3 |
| Detector 2 | U1 | 7200 | 73,4 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U1 | 10800 | 74,1 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 73,2 \pm 1,0 | 70,3 |
| Detector 2 | U2 | 3600 | 67,4 \pm 0,5 | 70,3 |
| Detector 2 | U2 | 7200 | 67,4 \pm 0,4 | 70,3 |
| Detector 2 | U2 | 10800 | 68,2 \pm 0,4 | 70,3 |
| Média | | | 67,7 \pm 0,5 | 70,3 |
| Detector 1 | U3 | 3600 | 77,2 \pm 0,5 | 70,3 |
| Detector 1 | U3 | 7200 | 79,3 \pm 0,4 | 70,3 |
| Detector 1 | U3 | 10800 | 80,5 \pm 0,4 | 70,3 |
| Média | | | 79,0 \pm 1,7 | 70,3 |
| Detector 2 | U4 | 3600 | 66,8 \pm 0,4 | 70,3 |
| Detector 2 | U4 | 7200 | 66,7 \pm 0,3 | 70,3 |
| Detector 2 | U4 | 10800 | 67,2 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média | | | 66,9 \pm 0,3 | 70,3 |
| Média geral | | | 71 \pm 5 | 70,3 |

Os detectores utilizados nas contagens possuem a mesma eficiência (20%) e as amostras foram contadas com a mesma distância para os detectores, ou seja, na mesma geometria. Na tabela 9 são mostrados os erros relativos para cada medida feita em ambos os detectores para os diferentes tempos de irradiação e tempos de contagem. O erro relativo variou de -2,1 a 12,8 %. De acordo com Prichard & Barwick (2007), o erro padrão relativo esperado para concentrações na faixa de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ está entre 23 e 32 %. Os valores apresentados na Tabela 9 podem ser considerados suficientemente exatos para a ordem de magnitude das concentrações medidas nesse estudo.

Para verificar, estatisticamente, se ocorreram diferenças significativas nos valores de concentrações do U e Th em diferentes tempos de irradiação, usou-se o software GraphPad prism version 5.0 para o teste de ANOVA e Tukey.

No teste de ANOVA foi possível observar que os resultados diferem significativamente para diferentes tempos de irradiação. Com o teste de Tukey observou-se que houve variações significativas entre os tempos de 2 h e 4 h, 2 h e 6 h, 2 h e 8 h de irradiação.

Tabela 9 - Comparação dos erros relativos dos Detectores 1 e 2

| Detectores | Amostras | TI* (h) | | [U _{média}] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [U _{esp}] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | σ | Erro relativo(%) |
|------------|----------|------------|--|---|---|----------|---------------------|
| Detector 2 | U1 | 8 | | 73,2 | 70,3 | 1 | 4,1 |
| Detector 2 | U2 | 8 | | 67,7 | 70,3 | 0,5 | -3,7 |
| Detector 1 | U3 | 8 | | 79 | 70,3 | 1,7 | 12,4 |
| Detector 1 | U4 | 8 | | 66,9 | 70,3 | 0,3 | -4,8 |
| Detector 1 | U5 | 2 | | 63,3 | 70,3 | 0,4 | -10 |
| Detector 2 | U6 | 6 | | 79,3 | 70,3 | 0,7 | 12,8 |
| Detector 1 | U7 | 4 | | 68,8 | 70,3 | 0,5 | -2,1 |
| Detector 1 | U8 | 6 | | 64,8 | 70,3 | 0,6 | -7,8 |
| Detector 2 | U9 | 4 | | 75,8 | 70,3 | 0,6 | 7,8 |
| Detector 2 | U10 | 2 | | 64 | 70,3 | 0,8 | -9 |

TI*: tempo de irradiação.

Nas tabelas 10 a 13 são apresentados os resultados das contagens para o Th em diferentes tempos de irradiação de 2, 4, 6 e 8 horas e de contagens de 1, 2 e 3 horas.

Tabela 10 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 2 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostras (2 h) | Contagem (s) | Th ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [Th esp] ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|----------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Detector 1 | A4TH | 3600 | 44,7 \pm 0,7 | 50 |
| Detector 1 | A4TH | 7200 | 45,4 \pm 0,6 | 50 |
| Detector 1 | A4TH | 10800 | 46,0 \pm 0,5 | 50 |
| Média | | | 45,4 \pm 0,5 | 50 |
| Detector 2 | A8TH | 3600 | 41,1 \pm 0,4 | 50 |
| Detector 2 | A8TH | 7200 | 41,2 \pm 0,4 | 50 |
| Detector 2 | A8TH | 10800 | 41,2 \pm 0,3 | 50 |
| Média | | | 41,17 \pm 0,05 | 50 |
| Média Geral | | | 43 \pm 2 | 50 |

Tabela 11 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 4 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostras (4 h) | Contagem (s) | Th ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [Th esp] ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|----------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Detector 1 | A1TH | 3600 | $46,1 \pm 0,5$ | 50 |
| Detector 1 | A1TH | 7200 | $43,3 \pm 0,4$ | 50 |
| Detector 1 | A1TH | 10800 | $44,2 \pm 0,4$ | 50 |
| Média | | | 44 ± 1 | 50 |
| Detector 2 | A6TH | 3600 | $45,0 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 2 | A6TH | 7200 | $44,9 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 2 | A6TH | 10800 | $45,1 \pm 0,2$ | 50 |
| Média | | | $45,00 \pm 0,08$ | 50 |
| Média Geral | | | $44,8 \pm 0,9$ | 50 |

Tabela 12 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 6 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostras (6 h) | Contagem (s) | Th ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [Th esp] ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|----------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Detector 2 | A5TH | 3600 | $47,7 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 2 | A5TH | 7200 | $47,6 \pm 0,2$ | 50 |
| Detector 2 | A5TH | 10800 | $47,6 \pm 0,2$ | 50 |
| Média | | | $47,63 \pm 0,05$ | 50 |
| Detector 1 | A10TH | 3600 | $33,2 \pm 0,2$ | 50 |
| Detector 1 | A10TH | 7200 | $33,2 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 1 | A10TH | 10800 | $33,2 \pm 0,2$ | 50 |
| Média | | | 33,2 | 50 |
| Média Geral | | | 40 ± 7 | 50 |

Tabela 13 - Concentrações de Th em amostras sintéticas com 8 h de irradiação e tempos de contagens de 1, 2 e 3 horas.

| Detectores | Amostras (8 h) | Contagem (s) | Th ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [Th esp] ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|-------------|----------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Detector 2 | A2TH | 3600 | $47,0 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 2 | A2TH | 7200 | $47,0 \pm 0,2$ | 50 |
| Detector 2 | A2TH | 10800 | $47,0 \pm 0,2$ | 50 |
| Média | | | 47,0 | 50 |
| Detector 1 | A3TH | 3600 | $45,9 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 1 | A3TH | 7200 | $46,1 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 1 | A3TH | 10800 | $45,9 \pm 0,3$ | 50 |
| Média | | | $45,97 \pm 0,09$ | 50 |
| Detector 1 | A7TH | 3600 | $52,7 \pm 0,4$ | 50 |
| Detector 1 | A7TH | 7200 | $52,6 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 1 | A7TH | 10800 | $52,6 \pm 0,3$ | 50 |
| Média | | | $52,63 \pm 0,05$ | 50 |
| Detector 2 | A9TH | 3600 | $44,6 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 2 | A9TH | 7200 | $44,4 \pm 0,3$ | 50 |
| Detector 2 | A9TH | 10800 | $44,5 \pm 0,2$ | 50 |
| Média | | | $44,50 \pm 0,08$ | 50 |
| Média Geral | | | 48 ± 3 | 50 |

Tabela 14 - Comparação dos erros relativos dos Detectores 1 e 2

| Detectores | Amostras | TI* (h) | [Th _{média}] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | [Th _{esp}] ($\mu\text{g L}^{-1}$) | σ | Erro relativo (%) |
|------------|----------|---------|---|---|----------|-------------------|
| Detector 1 | A1TH | 4 | 44 | 50 | 1 | -12 |
| Detector 2 | A2TH | 8 | 47,0 | 50 | 0 | -10 |
| Detector 1 | A3TH | 8 | 45,97 | 50 | 0,09 | -8 |
| Detector 1 | A4TH | 2 | 45,4 | 50 | 0,5 | -10 |
| Detector 2 | A5TH | 6 | 47,63 | 50 | 0,05 | -5 |
| Detector 2 | A6TH | 4 | 45,00 | 50 | 0,08 | -10 |
| Detector 1 | A7TH | 8 | 52,63 | 50 | 0,05 | 5 |
| Detector 1 | A8TH | 2 | 41,17 | 50 | 0,05 | -18 |
| Detector 2 | A9TH | 8 | 44,50 | 50 | 0,08 | -10 |
| Detector 1 | A10TH | 6 | 33,2 | 50 | 0 | -30 |

TI*: tempo de irradiação.

