UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

**ATIVIDADES DO ^{226}Ra EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EXTRAÍDAS DE DOIS
POÇOS LOCALIZADOS NO PLÚTON MERIDIONAL, GRANITÓIDES DE
MORUNGABA, SP**

FÁBIO DE OLIVEIRA LUCAS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Geofísica.**

**Orientador:
Dr. Fernando Brenha Ribeiro**

SÃO PAULO
2004

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Brenha Ribeiro pela amizade, incansável orientação e por ter acreditado em mim.

À Prof^a. Dr^a. Leila Soares Marques pela valiosa e dedicada colaboração.

Ao Prof. Dr. Francisco Hiodo pela atenção e acompanhamento na realização deste trabalho.

Ao Professores Dr. Éder Molina e Dr. Jorge Porsani pelo bom humor e dedicada colaboração.

Aos Professores Dr. Antônio C. F. Caíres, Dr. João C. P. Neto e em especial à Prof^a. Dr^a. Rosely Imbernon, da UMC-OMEC, pela minha formação inicial e amizade.

Às secretárias do departamento e da pós-graduação.

Ao Marco e ao Edílson, do departamento de informática, que sempre estiveram prontos e dispostos a ajudar quando precisei.

À Marina Leite, companheira de caminhada, e ao bom amigo Pedro Mineiro, carinhosamente chamados por Mary Line e Piter Raymond, pela amizade e apoio.

À Sílvia Nicolai e Rosana Nunes, pela paciência e colaboração no laboratório, e ao Dionísio por sempre sorrir quando eu queria “dizer mais um negócio”.

Às funcionárias da biblioteca Sônia, Lucinha, Helen, Célia, Conceição, Yara, Márcia e Daniele, pela atenção e inúmeros favores.

Aos amigos Alexandre Lago (Ale), Welitom (Tom), Érika Reyes (química ou Kika), Marcelo Peres (Marcelão), Elizete (Osasqui 1), Selma (Osasqui 2), Manuele (Baianinha), Eduardo (Du), Marinho (Joselito), Francisca (Fran), Luciana Bertolla (Lu) e Alexandra (Lilo) pelos momentos de alegria e descontração.

Agradeço à Dona Jô, minha querida e amada mãe, e a meus irmãos Pablo e Chawanda pela compreensão, apoio e incentivo constante.

Ao Clube de Campo Valinhos, em particular ao Sr. Francisco Luiz dos Santos, pela permissão de acesso aos poços de água de sua propriedade.

À FAPESP processo 2000/09581-6 e ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Atividades específicas do ^{226}Ra dissolvido foram medidas e atividades de ^{226}Ra associado ao material em suspensão foram estimadas em águas subterrâneas extraídas de dois poços, cadastrados nos arquivos do Departamento de Água e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), folha 278, sob os números 0018 e 0019, perfurados nos granitos róseos do Plúton Meridional, Granitóides de Morungaba, no Leste do Estado de São Paulo. As atividades foram medidas em uma seqüência de amostras coletadas no período de nove meses, entre março e dezembro de 2003. As atividades específicas médias do ^{226}Ra dissolvido nas águas dos poços 18 e 19 foram de $(43,8 \pm 7,2) \text{ mBq/L}$ e $(51,2 \pm 8,8) \text{ mBq/L}$, respectivamente. Não se observou nenhuma tendência significativa de variação das atividades específicas em função do tempo. Os valores das atividades específicas permitiram estabelecer que a contribuição do ^{226}Ra , associada à ingestão das águas extraídas dos poços 18 e 19, para a dose equivalente comprometida na superfície dos ossos é de $(0,219 \pm 0,040) \text{ mSv/a}$ e $(0,258 \pm 0,044) \text{ mSv/a}$, respectivamente, e para a dose equivalente comprometida efetiva é de $(0,0114 \pm 0,0019) \text{ mSv/a}$ e $(0,0134 \pm 0,0023) \text{ mSv/a}$, respectivamente. As atividades do ^{226}Ra associadas ao material em suspensão em um litro de água variam entre, aproximadamente, 1 mBq/L e 10 mBq/L .

ABSTRACT

Specific activities of dissolved ^{226}Ra isotope were measured and ^{226}Ra isotope activities associated to suspended solids were estimated in groundwaters drawn from two wells drilled in a fractured granitic aquifer of the Meridional Pluton, Morungaba Granitoids, eastern São Paulo State. The ^{226}Ra isotope activities were measured in a nine month sampling sequence between March and December, 2003. The mean dissolved ^{226}Ra specific activities were, respectively, $(43.8 \pm 7.2) \text{ mBq/L}$ and $(51.2 \pm 8.8) \text{ mBq/L}$. None significant time dependent trends were observed.

The ^{226}Ra isotope contribution to the bone surface committed dose, associated with the ingestion of these waters, were calculated as, respectively, $(0.0114 \pm 0.0019) \text{ mSv/year}$ and $(0.0134 \pm 0.0023) \text{ mSv/year}$. The contribution to the effective committed dose were calculated as $(0.219 \pm 0.040) \text{ mSv/year}$ and $(0.258 \pm 0.044) \text{ mSv/year}$, respectively.

The estimatives of the ^{226}Ra activities of the suspended solids in a liter of these waters varied between, 1 mBq/L and 10 mBq/L .

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
SUMÁRIO	IV
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	3
2.1 Aspectos gerais	3
2.2 Aspectos geológicos.....	4
3 QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO RÁDIO	8
3.1 Aspectos da química do rádio.....	8
3.2 Os isótopos naturais de rádio	9
3.3 Aspectos da hidrogeoquímica do rádio	13
4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	17
4.1 Procedimento de coleta da amostra	17
4.1 Procedimento radioquímico	19
4.2.1 Procedimento radioquímico adotado para análise do ^{226}Ra em solução.....	19
4.2.2 Procedimento radioquímico adotado para análise do ^{226}Ra em suspensão	22
4.3 O método de emanção	23
4.3.1 Propriedades físicas e químicas do radônio	24
4.3.2 O arranjo experimental	25
4.4 Limpeza da linha de extração	27
4.5 Transferência do radônio da solução para o sistema de detecção	29
4.6 Sistema de contagem do gás radônio	31
4.7 Limpeza das células de Lucas	33

5 CALIBRAÇÃO DA LINHA DE EXTRAÇÃO DE GÁS RADÔNIO E DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSAMENTO RADIOQUÍMICO	34
5.1 Determinação do ruído de fundo das células de Lucas	34
5.2 Determinação das taxas de contagens e das taxas de decaimento.....	36
5.3 Determinação do ruído de fundo do laboratório.....	38
5.3.1 Ruído de fundo das análises de rádio dissolvido	38
5.3.2 Ruído de fundo das análises de rádio em suspensão.....	39
5.3.3 Determinação dos limites de detecção.....	40
5.4 Repetibilidade das medidas.....	41
5.4.1 Repetibilidade das medidas de ^{226}Ra em solução.....	42
5.4.2 Repetibilidade das medidas de taxa de decaimento aparente de ^{226}Ra em suspensão	44
5.5 Calibração da linha de extração e determinação da eficiência total do processamento radioquímico	44
5.5.1 Calibração da linha de extração	45
5.5.2 Eficiência total do processamento radioquímico para o caso de ^{226}Ra em solução ...	48
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1 Atividade do ^{226}Ra em solução.....	51
6.2 Atividade do ^{226}Ra em suspensão.....	58
6.3 Estimativa das doses equivalentes comprometidas associadas à ingestão das águas provenientes dos poços 0018 e 0019	63
CONCLUSÃO	65
APÊNDICE	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTAS DE TABELAS

TABELA 3.1 – Família de partículas alfa emitidas pelo isótopo ^{223}Ra	12
TABELA 3.2 – Fótons gama associados ao decaimento alfa do ^{223}Ra	13
TABELA 4.1 – Resultado dos parâmetros físicos e químicos analisados.....	18
TABELA 4.2 – Procedimento adotado na coleta das águas	18
TABELA 5.1 – Ruído de fundo dos detectores utilizados.....	35
TABELA 5.2 – Eficiência dos detectores	37
TABELA 5.3 – Taxas de decaimento aparente obtida nas alíquotas de branco.....	39
TABELA 5.4 – Ruído de fundo das análises de rádio em suspensão.....	40
TABELA 5.5 – N_C e L_D para as determinações de ^{226}Ra em solução e em suspensão.....	41
TABELA 5.6 – Teste de repetibilidade	42
TABELA 5.7 – Teste de repetibilidade feito com água mineral contaminada com solução padrão de ^{226}Ra	43
TABELA 5.8 – Atividade de ^{226}Ra e taxas de decaimento aparente líquida utilizada na primeira calibração da linha de extração de radônio	45
TABELA 5.9 – Valores do coeficiente de correlação linear r e do χ^2 amostral dos ajustes lineares correspondentes às curvas de calibração e de eficiência total do procedimento radioquímico. Para quatro graus de liberdade, o intervalo de confiança de 95% para o χ^2 é dado por $0,484 \leq \chi^2 \leq 11,1$	47
TABELA 5.10 – Atividades do ^{226}Ra e taxas de decaimentos aparentes utilizadas na segunda calibração da linha de extração do radônio	47
TABELA 5.11 – Determinação da eficiência total do processamento radioquímico	49
TABELA 6.1 – Taxa de decaimento, atividade total e atividade específica das amostras coletadas no poço 0018	52
TABELA 6.2 – Taxa de decaimento, atividade total e atividade específica das amostras coletadas no poço 0019	56
TABELA 6.3 – Taxa de decaimento, atividade total e atividade por litro de amostra de material em suspensão nas amostras coletadas no poço 0018.....	60

TABELA 6.4 – Taxa de decaimento, atividade total e atividade por litro de amostra de material em suspensão nas amostras coletadas no poço 0019.....	62
---	----

TABELA 6.5 – Contribuição da ingestão do ^{226}Ra dissolvido na água dos poços 0018 e 0019, para a dose equivalente comprometida no osso e para a dose comprometida efetiva	64
--	----

LISTA DE FIGURA

Figura 2.1 – Mapa de localização A : Situação da região de Morungaba no Estado de São Paulo. B : Detalhe da área de afloramento dos granitóides de Morungaba em hachurado. C.C.V - Clube de Campo Valinhos	4
Figura 2.2 – Mapa geológico da região de estudo	6
Figura 3.1 – Detalhe com os sete primeiros membros da série radioativa do ^{238}U	10
Figura 3.2 – Série radioativa do tório entre o ^{232}Th e o ^{220}Rn	11
Figura 3.3 – Série de decaimento do actínio (^{235}U) entre o isótopo pai e o ^{219}Rn	12
Figura 4.1 – Sistema de filtragem	19
Figura 4.2 – Procedimento adotado para análise do ^{226}Ra em solução	20
Figura 4.3 – Frasco de emanção	21
Figura 4.4 – Procedimento radioquímico adotado para análise do ^{226}Ra em suspensão	22
Figura 4.5 – Arranjo experimental (linha de extração e unidade aquisitora de dados).....	23
Figura 4.6 – Linha de extração	27
Figura 4.7 – Sistema de aquecimento	28
Figura 4.8 – Unidade aquisitora de dados (AB-5)	32
Figura 4.9 – Célula de Lucas	33
Figura 5.1 – Primeira curva de calibração	46
Figura 5.2 – Segunda curva de calibração	48
Figura 5.3 – Eficiência do processo radioquímico	49
Figura 6.1 – Variação da atividade específica do ^{226}Ra na água do poço 0018 durante todo o período de amostragem	54
Figura 6.2 – Variação da atividade específica do ^{226}Ra na água do poço 0019 durante todo o período de amostragem	55

1 INTRODUÇÃO

O embasamento exposto na borda leste da bacia do Paraná, no Estado de São Paulo, é composto por rochas metamórficas de grau variável, pertencentes à faixa de dobramentos Ribeira (ciclo Brasileiro) e por um grande número de intrusões graníticas tardi - e pós-tectônicas. Todo embasamento é densamente fraturado e representa uma fonte importante de água subterrânea, que tem sido intensamente explorada em diversas localidades, tanto para uso doméstico como para uso industrial.

Entre essas diversas intrusões, a suíte intrusiva de Itú e os Granitóides Morungaba têm sido objeto de estudos sobre a radioatividade ambiental. As concentrações dos principais elementos radioativos naturais e a dose absorvida pelo ar na região de exposição dos granitos de Itú foram recentemente determinadas por Pascholati (1990) e Pascholati e colaboradores (1997). A distribuição da concentração de urânio, tório e potássio nas rochas das diversas intrusões que compõem a exposição dos Granitóides de Morungaba, bem como as doses absorvidas pelo ar nessa região foram determinadas por Vlach (1998).

A radioatividade das águas subterrâneas extraídas dessas rochas, no entanto, ainda não foi estudada em detalhe. Oliveira e colaboradores (2001) apresentam um levantamento das atividades específicas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn em águas de abastecimento do Estado de São Paulo, incluindo aquíferos fraturados do embasamento exposto da bacia do Paraná. O levantamento apresenta as médias aritméticas e geométricas e o intervalo de variação das atividades específicas desses radionuclídeos em oito regiões administrativas do Estado de São Paulo.

Nesta dissertação, serão apresentados os resultados de medidas de atividade específica do ^{226}Ra dissolvido na água proveniente de dois poços perfurados em uma das unidades estratigráficas que compõem a exposição dos Granitóides de Morungaba. Além disso, serão apresentadas estimativas da atividade desse mesmo radionuclídeo no material em suspensão em um litro dessas águas. As coletas de amostra foram feitas sempre nos mesmos poços, durante o período de nove meses para permitir a observação de variações temporais nessas atividades.

A dissertação está organizada em cinco capítulos, mais introdução e conclusão e um apêndice. Os capítulos 2 e 3 apresentam, respectivamente, o local de estudo com o resumo dos aspectos geológicos mais importantes para o trabalho, e um resumo do comportamento hidrogeoquímico do rádio. O capítulo 4 descreve, em detalhe, a montagem e a operação do arranjo experimental utilizado nas determinações da atividade do ^{226}Ra , enquanto que o capítulo 5 se dedica a descrever a determinação dos níveis de detecção do arranjo experimental e os procedimentos de calibração. O capítulo 6 reúne os resultados obtidos e discute o seu significado.

2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 Aspectos gerais

Os granitóides de Morungaba (Vlach, 1993) afloram no Leste do Estado de São Paulo, próximo à borda da bacia sedimentar do Paraná, e cortam rochas gnáissico-migmatíticas de idade Brasileira que compõem o embasamento da região. Esses granitóides formam um grande afloramento, grosseiramente elíptico com o eixo principal maior orientado na direção N-NE.