Pelas tabelas 10 a 13, observa-se que os valores de Th para as amostras sintéticas, em sua maioria, ficaram próximos do valor esperado de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo o valor mais baixo encontrado de 33,2 e o mais alto de $52,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Pela tabela 14, observa-se que o erro relativo para o Th ficou entre -30 e 5 %.

Da mesma forma que foi feito para o U, fez-se também o teste de ANOVA e Tukey para verificar se há alguma diferença significativa nas concentrações de Th para diferentes tempos de irradiação pela utilização do mesmo software já citado anteriormente.

Foi identificada diferença significativa nas concentrações de Th em diferentes tempos de irradiação. Ao realizar o teste Tukey foi verificado que houve diferenças significativas apenas entre 6 e 8 h de irradiação.

Para a determinação de U e Th nas amostras coletadas foi utilizado o tempo de 8 h de irradiação e 2 h de contagem tanto para a contagem das amostras, quanto para a contagem dos materiais de referência (padrões), pois esses tempos de irradiação e contagem apresentaram resultados mais próximos do valor esperado do que os demais.

4.2 Resultados da determinação de U e Th e dos parâmetros físico e químico em amostras de água de abastecimento

Na tabela 15 são mostradas as concentrações de U para águas de abastecimento da região de Campestre e Palmas do Tremembé.

Tabela 15 - Parâmetros Físico e Químico e Análise do Urânio em amostras de água de abastecimento das regiões Campestre e Palmas do Tremembé (SP).

| Amostras | pH _i | alcalinidade (mg L ⁻¹) | sólidos totais (mg) | U (µg L ⁻¹) |
|--------------------|-----------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Campestre | 7,4 | 48,3 ± 1,3 | 4,0 ± 1,5 | 0,14 ± 0,04 |
| Palmas do Tremembé | 7,5 | 64,8 ± 1,1 | 4,0 ± 1,5 | 0,2 ± 0,1 |

Cada amostra da tabela 15 foi contada por um período de 2 h.

Os valores apresentados para concentração de U são muito baixos e em conformidade com as recomendações de até 30 µg L⁻¹ ou de 10 Bq L⁻¹ de concentração de atividade (WHO, 2011). Estes valores representam uma concentração de atividade de 3,5 e 5,0 mBq L⁻¹ para urânio natural presentes nas amostras. Os resultados das concentrações de U ficaram próximos ao LQ, que variou de 0,10 a 0,20 µg L⁻¹ em função do tempo de irradiação, porém acima do valor encontrado para 8h de irradiação. Nessas mesmas amostras, as concentrações de Th ficaram abaixo do limite de detecção.

Os valores de pH das duas amostras foram de 7,4 e 7,5 em conformidade com as resoluções do Ministério da Saúde (entre 6,0 e 9,5) (SAÚDE, 2004).

A alcalinidade para as amostras de água de Campestre (região de Santo André) e Palmas do Tremembé (região norte da cidade de São Paulo) apresentaram valores de 48,3 e 64,8 mg L⁻¹ de CaCO₃, respectivamente. Geralmente os valores de alcalinidade não devem exceder 500 mg L⁻¹ de CaCO₃ (PEREIRA et al. 2010).

Na literatura foram encontrados valores de concentração de U em amostras de água de abastecimento na faixa de 0,0012 a 9,0 µg L⁻¹ na Alemanha e entre 0,0010 a 56,2 µg L⁻¹ no continente europeu (BIRKE et al., 2010).

Como podemos observar, os valores encontrados da concentração de U estão de acordo com a literatura.

4.3 Resultados da determinação de U e Th em amostras de água subterrânea de Santo Antônio de Pádua

Na tabela 16 são apresentadas as concentrações de U das amostras de Santo Antônio de Pádua (RJ). Observa-se uma baixa concentração de U na faixa de < LD a 0,26 ± 0,08 µg L⁻¹. Nas amostras dessa região, as concentrações de Th também apresentaram-se todas abaixo do limite de detecção.

Tabela 16 - Concentrações de U em amostras de água da região de Santo Antônio de Pádua (RJ) depois de uma semana de decaimento.

| Amostras | U (µg L ⁻¹) |
|----------|-------------------------|
| PAD1 | 0,26 ± 0,08 |
| PAD2 | < LD |
| PAD5 | < LD |
| PAD3 | 0,22 ± 0,08 |
| PAD4 | 0,13 ± 0,08 |

LD*: 0,03 < LD > 0,07

Todas as amostras da tabela 16 foram contadas por um período de 2 h para cada amostra.

4.4 Resultados da determinação de U e Th e dos parâmetros físico e químico nas amostras de água subterrânea da região de Goiânia

As concentrações de U e Th das amostras de águas de poços da região de Goiânia são apresentadas pelas tabelas 17 e 18.

As amostras de CITYGO1A, CITYGO2A, CITYGO3A, CITYGO4A, CITYGO1B, CITYGO2B, CITYGO3B, CITYGO4B, CITYGO2C e CITYGO3C foram

irradiadas por 4 h, abertas após 3 a 5 dias e a contadas após 7 a 8 dias da abertura para o U e 14 a 15 dias após abertura para o Th. As amostras da região metropolitana de Goiânia foram irradiadas por 8 h, abertas após 7 dias e contadas entre 7 a 10 dias para o U e entre 14 a 17 dias para o Th.

Tabela 17 - Concentrações de U e Th em amostras de água da cidade de Goiânia (CITYGO) e da região metropolitana (RMGO). LD para o U é entre 0,03 a 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o Th é entre 0,02 a 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$.

| Amostras | U ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Th ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|----------|----------------------------|-----------------------------|
| CITYGO1A | < LD | 0,11 \pm 0,02 |
| CITYGO2A | 3,9 \pm 0,3 | < LD |
| CITYGO3A | < LD | 0,040 \pm 0,05 |
| CITYGO4A | 9,4 \pm 0,6 | 0,33 \pm 0,03 |
| CITYGO5A | 0,07 \pm 0,06 | < LD |
| CITYGO6A | 1,35 \pm 0,04 | < LD |
| CITYGO7A | 0,05 \pm 0,03 | < LD |
| CITYGO8A | 0,11 \pm 0,03 | < LD |
| CITYGO1B | < LD | 0,08 \pm 0,02 |
| CITYGO2B | < LD | < LD |
| CITYGO3B | < LD | < LD |
| CITYGO4B | 8 \pm 1 | 0,19 \pm 0,05 |
| CITYGO5B | 0,08 \pm 0,02 | < LD |
| CITYGO2C | 5,4 \pm 0,7 | 0,30 \pm 0,04 |
| CITYGO3C | < LD | < LD |
| CITYGO4C | 8,5 \pm 0,2 | < LD |
| CITYGO5C | < LD | < LD |
| RMGO01-1 | 1,34 \pm 0,05 | < LD |
| RMGO01-2 | 0,05 \pm 0,04 | < LD |
| RMGO02-1 | < LD | < LD |
| RMGO02-2 | < LD | < LD |
| RMGO03-1 | < LD | < LD |
| RMGO04-1 | 0,11 \pm 0,03 | < LD |
| RMGO04-2 | < LD | < LD |
| RMGO05-1 | < LD | < LD |
| RMGO05-2 | 0,21 \pm 0,09 | 0,59 \pm 0,04 |
| RMGO06-1 | < LD | < LD |
| RMGO07-1 | < LD | < LD |
| RMGO07-2 | < LD | < LD |
| RMGO08-1 | < LD | < LD |
| RMGO08-2 | < LD | < LD |

Tabela 18 - Continuação da tabela 17.