No seu terço meridional, o afloramento é parcialmente descontínuo, sendo quase seccionado por uma exposição do embasamento metamórfico com forma aproximada de uma lente, denominada em Vlach (1985), de lente gnáissica de Joaquim Egídio. Dois pequenos corpos isolados próximos à extremidade sul desse afloramento completam a exposição dos granitóides que, no total, cobrem uma área de 330 km². Os granitóides de Morungaba correspondem a diversas intrusões neo-proterozóicas, tardi e pós-tectônicas, com idades variando entre 620 Ma e 570 Ma.

A figura 2.1A localiza a área de afloramento desses granitóides no Estado de São Paulo, enquanto que a figura 2.1B apresenta em detalhe a área de afloramento, que está contida entre os paralelos 22º 40' e 23º 03' Sul e os meridianos 46º 40' e 47º 00' Oeste (Vlach, 1993).

No que diz respeito às cartas topográficas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em escala 1:50.000, a área de afloramento está incluída na folha Valinhos e em parte das folhas Cosmópolis, Jundiaí, Atibaia, Bragança Paulista, Socorro, Amparo, Campinas e Indaiatuba.

A topografia é dominada nas regiões leste e sul do afloramento pelas Serras de Atibaia, dos Cocais, do Morro Grande e dos Lopes, com altitudes máximas de 950 m. Nas regiões norte e nordeste, a topografia é dominada pelas Serras do Pântano, da Barra e pelo Alto de Areia Branca, atingindo altitudes máximas de 1150 m. O contraste de relevo entre os granitóides e o embasamento metamórfico é bem marcado nas regiões sul, leste e oeste do afloramento e menos evidente na região

noroeste. O clima da região é sub-tropical, com estações de estiagem (abril-setembro) e de chuva (outubro-março) bem definidas. A drenagem superficial é composta, principalmente, pelo rio Atibaia, na porção meridional do afloramento e pelo rio Jaguari, na porção setentrional. Ambos cruzam o afloramento no sentido transversal ao seu eixo principal maior, escoando no sentido noroeste.

Figura 2.1 – Mapa de localização. **A:** Situação da região de Morungaba no Estado de São Paulo. **B:** Detalhe da área de afloramento dos granitóides de Morungaba em hachurado, segundo Vlach (1993). CCV – Clube de Campo Valinhos.

2.2 Aspectos geológicos

Os granitóides de Morungaba incluem biotita-granitos, que formam o tipo litológico predominante, e dioritos. Essas rochas podem ser associadas em sete unidades estratigráficas, descritas por Vlach (1993), figura 2.2.

Formando a parte setentrional da exposição, acima da lente gnáissica de Joaquim Egídio, estão as rochas do Plúton Areia Branca, que é a unidade mais antiga, as rochas do Complexo Ouro Verde e as rochas do Plúton Jaguari, que é a

unidade mais jovem desse grupo. A parte meridional da exposição, abaixo e em frente da lente Joaquim Egídio, é composta pelas rochas que formam Ocorrências Meridionais, a unidade mais antiga desse grupo, e pelas rochas do Plúton Oriental, em frente à lente gnáissica, do Plúton Meridional e do Plúton Itatiba, que é a maior das duas exposições isoladas que afloram ao sul da exposição principal (figura 2.2).

Os granitóides tardi orogênicos afloram na parte setentrional e incluem as rochas mais antigas, peraluminosas e cristalizadas em condições de pressão parcial de oxigênio reduzidas. Ainda na região setentrional afloram o grupo mais jovem de granitóides cálcio-alcálinos de alto teor de potássio, moderadamente peraluminosos e formados em condições mais oxidantes.

Na parte meridional ocorrem granitóides pós-tectônicos, de tipo A-aluminoso e incluem biotita-monzogranitos ricos em sílica, moderadamente peraluminosos e formados em condições oxidantes. Rochas dioríticas de alto teor de potássio aparecem associadas a granitóides cristalizados em condições de pressão parcial de oxigênio mais elevadas.

A concentração dos principais elementos radioativos naturais, o potássio, o urânio natural e o tório natural, dependem da natureza dos diversos tipos de granitóides. As rochas cálcio-alcálinas que afloram na região de Morungaba apresentam os teores mais elevados de elementos radioativos, que variam entre 1 $\mu\text{g/g}$ e 9 $\mu\text{g/g}$ de urânio natural, entre 6 $\mu\text{g/g}$ e 40 $\mu\text{g/g}$ de tório natural e entre 4,7% e 6,5% de K_2O . Granitos do tipo A-aluminoso apresentam concentrações de elementos radioativos naturais variando entre valores muito baixos e 6 $\mu\text{g/g}$ de urânio, entre 4 $\mu\text{g/g}$ e 14 $\mu\text{g/g}$ de tório e entre 4,2% e 5,5% de K_2O . Vlach (1998) interpreta essas concentrações de elementos radioativos como sendo devidas a fontes ígneas relativamente enriquecidas nesses elementos, no primeiro caso, e fontes residuais no segundo. Os granitos peraluminosos apresentam valores de concentração de urânio natural entre 1 $\mu\text{g/g}$ e 5 $\mu\text{g/g}$ e de tório entre 18 $\mu\text{g/g}$ e 29 $\mu\text{g/g}$. As concentrações de K_2O variam entre 5,2% e 5,4%. Vlach (1998) interpreta esses valores como sendo representativos de baixos graus de fusão de fontes ígneas félsicas.

Os granitóides de Morungaba compõem, junto com os maciços graníticos de Itú e Amparo, com as rochas do grupo Açunguí e com rochas do embasamento gnáissico-migmatítico, um grande aquífero no embasamento exposto na borda leste da bacia do Paraná. Trata-se de um aquífero descontínuo com seu comportamento hidráulico sendo controlado pela presença de fraturas na rocha sã. Dependendo da natureza do tipo litológico, altitude, clima e fraturamento o manto de intemperismo formado sobre essas rochas pode atingir espessuras que variam de 10 m a 70 m (DAEE, 1981). Eventualmente, dependendo do estado de saturação e da sua espessura, o manto de intemperismo pode constituir um aquífero granular secundário.

Figura 2.2 – Mapa geológico da região de estudo (Vlach, 1985, 1993, como citado em Ulbrich e colaboradores, 2001). **Corpos ígneos mapeados:** COV: Complexo Ouro Verde; LMh: Ocorrências Meridionais; PAB: Plúton Areia Branca, PI: Plúton Itatiba; PJ: Plúton Jaguari; PM: Plúton Meridional; PO: Plúton Oriental. **Símbolos:** 1: Diques de microgranito, microdiorito e pórfiro granítico; 2: Micro monzogranitos (mgr)

róseos equigranulares (equi) a porfiríticos (porf); 3: mgr róseos equi (média a fina); 4: Quartzo monzonitos (qm), mgr e sienogranitos (sgr) róseos inequi (média a grossa); 5: qm e mgr inequi (média); 6: qm e mgr porf róseos (matriz média a grossa); 7: Leuco mgr equi cinzentos (fina a média) e granodioritos (grd) híbridos (média); 8: mgr e sgr róseos equi e inequi (média a muito grossa); 9: mgr róseos porf (matriz fina); 10: grd e mgr cinzentos porf, em parte híbridos; 11: mgr e sgr porfiróides (grossa a muito grossa); mgr e sgr porf (matriz média a grossa); 13: qm a mgr porf (grossa a muito grossa); 14: qm, mgr e sgr porf a porfiróides (média a grossa), com rochas metamórficas intercaladas; 15: mgr e sgr porf (média a grossa), e qm, mgr e sgr microporf (média); 16: leuco mgr equi cinzentos (média); 17: leuco mgr equi (média), rochas metamórficas intercaladas; 18: quartzo monzodioritos e grd, em parte híbridos (fina a grossa); 19: rochas encaixantes (Complexo Piracaia, Amparo e Itapira) e granitóides deformados; 20: Zonas de cisalhamento; 21: Fluxo magmático; 22: Foliação metamórfica/migmatítica; 23: Foliação milonítica. **Porfiróide:** maior densidade de megacristais; **porfirítico:** quantidade menor de megacristais (granulação).

3 QUÍMICA E GEOQUÍMICA DO RÁDIO

3.1 Aspectos da química do rádio

O rádio, elemento químico com número atômico 88 e massa atômica 226,03 (refere-se ao isótopo mais estável e que corresponde a quase 100% da composição isotópica), é o membro mais pesado da família dos metais alcalinos terrosos. A sua estrutura eletrônica tem como núcleo a estrutura do gás nobre radônio, acrescida do orbital 7s preenchido por dois elétrons ($[Rn] 7s^2$). O único estado de ionização conhecido do rádio é o bivalente (Ra^{2+}). O seu raio iônico é 152 pm ($1,52 \cdot 10^{-10}$ m), com o composto de rádio na forma de cristal. Na forma hidratada, o seu raio iônico é significativamente maior, com 398 pm (Nightingale, 1959, como citado em Molinari e Snodgrass, 1990). O primeiro potencial de ionização do rádio é de 5,1 eV enquanto que o segundo é de 10,0 eV. A eletronegatividade do rádio é de 0,9 na escala de Pauling.

Os sais de rádio formados a partir de ácidos fortes são bastante solúveis. Por exemplo, a solubilidade do $RaCl_2$ é de 0,245 kg/kg de H_2O , a solubilidade do $RaBr_2$ é de 0,706 kg/kg de H_2O e do $Ra(NO_3)_2$ é de 0,139 kg/kg de H_2O . O sulfato de rádio é pouquíssimo solúvel em água, enquanto que o carbonato, o fosfato e o cromato de rádio são praticamente insolúveis.

Na família dos metais alcalinos terrosos, o rádio é o elemento que apresenta a menor tendência de formar compostos complexos. A complexação com ânions inorgânicos é, em geral, mais fraca do que a complexação com ácidos orgânicos.

Processos de adsorção e troca iônica são fatores importantes, que regulam o comportamento geoquímico de diferentes elementos, e que dependem tanto das propriedades do íon adsorvido quanto do material adsorvente. Einsenmann (1962, como citado em Molinari e Snodgrass, 1990) estabeleceu, através de argumentos teóricos, uma série ou escala de seletividade para processos de adsorção de cátions e de troca catiônica. O argumento desse autor é que a condição de equilíbrio em processos de troca catiônica é controlada por dois fatores. O primeiro é a interação coulombiana entre os cátions, nos seus diferentes estados de oxidação, e as cargas

fixas no material adsorvente. O segundo fator corresponde ao efeito da hidratação do cátion, que é produzida pela interação cátion – dipolo elétrico das moléculas de água. Quando o efeito de hidratação catiônica predomina, cátions de menor raio hidratado tendem a deslocar cátions de maior raio hidratado.

É difícil fazer uma descrição geral do comportamento do rádio em processos de adsorção e troca catiônica. Fazendo uma comparação com outros metais alcalinos terrosos, o Ra^{2+} hidratado tem menor raio iônico e por isso tende a deslocar os demais membros do grupo II A (metais alcalinos terrosos).

3.2 Os Isótopos naturais do rádio

Embora sejam conhecidos 30 isótopos de rádio com números de massa entre 206 e 230, apenas quatro são encontrados na natureza: ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra .

O isótopo ^{226}Ra é o mais abundante, correspondendo a quase toda a composição isotópica desse elemento, e pertence à série radioativa do urânio (^{238}U). A figura 3.1 apresenta o segmento da série entre o ^{238}U e o ^{222}Rn .

O ^{226}Ra é produzido a partir do ^{238}U por três decaimentos alfa e dois decaimentos beta. Esse isótopo tem uma meia vida de (1600 ± 7) anos, libera $4,784 \pm 0,001 \text{ MeV}$ de energia total por decaimento e emite uma família de partículas alfa: $(4,784 \pm 0,001) \text{ MeV}$ de energia e 94% de intensidade, que leva ao estado fundamental do ^{222}Rn ; $(4,601 \pm 0,001) \text{ MeV}$ de energia e 5,5% de intensidade; $(4,343 \pm 0,001) \text{ MeV}$ de energia e 0,006% de intensidade e $(4,194 \pm 0,001) \text{ MeV}$ de energia e 0,001% de intensidade. Associado a esse esquema de decaimento ocorre a emissão de um fóton gama com $(186,1 \pm 0,1) \text{ eV}$ de energia com 3,3% de intensidade e um fóton com $(262,4 \pm 0,2) \text{ keV}$ com 0.001% de intensidade. O decaimento do ^{226}Ra é ainda acompanhado por uma linha K de raios-X do ^{222}Rn com 0,3% de intensidade (Weast, 1988).

Figura 3.1 – Detalhe com os 7 primeiros membros da série radioativa do ^{238}U . (h = horas, d = dias, m = meses, min = minutos, a = anos, $T_{1/2}$ = tempo de meia vida e Ti = transição interna).

A figura 3.2 apresenta a série radioativa do tório entre o ^{232}Th e o ^{220}Rn . Dois isótopos do rádio pertencem a essa série: o ^{228}Ra e o ^{224}Ra .

O ^{228}Ra , o primeiro filho da série do tório (^{232}Th), é o núcleo residual de um processo de decaimento alfa. O isótopo ^{228}Ra é um emissor beta, com meia vida de $5,75 \pm 0,03$ ano, que libera uma energia de 45 keV por decaimento. Juntamente com a emissão da partícula beta existe a emissão de um fóton gama com $(13,5 \pm 0,1) \text{ keV}$ de energia e com 100 % de intensidade (Weast, 1988).

O ^{224}Ra é produzido a partir do ^{232}Th por dois decaimentos alfa e dois decaimentos beta. Esse isótopo tem uma meia vida de $(3,66 \pm 0,04) \text{ dias}$ e libera uma energia total de $5,789 \text{ MeV}$ por decaimento. O decaimento se processa por meio de uma família de partículas alfa, começando com uma emissão com $(5,685 \pm 0,002) \text{ MeV}$ de energia e 95% de intensidade, que leva ao estado fundamental do ^{220}Rn .

Seguem emissões alfa com $(5,449 \pm 0,002) \text{ MeV}$ de energia e 4,9% de intensidade e $(5,164 \pm 0,005) \text{ MeV}$ e $(5,047 \pm 0,001) \text{ MeV}$ de energia, ambas com 0,007% de intensidade. Associado a esse esquema de decaimento ocorrem emissões de fótons gama com $(650,1 \pm 0,7) \text{ keV}$, $(409,3 \pm 0,7) \text{ keV}$ e $(240,7 \pm 0,1) \text{ keV}$ de energia e intensidades de 0,007%, 0,004% e 3,9%, respectivamente. A linha K de raios-X do radônio aparece com uma intensidade de 0,2% (Weast, 1988).