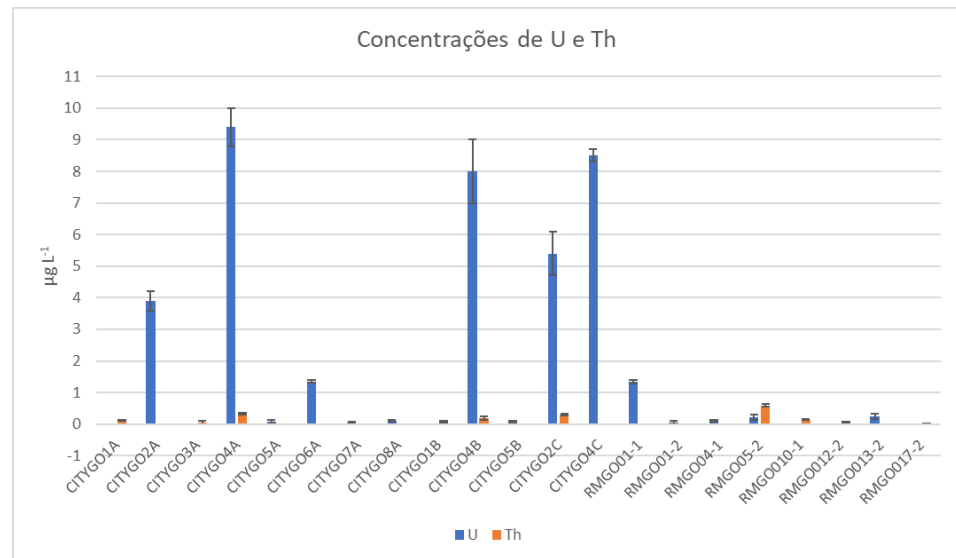
| Amostras | U ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Th ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|----------|----------------------------|-----------------------------|
| RMGO9-1 | < LD | < LD |
| RMGO9-2 | < LD | < LD |
| RMGO10-1 | < LD | $0,14 \pm 0,01$ |
| RMGO10-2 | < LD | < LD |
| RMGO10-3 | < LD | < LD |
| RMGO10-4 | < LD | < LD |
| RMGO11-1 | < LD | < LD |
| RMGO11-2 | < LD | < LD |
| RMGO12-1 | < LD | < LD |
| RMGO12-2 | < LD | < LD |
| RMGO13-1 | < LD | $0,07 \pm 0,01$ |
| RMGO13-2 | $0,25 \pm 0,08$ | < LD |
| RMGO14-1 | < LD | < LD |
| RMGO142 | < LD | < LD |
| RMGO151 | < LD | < LD |
| RMGO15-2 | < LD | < LD |
| RMGO16-1 | < LD | < LD |
| RMGO16-2 | < LD | < LD |
| RMGO17-1 | < LD | < LD |
| RMGO17-2 | < LD | $0,007 \pm 0,005$ |
| RMGO18-1 | < LD | < LD |
| RMGO18-2 | < LD | < LD |
| RMGO19-1 | < LD | < LD |
| RMGO19-2 | < LD | < LD |
| RMGO20-1 | < LD | < LD |
| RMGO20-2 | < LD | < LD |

As concentrações do U, na maioria das amostras, foi maior do que as concentrações do Th, sendo que apenas nas amostras CITYGO1A, CITYGO1B, CITYGO3A, RMGO05-2, RMGO10-1, RMGO13-1 e RMGO17-2 tiveram concentrações de Th maiores do que as de U.

As concentrações maiores de U já eram esperadas pois conforme Zanker e Hennig (2014), o Th está presente principalmente no material particulado, sendo menos solúvel do que o U.

Na figura 13 são mostradas as distribuições das concentrações de U e Th, incluindo apenas as amostras que apresentaram valores acima do LD, para melhor visualização. Verifica-se que as maiores concentrações de U foram observadas nas amostras das águas subterrâneas da região da cidade de Goiânia.

Figura 13 – Concentrações de U e Th nas amostras da cidade e região metropolitana de Goiânia.



Na tabela 19 são mostrados os valores de pH, alcalinidade, sólidos totais e temperatura no momento da coleta para as amostras da região metropolitana de Goiânia. Nas figuras 14 a 17, estes parâmetros estão representados de forma gráfica para melhor visualização.

Os valores de pH para as amostras, conforme mostrado na Tabela 19 e Figura 14, ficaram, em sua maioria, em conformidade com a resolução do Ministério da Saúde, apresentando valores entre 6,0 e 9,5 (SAÚDE, 2004). Alguns pontos, no entanto, apresentaram valores abaixo de pH 6.

A alcalinidade, Tabela 19 e Figura 15, variou de 24,95 até 242,50 mg L⁻¹. Os valores de alcalinidade dessas amostras também estão de acordo com a literatura, geralmente os valores de alcalinidade não devem exceder 500 mg L⁻¹ de CaCO₃ (PEREIRA et al., 2010).

Os valores observados para sólidos totais, mostrados na Tabela 19 e Figura 16, para a região metropolitana de Goiânia, variaram de 20 até 388,00 mg L⁻¹. As temperaturas, mostradas na Tabela 19 e Figura 17, medidas no momento da coleta indicaram que as águas estavam próximas da temperatura ambiente, entre 23,0 e 35,4°C.

Tabela 19 - Parâmetros Físico e Químico nas amostras de poços de água de Goiânia.

| Amostras | pH | alcalinidade (mg L ⁻¹) | sólidos totais (mg L ⁻¹) | Temperatura (°C) |
|-----------|-----|---------------------------------------|---|---------------------|
| RMGO01-1 | 8,1 | 88 | 248 | 30,0 |
| RMGO01-2 | 7,4 | 87 | 122 | 24,0 |
| RMGO02-1 | 7,1 | 243 | 267 | 25,3 |
| RMGO02-2 | 7,5 | 116 | 161 | 27,7 |
| RMGO03-1 | 7,8 | 33 | 173 | 29,0 |
| RMGO04-1 | 7,7 | 112 | 131 | 28,5 |
| RMGO04-2 | 6,6 | 116 | 115 | 29,5 |
| RMGO05-1 | 7,3 | 161 | 160 | 26,3 |
| RMGO05-2 | 7,6 | 189 | 139 | 25,8 |
| RMGO06-1 | 7,5 | 165 | 248 | 26,5 |
| RMGO07-1 | 5,5 | 39 | 80 | 29,8 |
| RMGO07-2 | 5,2 | 29 | 20 | 26,5 |
| RMGO08-1 | 6,8 | 131 | 95 | 27,8 |
| RMGO08-2 | 7,4 | 97 | 115 | 29,0 |
| RMGO09-1 | 5,4 | 25 | 126 | 25,8 |
| RMGO09-2 | 5,1 | 53 | 35 | 28,3 |
| RMGO010-1 | 7,8 | 92 | 213 | 25,2 |
| RMGO010-2 | 7,4 | 63 | 165 | 27,0 |
| RMGO010-3 | 7,1 | 116 | 181 | 24,8 |
| RMGO010-4 | 6,8 | 150 | 255 | 24,4 |
| RMGO011-1 | 8,6 | 146 | 206 | 26,7 |
| RMGO011-2 | 8,9 | 107 | 388 | 27,4 |
| RMGO012-1 | 7,7 | 100 | 163 | 29,7 |
| RMGO012-2 | 8,7 | 97 | 124 | 35,4 |
| RMGO013-1 | 7,3 | 102 | 78 | 27,0 |
| RMGO013-2 | 8,0 | 131 | 139 | 27,6 |
| RMGO014-1 | 7,2 | 141 | 186 | 26,4 |
| RMGO014-2 | 6,3 | 163 | 53 | 27,6 |
| RMGO015-1 | 7,7 | 191 | 118 | 23,0 |
| RMGO015-2 | 7,2 | 187 | 282 | 24,0 |
| RMGO016-1 | 7,2 | 184 | 314 | 24,0 |
| RMGO016-2 | 8,1 | 197 | 189 | 24,0 |
| RMGO017-1 | 6,5 | 126 | 118 | 27,0 |
| RMGO017-2 | 6,4 | 150 | 185 | 26,0 |
| RMGO018-1 | 4,6 | 24 | 143 | 28,1 |
| RMGO018-2 | 5,1 | 34 | 143 | 28,1 |
| RMGO019-1 | 6,2 | 73 | 221 | 29,1 |
| RMGO019-2 | 6,1 | 131 | 231 | 29,9 |
| RMGO020-1 | 7,2 | 146 | 159 | 26,2 |
| RMGO020-2 | 7,1 | 194 | 296 | 27,7 |

Figura 14 – Valores de pH das amostras da região metropolitana de Goiânia.