Figura 3.2 – Série radioativa do tório entre o ^{232}Th e o ^{220}Rn . (a = anos, m = meses, d = dias, h = horas, min = minutos, s = segundos, $T_{1/2}$ = tempo de meia vida).

A figura 3.3 apresenta a série de decaimento do actínio (^{235}U) entre o isótopo pai e o ^{219}Rn .

O ^{223}Ra é produzido a partir do ^{235}U por três decaimentos alfa e três decaimentos beta. Esse isótopo tem uma meia vida de $(11,43 \pm 0,02) \text{ dias}$ e libera uma energia total de $5,979 \text{ MeV}$ por decaimento. O decaimento se processa por meio da família de 11 partículas alfa resumida na tabela 3.1.

Associadas a esse esquema de decaimento ocorre a emissão de fótons de raios gama descrito na tabela 3.2. A linha K de raios-X do radônio aparece com uma intensidade de 25%.

Figura 3.3 – Série de decaimento do actínio (^{235}U) entre o isótopo pai e o ^{219}Rn . (a = anos, m = meses, d = dias, h = horas, min = minutos, s = segundos, $T_{1/2}$ = tempo de meia vida).

Tabela 3.1 – Família de partículas alfa emitidas pelo isótopo ^{223}Ra

Energia (MeV)	Intensidade (%)
$5,872 \pm 0,001^{(a)}$	0,85
$5,857 \pm 0,001$	0,32
$5,747 \pm 0,001$	9
$5,716 \pm 0,003$	52
$5,607 \pm 0,003$	24
$5,540 \pm 0,001$	9,2
$5,502 \pm 0,001$	1,0
$5,433 \pm 0,005$	2,3
$5,365 \pm 0,001$	0,13
$5,338 \pm 0,001$	0,13
$5,287 \pm 0,001$	0,15

^(a) Leva ao estado fundamental do ^{219}Rn . Dados de Weast (1988).

Tabela 3.2 – Fótons gama associados ao decaimento alfa do ^{223}Ra ^(a)

Energia (keV)	Intensidade (%)
444,9 ± 0,5	1,3
333,28 ± 0,04	2,8
328,88 ± 0,03	3,9
269,39 ± 0,03	14
158,59 ± 0,03	0,67
154,18 ± 0,03	5,6
144,18 ± 0,03	3,3
122,31 ± 0,06	1,2

^(a) Existem ainda emissões muito fracas entre 100 keV e 710 keV

3.3 Aspectos da hidrogeoquímica do rádio

As três séries radioativas naturais têm radioisótopos com meias vidas variando de diversas ordens de grandeza. Os pais das séries têm meias vidas variando de centenas de milhões de anos, $7,04 \cdot 10^8$ anos no caso do ^{235}U , a bilhões de anos, $4,46 \cdot 10^9$ anos e $1,4 \cdot 10^{10}$ anos, no caso do ^{238}U e do ^{232}Th , respectivamente. Por outro lado, em todas as séries, os radioelementos com números atômicos iguais ou inferiores a 86 têm, em geral, meias vidas inferiores a uma hora. As únicas exceções são o ^{222}Rn , o ^{210}Pb e o ^{210}Po , pertencentes à série do urânio, que têm meias vidas de 3,82 dias, 20 anos e 4,6 meses, respectivamente. As meias vidas dos radioelementos com número atômico entre 86 e 92, que não sejam os pais da série, são muito variáveis. As figuras 3.1, 3.2 e 3.3 fornecem os valores dessas meias vidas.

O comportamento geoquímico de um elemento é controlado pelas propriedades físico-químicas, que, a menos de efeitos cinéticos, são essencialmente as mesmas para todos os seus isótopos.

Para um elemento radioativo, no entanto, existe um fator adicional, que é a meia vida dos diferentes radioisótopos. No caso de radioisótopos de meia vida curta, ou muito curta, a sua dispersão no meio ambiente é muito mais dependente do comportamento geoquímico dos radioisótopos que os precedem nas séries, do que das suas próprias características físico-químicas.

No caso do rádio, os isótopos ^{223}Ra e ^{224}Ra têm a sua distribuição controlada pelos seus predecessores nas séries radioativas. Os isótopos ^{228}Ra e ^{226}Ra têm a sua distribuição ainda em parte controlada pela série, mas devido as suas meias vidas mais longas, principalmente no caso do ^{226}Ra , existe uma influência significativa das características químicas próprias.

A concentração de rádio em águas subterrâneas depende da concentração de urânio e tório no aquífero, da estabilidade do rádio e dos seus antecessores em solução e dos processos de troca entre o rádio e seus antecessores que ocorrem entre a matriz sólida e o espaço do poro.

A estabilidade do rádio e dos actínídeos em solução depende de uma série de fatores como as condições de Eh – pH da água, de processos de adsorção e troca iônica entre a água e a superfície dos grãos da matriz e da presença de diferentes espécies iônicas que podem favorecer, ou não, a sua precipitação. Uma revisão detalhada da influência desses fatores pode ser encontrada, por exemplo, em Gascoyne (1992) e em Molinari e Snodgrass (1990).

A transferência de rádio e dos seus antecessores da matriz sólida para a água subterrânea, além de processos de alteração e dissolução mineral, ocorre através de um mecanismo associado ao processo de decaimento radioativo.

Durante o processo de decaimento alfa, a energia total liberada é repartida entre a partícula alfa e o núcleo residual formado. Esse núcleo, um íon-pesado em recuo, produz, no grão mineral que contém o elemento radioativo, uma extensa ionização ao longo da sua trajetória. Essa ionização desorganiza localmente a estrutura do sólido dando origem a defeitos que têm dimensões típicas de 10 – 20 nm (Osmond e Ivanovich, 1992). Eventualmente, no caso de elementos radioativos próximos à superfície do grão mineral, o núcleo residual pode escapar de seu interior penetrando em um grão vizinho ou parando no espaço do poro. No caso dessa segunda possibilidade, se o poro estiver preenchido com água, o núcleo residual é diretamente transportado para a água subterrânea. O processo inverso pode também ocorrer. Um núcleo alfa emissor em solução pode originar um núcleo residual com a trajetória terminando dentro da matriz sólida.

Além dos núcleos diretamente transferidos, parte dos núcleos que se transferiram de um grão a outro ou da solução para um grão encontram um caminho de difusão mais fácil ao longo dos defeitos provocados pela ionização no sólido, retornando, dessa forma, para a fase líquida do aquífero.

Os defeitos estruturais causados pelo recuo do núcleo residual aumentam, por outro lado, a possibilidade de corrosão da matriz sólida por fluidos corrosivos, como a própria água subterrânea, água da chuva e fluidos hidrotermais. Quanto mais extensos forem os danos estruturais, o que está diretamente relacionado com a dose de radiação alfa absorvida pelo grão mineral, maior a possibilidade de corrosão e de transferência dos núcleos produzidos por decaimento alfa para a fase líquida.

Na série do urânio, por exemplo, o ^{234}Th , o ^{230}Th e o ^{226}Ra , que são produzidos por decaimento alfa, são mais facilmente transferidos para a fase líquida do que o próprio ^{238}U . A transferência do ^{234}Th implica em um mecanismo de enriquecimento do ^{234}U na água, produzindo o desequilíbrio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que é quase universalmente observado na hidrosfera.