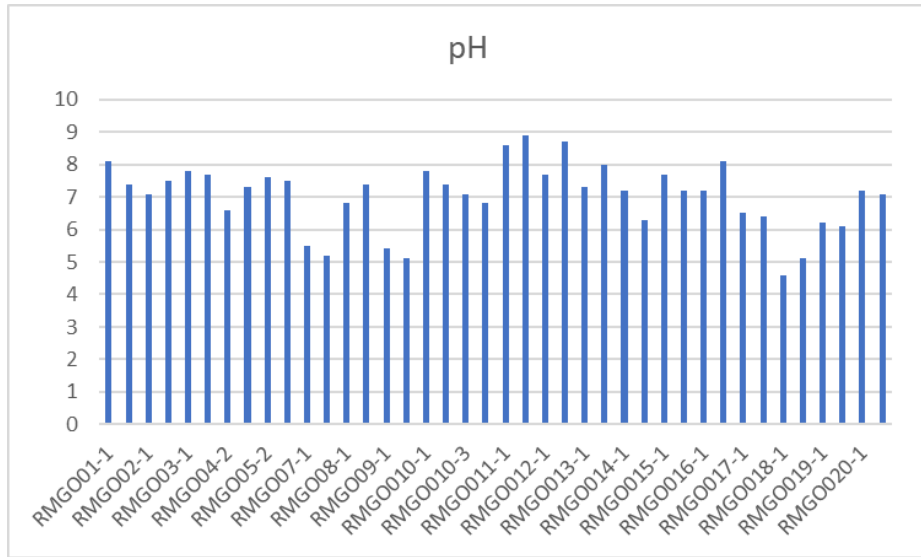


Figura 15 – Valores de alcalinidade das amostras da região metropolitana de Goiânia.

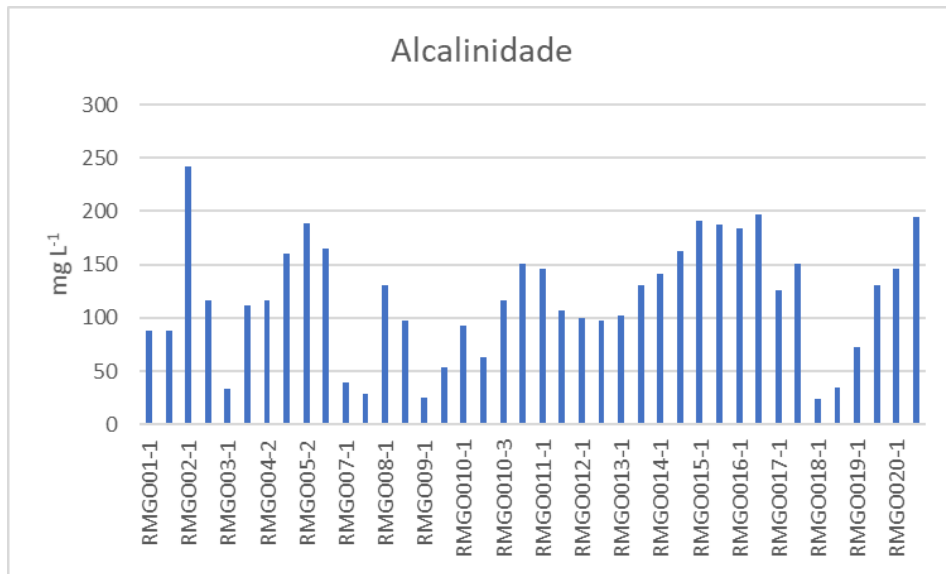


Figura 16 – Valores de sólidos totais das amostras da região metropolitana de Goiânia.

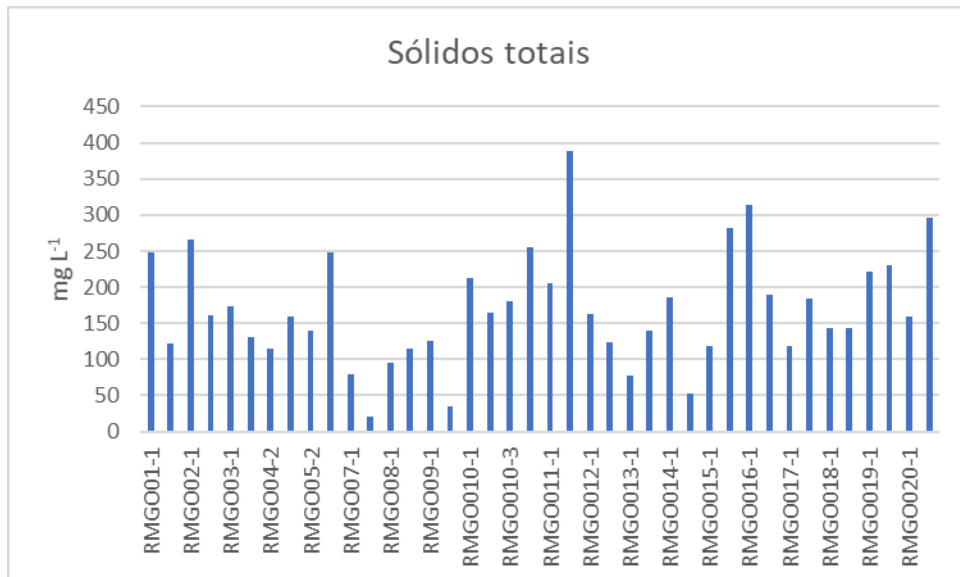
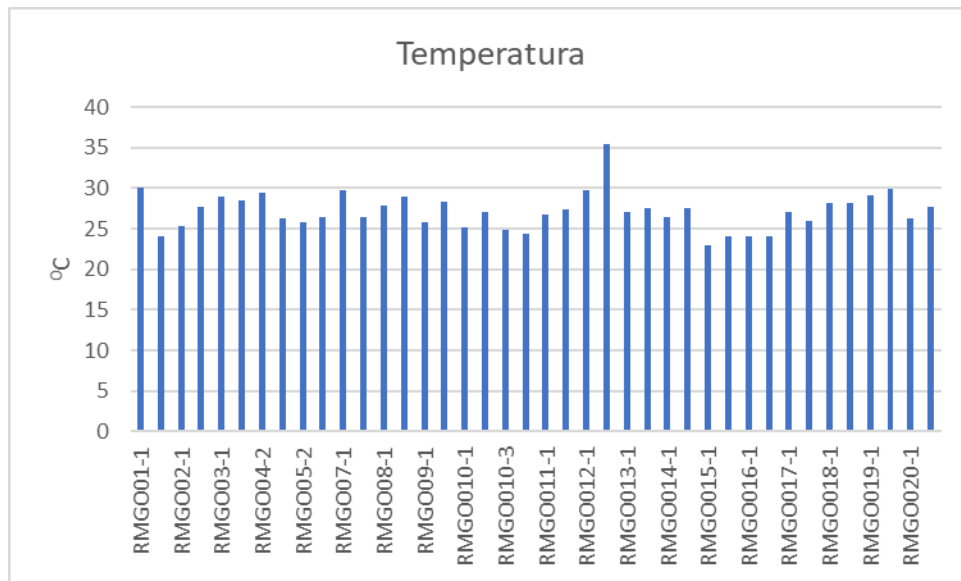


Figura 17 – Valores de temperatura das amostras da região metropolitana de Goiânia.



De modo geral, não foram observadas diferenças entre as características físico e químicas das amostras de água em função da localidade: cidade ou região metropolitana de Goiânia.

Nas Figuras 18 a 25 são mostrados os coeficientes de correlação entre as concentrações de U e Th com os parâmetros físico e químico determinados para as amostras de água da região metropolitana de Goiânia, para verificar se é possível observar alguma relação entre as concentrações desses elementos na água em função dos valores de pH, alcalinidade, sólidos totais e temperatura.

Para que houvesse uma correlação linear entre os parâmetros analisados, o valor de R^2 encontrado nas figuras 18 a 25 deveria ser o mais próximo possível do valor ideal 1. Como pode ser observado, todos os valores de R^2 das figuras 18 a 25 ficaram distantes do valor ideal 1, com exceção da figura 20, em que o valor de R^2 ficou muito próximo de 1 ($R^2 = 0,9987$).

Na literatura há registros de correlação positiva fraca entre concentração de U e quantidade de sólidos totais dissolvidos em amostras de água para consumo (Singh et al., 2003). Não foi encontrado trabalho que aborde a correlação de parâmetros físico e químico com a concentração de Th em amostras de água subterrâneas.

Figura 18 – Gráfico que relaciona a concentração de U com o pH das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.

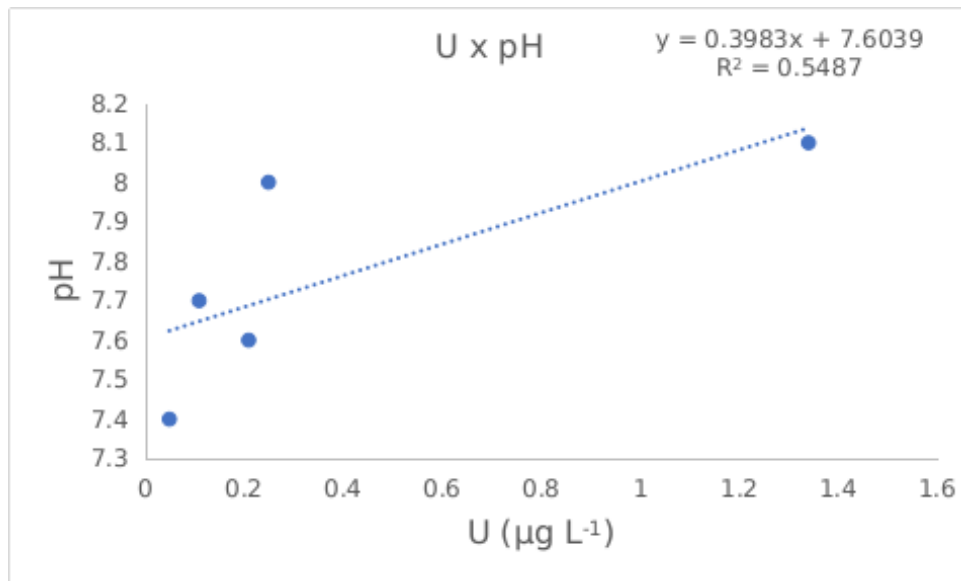


Figura 19 – Gráfico que relaciona a concentração de U com a alcalinidade das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.

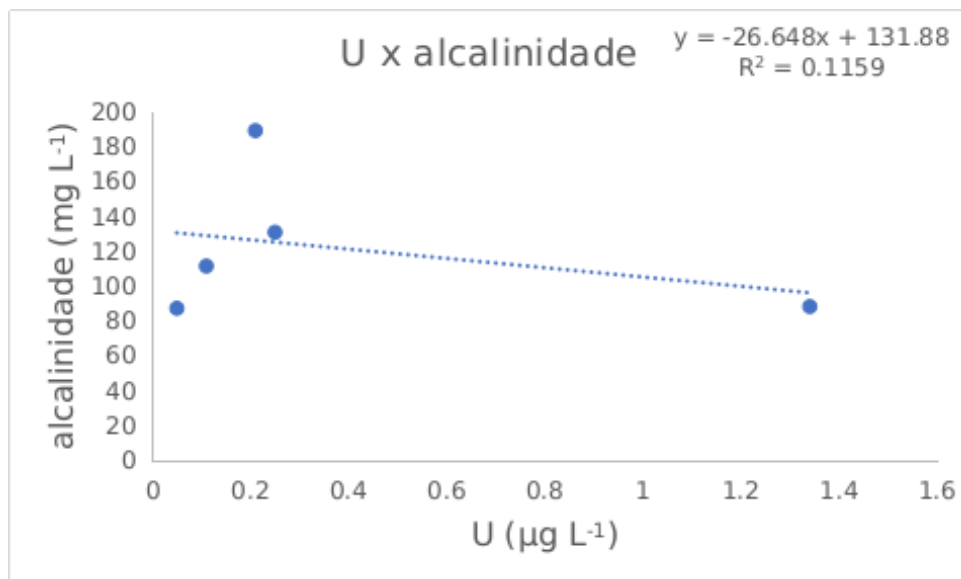


Figura 20 – Gráfico que relaciona a concentração de U com a quantidade de sólidos totais das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.

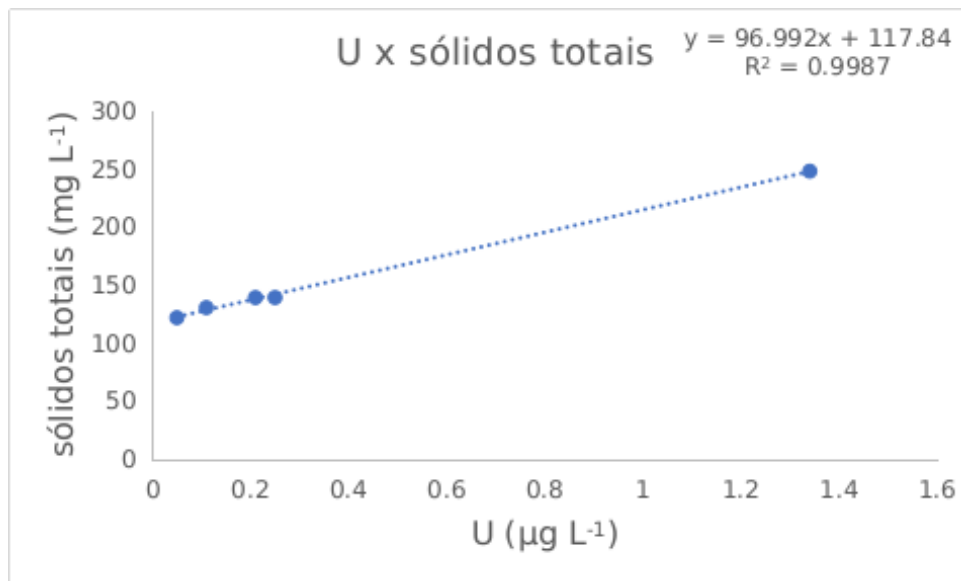
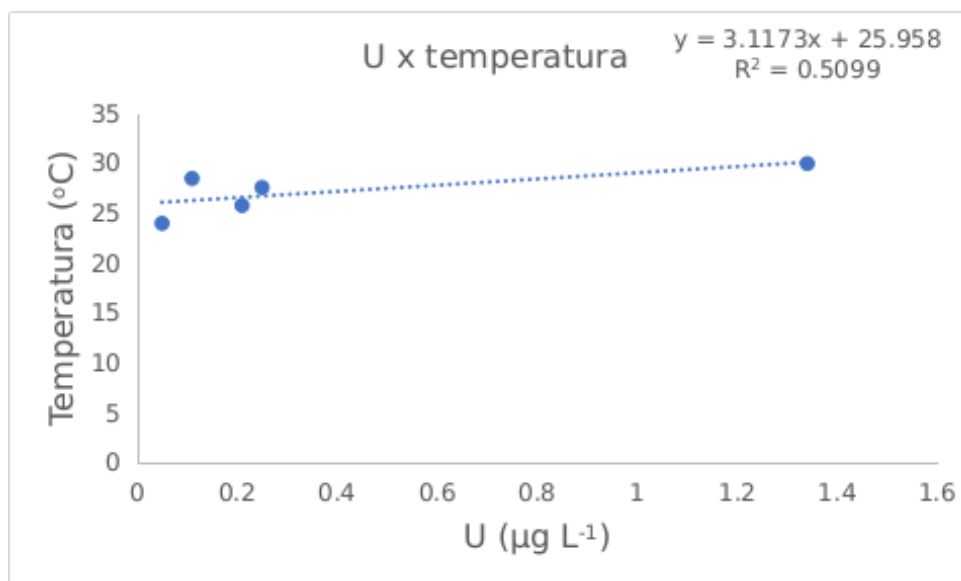


Figura 21 – Gráfico que relaciona a concentração de U com a temperatura das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.



Nas Figuras 22 a 25 são mostradas as correlações obtidas entre as concentrações de Th e os parâmetros físico e químico. Pelos valores de r^2 não foi possível observar nenhuma correlação linear entre esses dados nas amostras analisadas, pois todos os valores de r^2 ficaram bem abaixo do valor ideal 1.

Figura 22 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com o pH das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.