A concentração de rádio em águas subterrâneas e em águas minerais apresenta grandes variações. Holtzman (1964), por exemplo, relatou concentrações de ^{226}Ra em águas provenientes de 25 poços de abastecimento público de Illinois, Estados Unidos, variando entre 147mBq/L e 440mBq/L , com valor médio de $(189 \pm 144)\text{mBq/L}$. Essas águas foram extraídas de aquíferos com matriz formada por calcários, no caso dos valores mais baixos, e por arenitos inconsolidados. Longtin (1988, tal como citado em Osmond e Ivanovich, 1992), com base em uma extensa tabulação de dados dos Estados Unidos relata valores médios de $14,8\text{mBq/L}$ para o ^{226}Ra e de $25,9\text{mBq/L}$ para o ^{228}Ra .

Godoy e colaboradores (2001) apresentam o resultado de um levantamento nacional de concentrações de rádio em águas mineiras brasileiras. O resultado, obtido com águas minerais engarrafadas e adquiridas no mercado, mostra concentrações de ^{226}Ra variando entre menos que 2mBq/L até 220mBq/L , com

uma média ponderada de 27 mBq/L . No caso do ^{228}Ra , os valores obtidos variam de menos do que 9 mBq/L a $1,02 \text{ Bq/L}$, com uma média ponderada de 97 mBq/L .

As diferentes fontes de água mineral na região de Águas da Prata, no Estado de São Paulo, produzem água com concentrações médias, de ^{226}Ra e ^{228}Ra , muito variáveis (Oliveira, 1993 e Oliveira e colaboradores, 1994). Os valores variam desde muito baixos até concentrações da ordem de 2 Bq/L , para o ^{226}Ra , e de 20 mBq/L para o ^{228}Ra . Os autores não descrevem em detalhe as características dos aquíferos que alimentam essas fontes. Trata-se, no entanto, de aquíferos fraturados compostos pelas rochas alcalinas que constituem a intrusão de Poços de Caldas, caracterizadas, em geral, por altos valores de concentração de tório e urânio.

4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Procedimento de coleta de amostra

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas em dois poços pertencentes ao “Clube de Campo Valinhos”, localizado na altura do 14 km da rodovia que liga as cidades de Valinhos e Itatiba. Os poços estão cadastrados nos arquivos do Departamento de Água e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), folha 278, sob os números 0018 e 0019. As informações disponíveis sobre os dois poços são as que estão contidas nesses arquivos. A localização dos poços sobre o mapa geológico de Vlach (1993) indica que ambos atravessam a fácies granito róseo do Plúton Meridional

O poço 0018 possui coordenadas UTM, zona 23° S meridiano central 45° W, 7460,458 km N e 0302,463 km O. A sua profundidade é de 72 m atravessando 9 m de solo residual e coluvial, 9 m de rocha granítica alterada e 54 m de um granito rosa-acinzentado não alterado. O poço 0019, de coordenadas UTM 7459,792 km N e 0303,113 km E, também com 72 m de profundidade, atravessa 2 m de aterro, 3 m de depósitos aluviais e coluviais, 15 m de rocha granítica alterada e 52 m de um granito róseo não alterado. Ambos os poços são continuamente drenados para uso doméstico e possuem vazões médias de 5 m³/h e 12 m³/h, respectivamente.

Para a determinação da atividade do ²²⁶Ra dissolvido e transportado por sólidos em suspensão, bem como a variação dessas atividades em função do tempo, foram realizadas nove campanhas para a coleta de amostras. A tabela 4.1 lista as datas em que as campanhas foram realizadas.

As amostras foram coletadas na boca dos poços após ter sido descartado o volume equivalente a, pelo menos, 15 minutos de bombeamento contínuo. No instante da coleta foram medidos o pH, a temperatura e o potencial de oxidação (Eh) da água. A tabela 4.1 apresenta os valores obtidos. As amostras coletadas foram armazenadas em recipientes de polietileno previamente condicionados com HNO₃ 0,03 mol.L⁻¹. A fim de se preservar a distribuição original do ²²⁶Ra entre a água e o material em suspensão, as amostras não foram aciduladas ou filtradas no campo

sendo imediatamente transportadas por estrada de rodagem para tratamento nos laboratórios do IAG-USP, a cerca de 90 km dos pontos de amostragem.

TABELA 4.1 – Resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados

Campanhas (Morungaba)	pH		Eh (mV)		Temperatura (°C)	
	Poço 3	Poço 4	Poço 3	Poço 4	Poço 3	Poço 4
1ª visita - 25/03/03	5,6	6,0	não medido	não medido	23	23
2ª visita - 17/05/03	5,6	5,9	436	438	22	23
3ª visita - 18/06/03	4,9	5,9	406	374	24	22
4ª visita - 16/07/03	5,5	5,7	422	391	22	22
5ª visita - 12/08/03	não medido	4,9	não medido	não medido	21	20
6ª visita - 10/09/03	5,1	5,0	419	386	23	22
7ª visita - 15/10/03	5,5	5,6	384	420	22	21
8ª visita - 14/11/03	5,4	4,9	393	364	22	22
9ª visita - 11/12/03	5,2	5,3	476	406	24	23

Uma análise geoquímica foge do objetivo dessa dissertação. No entanto, os dados da tabela 4.1 mostram que a água extraída de ambos os poços é levemente ácida, oxidante e que as condições de Eh - pH foram pouco variáveis durante o período analisado.

O volume de água coletado em cada poço variou entre 120 L e 150 L, aproximadamente, sendo que em 56% dos casos foram coletadas três subamostras independentes com volumes de aproximadamente 40 L cada uma. No restante dos casos as alíquotas foram separadas, do volume total coletado, durante o processamento em laboratório. A tabela 4.2 identifica o procedimento adotado.

TABELA 4.2 – Procedimento adotado na coleta das amostras

Procedimento de coleta	Visitas realizadas								
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª
Amostras de 50 L	150	150	150	150					
Subamostras de 40 L					120	120	120	120	120

No laboratório, três alíquotas de 24 L foram separadas para processamento radioquímico independente. No caso das amostras que tiveram três subamostras coletadas independentemente, utilizaram-se alíquotas de 24 L cada uma.

4.2 Procedimento radioquímico

4.2.1 Procedimento radioquímico adotado para a análise do ^{226}Ra em solução

Cada uma das alíquotas de 24 L foi filtrada, em seqüência, em filtro de microfibras de vidro (modelo AP 400 4700), com abertura de poro variando entre $0,8\text{ }\mu\text{m}$ a $8\text{ }\mu\text{m}$, e em filtro de membrana em éster de celulose (modelo HAW 04700) com $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de abertura de poro. Ambos os filtros utilizados foram fabricados pela Millipore Ind. e Com. Ltda.

O sistema de filtragem utilizado é apresentado na figura 4.1. Por convenção, considera-se que a fração dissolvida corresponda a todo material que não ficar retido no filtro de membrana com $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de abertura de poro (Benes, 1990). Essa fração inclui, na realidade, a maioria dos colóides eventualmente presentes na amostra.