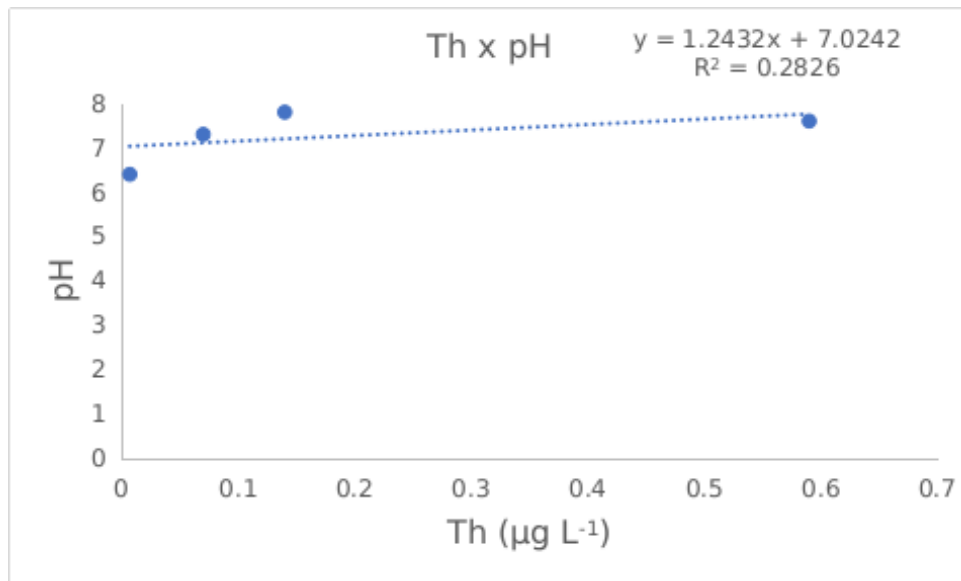


Figura 23 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com a alcalinidade das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.

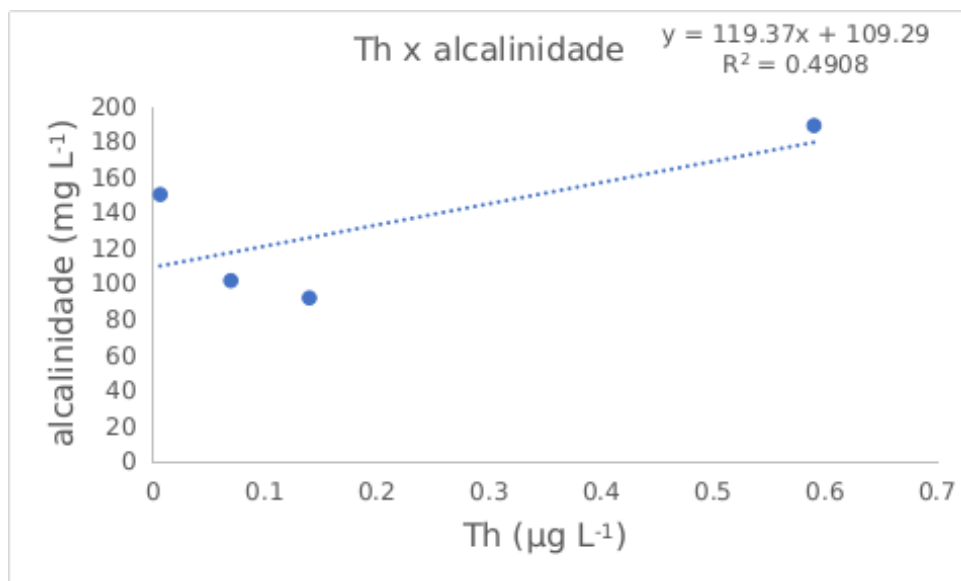


Figura 24 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com a quantidade de sólidos totais das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.

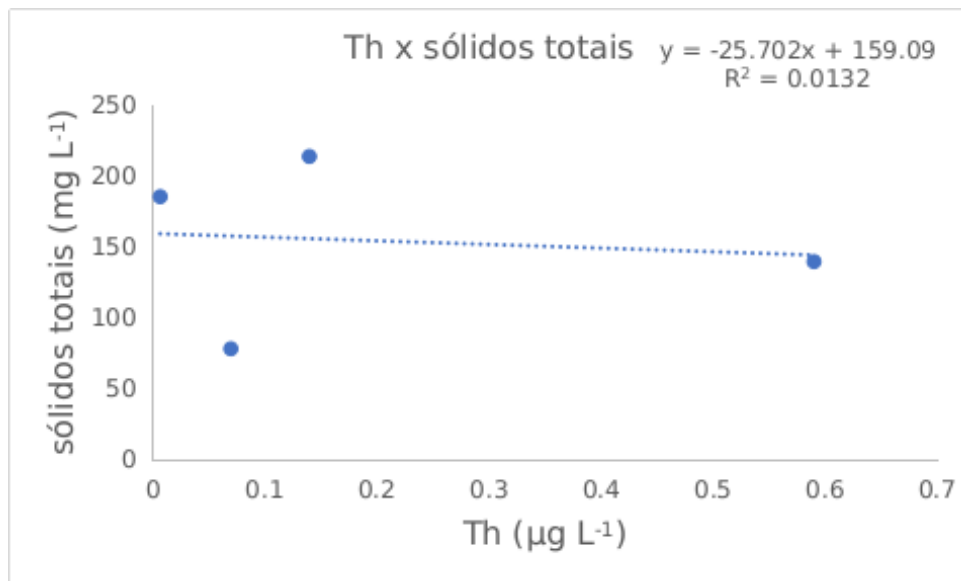
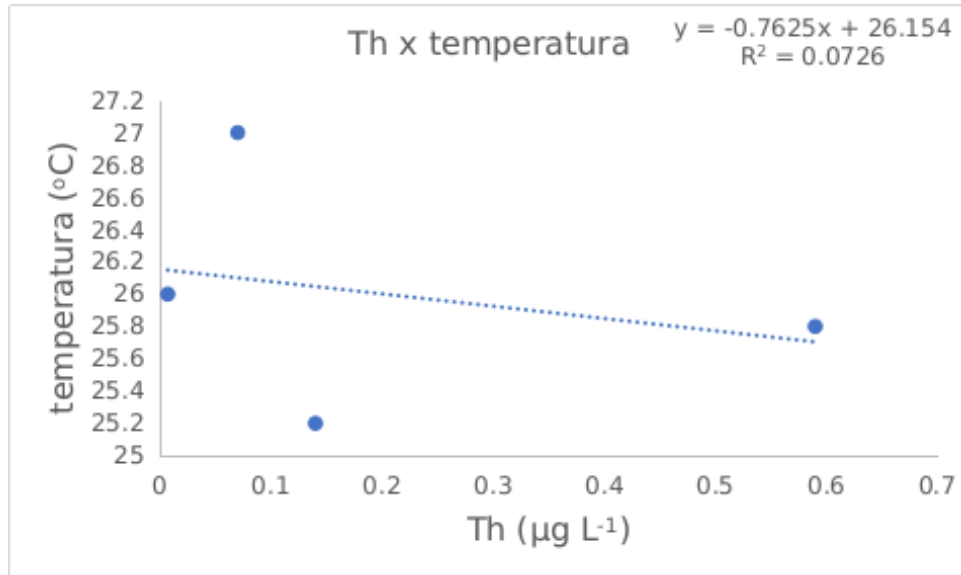


Figura 25 – Gráfico que relaciona a concentração de Th com a temperatura das amostras de água da região metropolitana de Goiânia.



5 CONCLUSÕES

No trabalho foi apresentada a validação de metodologia da INAA para a determinação de U e Th em amostras de água, bem como as determinações dos parâmetros físico e químico pH, alcalinidade e sólidos totais para as amostras de água de abastecimento coletadas em duas regiões diferentes do estado de São Paulo e de amostras de água de poço da região metropolitana de Goiânia, cidade de Goiânia, e em Santo Antônio de Pádua no estado do Rio de Janeiro.

As concentrações de ^{238}U em amostras de água subterrâneas são encontradas na literatura na faixa de 0,1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Osmond, 1980), embora Banks et al., (1995) tenham encontrado concentrações de ^{238}U na faixa de 0,59 a 170 $\mu\text{g L}^{-1}$. Banks et al., (1995) também encontraram concentrações de Th na faixa de 0,01 a 2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Desse modo podemos observar que as concentrações de U e Th determinadas nas amostras de água subterrânea da região de Goiânia (tabela 17) e Santo Antônio de Pádua (tabela 16) ficaram de acordo com a literatura. As concentrações de U encontradas nas amostras de água de Pádua (tabela 16) e de abastecimento (tabela 15) tiveram concentrações parecidas. As maiores concentrações de U e Th foram encontradas nas amostras de água subterrânea da região de Goiânia (tabela 17) nas amostras CITYGO4A, CITYGO4B, CITYGO2C, CITYGO4C e RMGO05-2.