Figura 4.1 – Sistema de filtragem

Após filtração, às amostras que não foram imediatamente processadas,

adicionou-se 2 mL de HNO_3 para cada litro de água obtendo-se, dessa forma, uma solução com pH inferior a 2. A alta concentração de íons hidrogênio reduz a adsorção dos diversos radionuclídeos nas paredes do recipiente. De uma forma geral, amostras preservadas dessa maneira permanecem estáveis por vários meses (Smithson, 1990). No caso das amostras aciduladas, o processamento foi realizado, no máximo, duas semanas após a filtração.

O procedimento adotado para análise do ^{226}Ra em solução corresponde, com pequenas alterações, ao procedimento proposto por Oliveira (1998). A figura 4.2 apresenta o fluxograma desse procedimento.

Figura 4.2 - Procedimento adotado para análise do ^{226}Ra em solução

A precipitação do rádio, contido nas amostras de água, foi realizada adicionando-se, para cada litro, sob agitação constante, 20 mL de HCl e 2 mL de carregador de bário (20 mg Ba^{2+}/mL). Em seguida adicionou-se, lentamente e sob

agitação vigorosa, 10 mL de H_2SO_4 . A agitação foi mantida por, aproximadamente, 10 minutos e o precipitado recém formado deixado em repouso por cerca de 12 horas.

Após esse período de repouso, com o auxílio de uma pipeta e uma bomba de sucção, a maior parte da solução foi cuidadosamente removida, mantendo-se a ponta da pipeta a menos de 1cm abaixo da superfície, e descartada. Foi mantida no recipiente de precipitação uma quantidade, aproximada, de dois litros de solução para auxiliar na transferência do precipitado a ser retido em um elemento filtrante de filtração rápida, com $7,5\mu\text{m}$ de abertura de poro, fabricado pela Millipore Ind. e Com. Ltda. Foi utilizado H_2SO_4 $0,18\text{ mol.L}^{-1}$ para lavar o precipitado e o recipiente de precipitação.

Após ser recolhido, o Ba(Ra)SO_4 precipitado foi transferido para um béquer de 1000 mL, tomando-se o cuidado em lavar o papel de filtro utilizado com EDTA $0,25\text{ mol.L}^{-1}$. Adicionou-se ao precipitado 150 mL de EDTA $0,25\text{ mol.L}^{-1}$, 50 mL NH_4OH e completou-se o volume até 500 mL, adicionando-se EDTA $0,25\text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida o béquer foi coberto com um vidro de relógio e aquecido até completa dissolução do precipitado. Após dissolução do Ba(Ra)SO_4 a solução foi deixada resfriar até a temperatura ambiente e transferida para um frasco de acumulação de radônio. O frasco de emanção é mostrado na figura 4.3.

Figura 4.3 – Frasco de acumulação

4.2.2 Procedimento radioquímico adotado para análise do ^{226}Ra em suspensão

O procedimento radioquímico adotado para análise do ^{226}Ra em suspensão está descrito esquematicamente na figura 4.4. Ele consiste em duas etapas, sendo a primeira a dissolução conjunta dos filtros e do material neles retido. A segunda etapa, que consiste no tratamento da solução obtida pela dissolução dos filtros, é essencialmente a mesma aplicada para a preparação das amostras de ^{226}Ra em solução. Os filtros contendo o material em suspensão, retido de cada uma das alíquotas de 24 L de amostra, foram transferidos para um béquer de teflon de 200 mL. Aos filtros foram adicionados 10 mL de HNO_3 que, em seguida, foram evaporados até quase a secura. A esse resíduo adicionou-se 5 mL de HF , que também foi evaporado até quase a secura. Mais 10 mL de HNO_3 foram adicionados e, novamente, evaporados até quase a secura.

Figura 4.4 - Procedimento adotado para análise do ^{226}Ra em suspensão

4.3 O método de emanção

A determinação das atividades específicas do rádio em solução pelo método de emanção do gás radônio, ou emanometria, consiste em remover o radônio presente em uma solução contendo rádio e medir a sua atividade. Uma vez que, em um sistema isolado, a relação entre as atividades dos isótopos de rádio e dos correspondentes isótopos do radônio pode ser obtida diretamente da lei do decaimento radioativo e de uma condição inicial, torna-se relativamente simples calcular a atividade dos isótopos de rádio presentes na solução.

Existe, descrita na literatura, uma grande variedade de sistemas de detecção, de frascos de acumulação e de linhas de extração (para uma revisão geral ver Lucas e colaboradores, 1990, e as referências por eles citadas). O arranjo experimental utilizado neste trabalho, mostrado da figura 4.5, e esquematicamente na figura 4.6, consiste em um aprimoramento do arranjo utilizado por Pereira (1977) sendo descrito em detalhe no que segue. Esse arranjo experimental consiste de um frasco de acumulação do gás radônio, de um sistema de remoção desse gás da solução e da sua transferência para um sistema de detecção e do sistema de detecção. Antes, no entanto, é apresentado um resumo das principais características físicas e químicas do radônio.

Figura 4.5 – Arranjo experimental (linha de extração e unidade aquisitora de dados)

4.3.1 Propriedades físicas e químicas do radônio

O elemento químico radônio, possui massa atômica de 222,02 u sendo o elemento mais pesado da família dos gases nobres. O seu ponto de fusão é -71°C , enquanto que o seu ponto de ebulição é de -68°C . O radônio é solúvel em água, mas sua solubilidade decresce rapidamente com o aumento da temperatura. À pressão atmosférica, a solubilidade do radônio é de $510\text{ cm}^3/\text{kg}$ a 0°C , $230\text{ cm}^3/\text{kg}$ a 20°C e $169\text{ cm}^3/\text{kg}$ a 30°C , respectivamente (NCRP, 1988).

O radônio é extremamente volátil e pode ser eficientemente removido de uma solução por borbulhamento de um gás de arraste. Considerações teóricas baseadas na lei de Henry mostram que em condições de equilíbrio e à temperatura ambiente, 50% do radônio pode ser removido fazendo-se borbulhar um volume de gás de arraste correspondente a uma fração entre 0,20 e 0,25 do volume da solução (Lucas e colaboradores, 1990).

Entretanto, uma vez que a remoção não ocorre em condições de equilíbrio, a eficiência real da remoção depende de uma série de fatores como o tamanho da bolha e o fluxo do gás de arraste (Krieger e Whittaker, 1980, como citado por Lucas e colaboradores, 1990).

A agitação da solução pode aumentar consideravelmente a remoção do radônio. Lucas e colaboradores, 1990, sugerem que o radônio possa ser removido de uma solução, sob agitação, fazendo com que o gás de arraste flua sobre a sua superfície, sem a necessidade de borbulhamento.

O elemento radônio possui três isótopos, sendo todos emissores de partículas alfa. O isótopo ^{222}Rn pertence à série radioativa do urânio (^{238}U) e sua meia vida é de *3,82 dias* sendo produzido pelo decaimento alfa do ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600\text{ anos}$). O isótopo ^{220}Rn é membro da série do tório (^{232}Th) e a sua meia vida é de *55,3 segundos*. Esse isótopo é produzido pelo decaimento alfa do ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,66\text{ dias}$). O isótopo ^{219}Rn pertence à série do actínio e a sua meia vida é de *3,96 segundos*, sendo produzido pelo decaimento alfa do ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43\text{ dias}$) e, com probabilidade muito menor, pelo decaimento beta do ^{219}At ($T_{1/2} = 0,9\text{ minutos}$).