Os resultados obtidos nas determinações feitas com amostras sintéticas mostraram que não houve diferença significativa nos tempos de contagem para uma mesma amostra, mas a média das concentrações variou para os diferentes períodos de irradiação. Dessa forma, estabeleceu-se o seguinte procedimento para a determinação dos elementos propostos: evaporar à quase secura uma alíquota de 100 mL de amostra de água à 100° C; transferir para uma cápsula plástica; levar à secura por aquecimento sob luz infravermelho; repetir o procedimento duas vezes com aproximadamente 2 mL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} , lavando as bordas do béquer, para garantir uma transferência quantitativa; irradiar as cápsulas, contendo as amostras juntamente com outras contendo os padrões, por 8 horas com fluxo de nêutrons da ordem de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} ; realizar as determinações de U e Th após um tempo de resfriamento de 5 e 15 dias, respectivamente, por espectrometria gama; tempo de contagem de 1 hora para cada amostra e padrão. Devido à quantidade de amostras analisadas foi necessário contar por apenas 1 hora cada amostras e padrão para a análise ser viável.

A avaliação dos erros relativos indicou que os resultados obtidos na determinação de U e Th em amostras de água, seguindo o procedimento descrito, podem ser considerados exatos em relação à ordem de magnitude testada neste estudo, ou seja, da ordem de até 30% de erro relativo para concentrações na faixa de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Não foi observada uma diferença significativa na concentração de U entre as amostras de água de abastecimento da cidade de São Paulo e as amostras de água de poço da cidade de Santo Antônio de Pádua, ambas utilizadas para ingestão. Em ambas as regiões de amostragem, a concentração de Th foi inferior ao limite de detecção. Deve-se observar, no entanto, que estes resultados são provenientes de um número bastante restrito de amostras, duas e cinco, respectivamente, devido às dificuldades de coleta impostas pela pandemia de coronavírus.

A análise das amostras de água subterrânea provenientes do estado de Goiás mostrou que as concentrações de U variaram de < LD a 9,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ sendo que valores superiores a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram observados apenas nas amostras da cidade de Goiânia. As concentrações de Th variaram de < LD a 0,59 $\mu\text{g L}^{-1}$, não tendo sido observada diferença entre os valores das amostras coletadas na cidade e na região metropolitana de Goiânia.

Embora resultados acima dos limites de detecção tenham sido determinados em apenas um pequeno número de amostras, não foram observadas correlações significativas entre as concentrações de U e Th com a variação de pH, alcalinidade e temperatura. Apenas para o urânio, verificou-se uma tendência de correlação entre a sua concentração e o teor de sólidos totais.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilização de um maior volume de amostra para verificar a possibilidade de diminuição do limite de detecção.

Avaliar a possibilidade de diminuição do limite de detecção por análise por ativação, após separação radioquímica.

Realizar a análise de U e Th no material particulado em suspensão das amostras de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALIYU, A.S.; MUSA, Y.; LIMAN, M.S.; ABBA, H.T.; CHAANDA, M.S.; NGENE, N.C.; GARBA, N.N. Determination of rare earth elements concentration at different depth profile of Precambrian pegmatites using instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 131, p. 36-40, 2018.
- ALVARADO, J.A.C.; BALSIGER, B.; RÖLLIN, S.; JAKOB, A.; BURGER, M. Radioactive and chemical contamination of the water resources in the former uranium mining and milling sites of Mailuu Suu (Kyrgystan). **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 138, p. 1-10, 2014.
- BADAWY, M.W.; DULIU, G.O.; FRONTASYEVA, M.V.; EL-SAMMAN, H.; MAMIKHIN, S.V. Dataset of elemental compositions and pollution indices of soil and sediments: Nile River and delta-Egypt. **Data in brief**, v. 28, p. 105009, 2020.
- BALAKRISHNA, K. SHANKAR, R.; SARIN, M.M; MANJUNATHA, B.R. Distribution of U–Th nuclides in the riverine and coastal environments of the tropical southwest coast of India. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 1, n. 57, p. 21–33, 2001.
- BANKS, D.; ROYSET, O.; STRAND, T.; SKARPHAGEN, H. Radioelement (U, Th, Rn) concentrations in Norwegian bedrock groundwaters. **Environmental Geology**, v. 25, p. 165-180, 1995.
- BARTOVA, H. et al. Determination of U, Th and K in bricks by gamma-ray spectrometry, X-ray fluorescence analysis and neutron activation analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 140, p. 161–166, 2017.
- BASKARAN, M. ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb as atmospheric tracers and global atmospheric ²¹⁰Pb fallout: a review. **J. Environ. Radioact.**, v. 102, p. 500-513, 2011.
- BECQUEREL, H. Sur la radioactivité de l'uranium. **CR Acad Sci** v. 83. p. 977–978, 1901.
- BIRKE, M.; RAUCH, U.; LORENZ, H.; KRINGEL, R. Distribution of Uranium in German bottled and tap water. **Journal of geochemical exploration**, v. 107, p. 272-282, 2010.
- BONOTTO, D.M. Natural radionuclides in major aquifer systems of the Paraná sedimentary basin, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, p. 1572-1584, 2011.
- BONOTTO, D.M. The dissolved uranium concentration and ²³⁴U/²³⁸U activity ratio in groundwaters from spas of southeastern Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 166, p. 142-151, 2017.

BONOTTO, D.M.; BUENO, T.O.; The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater , Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 66, p. 1507-1522, 2008.

BRASIL. Manual Prático de Análise de Água.: Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), 2011.

BURNETT, W.C., TAI, W.C. Determination of radium in natural waters by alpha liquid scintillation. **Anal. Chem.**, v. 64, p. 1691-1697, 1992.

CANTALUPPI, C.; ZANNONI, D.; CIANCHI, A.; GIACETTI, W.; LOVISETTO, B.; PAGNIN, E.; FAVERO, T. Methods for radioactivity measurements in drinking water using gamma spectrometry. **J. Environ. Radioact.**, v. 232, p. 106566, 2021.

CARVALHO, F.P.; OLIVEIRA, J.M.; BATISTA, I.L.A. Radionuclides from past uranium mining in rivers of Portugal. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 98, p. 298-314, 2007.

CHABAUX, F.; BOURDON, B.; RIOTTE, J. U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. in: Krishnaswami, s., cochran, j.k. (eds.). **Radioactivity in the Environment: UeTh Series Nuclides in Aquatic Systems**, v. 13, n. 1, p. 49–104, 2008.

CHIANG, H. W. et al. Optimizing MC-ICP-MS with SEM protocols for determination of U and Th isotope ratios and ²³⁰Th ages in carbonates. *Quaternary Geology*, v. 50, p. 75–90, 2019.

CHOPPIN, G.; LILJENZIN, J.O.; RYDBERG, J. **Radiochemistry and Nuclear Chemistry**. 3.ed. Woburn, W.: Elsevier, 2002.

CLULOW, F.V.; DAVE, N.K.; LIM, T.P.; AVADHANULA, R. Radionuclides (lead-210, polonium-210, thorium-230, and-232) and thorium and uranium in water, sediments, and fish from lakes near the city of Elliot Lake, Ontario, Canada. **Environmental Pollution**, v. 99, p. 199-213, 1998.

CTEC. Determinação de alcalinidade. <http://www.ctec.ufal.br/professor/elca/Alcalinidade>, 2018.

CURRIE, L.A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 127-134, 1999.

CURRIE, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.

FARIBORZ G. A climate change event, detected in Viséan oil shales from Devon Island, Arctic Canada. **International Journal of Coal Geology**, v. 226, p. 103503, 2020.

FOWLER, S.W. 210 Po in the marine environment with emphasis on its behaviour within the biosphere. **J. Environ. Radioact.**, v. 102, p. 448-461, 2011.

HOWARD, C. S. Determination of total dissolved solids in water analysis. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 5, n. 1, p. 4–6, 1933.

<https://pubs.usgs.gov/of/2004/1050/uranium.htm>, acessado em 04/08/2021 às 13:38

JANKOVIC, M.M.; TODOROVIC, D.J.; TODOROVIC, N.A.; NOKOLOV, J. Natural radionuclides in drinking waters in Serbia. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 70, p. 2703-2710, 2012.

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.

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 α -spectrometry and the fate of thorium in water. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 66, p. 1478–1487, 2008.

JOBBÁGY, V.; KÁVÁSI, N.; SOMLAI, J.; MÁTÉ, B.; KOVÁCS, T. Radiochemical characterization of spring waters in balaton upland, hungary, estimation of radiation dose to members of public. **Microchemical Journal**, v. 94 p. 159–165, 2010.

JØRSTAD, K.; SALIBU, B.; ROADSET, E. Vertical distribution of trace elements in fresh water, saline water and sediments from Lake Rørholtfjorden, Norway. **Chemical Geology**, v. 36, p. 325-347, 1982.

KING, C.Y. Radon monitoring for earthquake prediction in China. **Earthquake Pred. Res.**, v. 3, p. 47-68, 1985.

KOZŁOWSKA, B. MORELLI, D.; WALENCIK, A.; DORDA, J.; ALTAMORE, I.; CHIEFFALO, V.; GIAMMANCO, S.; IMMÈ, G.; ZIPPER, W. Radioactivity in waters of Mt. Etna (Italy). **Radiation Measurements**, v. 44, p. 384–389, 2009.

KUCERA, J.; KAMENÍK, J.; HAVRÁNEK, V. Hair elemental analysis for forensic science using nuclear and related analytical methods. **Forensic Chemistry**, v. 7, p. 65-74, 2018.

LABIDI, S. et al. Natural radioactive nuclides in some Tunisian thermo-mineral springs. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 62, p. 87-96, 2002.

LAMONTAGNE, S., LE GAL LA SALLE, C., HANCOCK, G.J., WEBSTER, I.T., CRAIG, T., SIMMONS, C.T., LOVE, A.J., JULIANNE JAMES-SMITH, J., SMITH, A.J.,

KÄMPF, J., FALLOWFIELD, H.J. Radium and radon radioisotopes in regional groundwater, intertidal groundwater, and seawater in the Adelaide Coastal Waters Study area: implications for the evaluation of submarine groundwater discharge. **Mar. Chem.**, v. 109, p. 318-336, 2008.

LEE, M.H.; CHOI, G.S.; CHO, Y.H.; LEE, C.W.; SHIN, H.S. Concentrations and activity ratios of uranium isotopes in the groundwater of the Okchun belt in Korea. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 57, p. 105–116, 2001.

MATTHEWS, K.M.; KIM, C.-K.; MARTIN, P., 2007. Determination of ^{210}Po in environmental materials: a review of analytical methodology. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 65, p. 267-279, 2007.

Measurement and Calculation of Radon Releases from NORM Residues. IAEA Technical Reports Series No 474, 2013.

MIN, M.PENG, X.; ZHOU, X.; QIAO, H.; WANG, J.; ZHANG, L. Hydrochemistry and isotope compositions of groundwater from the Shihongtan sandstone-hosted uranium deposit, Xinjiang, NW China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 2, n. 93, p. 91–108, 2007.

MUNITA, C.S.; MICHAEL, D.; GLASCOCK, HAZENFRATZ, R. Neutron activation analysis: An overview. **Nuclear and Energy Institute**, v. 70, p. 60–69, 2017.

NEIVA, A.M.R.; ANTUNES, I.M.H.R.; CARVALHO, P.C.S.; SANTOS, A.C.T. Uranium and arsenic contamination in the former Mondego Sul uranium mine area, Central Portugal. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 162 p. 1–15, 2016.

NICOLOV, V.P.; GEORGESCU, P.L.; ITICESCU, C.; MORARU, D.I.; PINTILIE, A.G. The assessment of the annual effective dose due to ingestion of radionuclides from drinking water consumption: calculation methods. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 327, p. 49-58, 2021.

OCH, L.M.; MÜLLER, B.; CHRISTIAN, M.; WICHSER, A.; VOLOGINA, E.G.; STURM, M. Elevated uranium concentrations in lake Baikal sediments: Burial and early diagenesis. **Chemical Geology**, v. 441, p. 92–105, 2016.

OSMOND, J.K. **Uranium Disequilibrium in Hydrologic Studies**. Elsevier, 1980.

PAPASTEFANO, C. Residence time of tropospheric aerosols in association with radioactive nuclides. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 64, p. 93-100, 2006.

PECK, G.A.; SMITH, J.D. Determination of ^{210}Po and ^{210}Pb in rainwater using measurement of ^{210}Po and ^{210}Bi . **Anal. Chim. Acta.**, v. 422, p. 113-120, 2000.

PEREIRA, S. de F. P. et al. Condições de potabilidade da Água consumida pela população de Abaetetuba-Pará. *Revista de estudos ambientais*, v. 1, n. 12, p. 50–62, 2010.

- PERSSON, B.R.R.; HOLM, E. Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment: a historical review. **J. Environ. Radioact.**, v. 102, p. 420-429, 2011.
- PORCELLI, D. Investigating groundwater processes using u- and th-series nuclides. in: Krishnaswami, s., cochran, j.k. (eds.). **Radioactivity in the Environment: UeTh Series Nuclides in Aquatic Systems**, v. 13, n. 1, p. 105–153, 2008.
- PRASSAD, R. **Nuclear Physics**. 1. ed. Dorling Kindersley, D.K.: Pearson Education, 2014.
- PRICHARD, E.; BARWICK, V. Quality Assurance in Analytical Chemistry. [S.l.]: Wiley, Teddington & UK, 2007.
- ROZMARIC, M.; ROGIC, M.; BENEDIK, L.; STROK, M. Natural radionuclides in bottled drinking waters produced in croatia and their contribution to radiation dose. **Science of The Total Environment**, v. 437, n. 1, p. 53–60, 2012.
- RUTHERFORD, E.; SODDY, F. On the cause and nature of radioactivity. **PhilosMag** v. 4, p. 370–396, 1902.
- RUTHERFORD, E.; SODDY, F. The radioactivity of thorium compounds II. The cause and nature of radioactivity. **Trans Chem Soc**, v. 81 p. 837–860, 1902.
- SAÚDE, M. da. Portaria Ministério da Saúde 518. [S.l.]: Ministério da Saúde, 2004.
- SEARS, F.V. Neutron scattering lengths and cross sections. **Neutron News**, v. 3, n. 3, 26-37, 1992.
- SINGH, S.; RANI, A.; MAHAJAN, R.K.; WALIA, T.P.S. Analysis of uranium and its correlation with some physico-chemical properties of drinking water samples from Amritsar, Punjab. **Journal environmental monitoring**, v. 5, p. 917-921, 2003.
- SUAREZ-NAVARRO, J.A.; PUJOL, LI.; SUAREZ-NAVARRO, M.J. Determination of specific alpha-emitting radionuclides (uranium, plutonium, thorium and polonium) in water using [Ba + Fe]-coprecipitation method. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 130, p. 162-171, 2017.
- TANASKOVIC, I.; GOLOBOCANIN.D.; MILJEVIC, N. Multivariate statistical analysis of hydrochemical and radiological data of Serbian spa waters. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 112, p. 226-234, 2012.
- THEODÓRSSON, P. A New method for automatic measurement of low level radon in water. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 47,p. 855-859, 1996.

UNSCEAR, 2000. Annex B: exposures from natural radiation sources. In: Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.

UNSCEAR, 2006. Annex E: sources-to-effects assessment for radon in homes and workplaces. In: Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.

VÉRTES, A.; NAGY, S.; KCLENCSÁR, Z.; LOVAS, R.G.; RÖSCH, F. **Handbook of Nuclear Chemistry**. 2. ed. [S.l.]: Springer US, 2011.

WANG, J.J.; CHEN, I.J.; CHIU, J.H. Sequential isotopic determination of plutonium, thorium, americium, strontium, and uranium in environmental and bioassays samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 61, p. 299-305, 2004.

WHO. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, 2011.

Yalın, H.A.; Sandıkcıoğlu, A.; Ünal, R.; Orhun, Ö. Measurements of radon concentrations in well waters near the Akşehir fault zone in Afyonkarahisar, **Turkey. Radiat. Meas.**, v. 42, p. 505-508, 2007.

Zaborska, A.; Carroll, J.; Papucci, C.; Pempkowiak, J. Intercomparison of alpha and gamma spectrometry techniques used in ^{210}Pb geochronology. **J. Environ. Radioact.**, v. 93, p. 38-50, 2007.

ZANKER, H.; HENNIG, C. Colloid-borne forms of tetravalent actinides: a brief review. **J. Contam. Hydrol**, v. 157, n. 1, p. 87–105, 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