Os isótopos ^{219}Rn e ^{220}Rn entram em equilíbrio radioativo secular com os correspondentes isótopos do rádio em questão de minutos. O equilíbrio radioativo entre o ^{222}Rn e ^{226}Ra é atingido em aproximadamente 30 dias, o que corresponde à cerca de oito meias vidas do ^{222}Rn .

Em consequência das meias vidas muito curtas do ^{220}Rn e do ^{219}Rn , o método da emanometria é destinado principalmente à determinação das atividades do ^{226}Ra em solução, muito embora seja possível estabelecer um arranjo experimental para a determinação da atividade do ^{224}Ra (Lucas e colaboradores, 1990).

4.3.2 O arranjo experimental

O volume de 500 mL de uma solução, contendo rádio, é introduzida no frasco de acumulação. Esse frasco, que pode ser hermeticamente fechado pelas torneiras G2 e G3, foi desenhado para permitir o borbulhamento de um gás de arraste através da solução (ver figuras 4.3 e 4.6). Inicialmente um fluxo de 1 L/min de argônio é borbulhado por 10 minutos na solução, o que corresponde a um volume total do gás de arraste vinte vezes superior ao volume da solução.

O fluxo de argônio é relativamente baixo para permitir uma boa transferência de radônio da solução para o gás de arraste, ao mesmo tempo em que é alto o suficiente para agitar a solução.

Nessas condições, quase todo o radônio e outros gases dissolvidos são removidos da solução. Por outro lado, a atmosfera no interior do frasco de emanção passa a ser composta essencialmente pelo gás argônio e por quantidades muito pequenas de outros gases. O frasco de acumulação é fechado e a solução é deixada em repouso por um período mínimo de oito dias.

Assumindo que todo o radônio tenha sido inicialmente removido do frasco de acumulação, o crescimento da atividade do radônio ($A^{222}\text{Rn}$) em consequência do decaimento do ^{226}Ra em solução é dado por:

$$A(^{222}\text{Rn}) = \frac{\lambda(^{222}\text{Rn})}{\lambda(^{222}\text{Rn}) - \lambda(^{226}\text{Ra})} A(^{226}\text{Ra})(1 - e^{-\lambda(^{222}\text{Rn})t}) \quad (4.1)$$

onde: t - é o tempo de acumulação;

$A(^{226}\text{Ra})$ - é a atividade do ^{226}Ra na solução;

$\lambda(^{222}\text{Rn})$ e $\lambda(^{226}\text{Ra})$ - são as constantes de decaimento dos isótopos do radônio e do rádio, respectivamente.

A partir da equação (4.1) pode-se calcular que, após oito dias de acumulação, a atividade do ^{222}Rn corresponde a 78% da atividade do ^{226}Ra . Após o período de acumulação, o frasco de emanção é conectado à linha de extração de radônio, descrita esquematicamente na figura 4.6.

A linha de extração é composta por dois segmentos que podem ser isolados pela torneira de três posições G5. O primeiro segmento consiste de uma armadilha de vidro limpa e vazia e de uma armadilha de vidro parcialmente preenchida por sílica gel e ascarite.

O segundo segmento começa com um conjunto de conexões. A primeira conecta a linha de extração a uma bomba de vácuo, por meio da torneira G6, a segunda conecta a linha a um manômetro tipo tubo Bourdon e a terceira conecta a linha a um sistema de admissão de argônio.

Esse sistema de admissão de argônio é constituído por um balão flexível de borracha, que permite equilibrar as pressões atmosférica e interna, por meio da torneira G7, mantendo a linha isolada da atmosfera. A quarta conexão corresponde ao retorno do sistema de circulação de gás dentro da linha isolada que será descrito a seguir. O retorno desse sistema de circulação é controlado pela torneira de três posições.

O sistema de circulação tem início na entrada de uma terceira armadilha de vidro, parcialmente, preenchida com carvão ativado e ligado ao conjunto de conexões. A saída dessa armadilha é ligada a uma das extremidades de um tubo de cobre em espiral com 3,5 metros de comprimento, enquanto que a outra

extremidade é ligada à entrada de um detector de radiação alfa do tipo célula de Lucas.

A função da serpentina de cobre é evitar, como será visto mais adiante, que gás quente seja introduzido na célula de Lucas, além de impedir o aumento da pressão interna da linha em consequência do aquecimento. A saída do detector é conectada a uma bomba de circulação, passando por um rotâmetro de área variável que podem ser isolados do resto da linha por meio das torneiras G9 e G10. O sistema de circulação termina na torneira de três posições.

Figura 4.6 – Linha de extração

4.4 Limpeza da linha de extração

A linha de extração e de transferência de radônio tem que ser limpa, toda vez em que é exposta à atmosfera e a cada medida realizada, para remoção de resíduos de radônio eventualmente presentes no seu volume. Além disso, o carvão ativado exposto à atmosfera ou utilizado em um ensaio deve ser limpo de todo traço de radônio adsorvido na sua superfície. A linha de extração possui longos trechos com pequenos diâmetros, da ordem de 5 mm, e em consequência disso é esperado que a sua impedância ao escoamento seja considerável. Isso significa que a simples diminuição da pressão interna da linha no ponto correspondente à torneira G6 pode resultar em uma remoção ineficiente dos resíduos de radônio. Um processo um

pouco mais elaborado, baseado na diluição dos resíduos de radônio em argônio puro, foi então estabelecido.

A limpeza começa com a primeira armadilha, a armadilha vazia, sendo lavada com acetona, para remoção de traços de umidade, e com o carvão ativado a ser utilizado tendo sido previamente aquecido em mufla, entre 300°C e 320°C, por um período mínimo de duas horas e resfriado à temperatura ambiente. A linha de extração é então montada sem que o detector tipo célula de Lucas seja conectado. Imediatamente após a montagem da linha inicia-se o aquecimento da armadilha de carvão, até a temperatura de 350°C, na qual a armadilha será mantida durante todo o processo de limpeza da linha. O sistema de aquecimento, composto por um pequeno forno cilíndrico com temperatura controlada, é mostrado na figura 4.7.

Figura 4.7 – Sistema de aquecimento

Enquanto a armadilha de carvão é aquecida a torneira G7, responsável pela admissão de argônio é mantida fechada, o sistema de circulação isolado do restante da linha e a torneira de três vias é posicionada de forma a ligar os dois ramos da linha de extração à admissão da bomba de vácuo. A torneira G6 é aberta e a pressão interna do sistema mantida abaixo do limite de sensibilidade do manômetro tipo tubo Bourdon (~ 10 mm de Hg) por pelo menos dois minutos. A bomba de vácuo é então isolada e argônio é admitido no sistema. O balão de borracha flexível, utilizado no sistema de admissão de argônio, garante o equilíbrio da pressão da linha com a pressão atmosférica.

O processo descrito no parágrafo acima é repetido pelo menos mais uma vez. Com a torneira de três posições isola-se o primeiro segmento da linha, tendo antes o cuidado em verificar se as torneiras G9 e G10 estão fechadas, de forma que a bomba interna de circulação e o rotâmetro permaneçam isolados do sistema. Nesse momento, a serpentina de cobre é resfriada com uma mistura de água e gelo fundente.

A torneira G8 é aberta, a célula de Lucas conectada à linha, e a pressão desse segmento mantida abaixo do limite de sensibilidade do manômetro por aproximadamente dois minutos. A bomba de vácuo é então isolada e argônio é admitido no sistema. Com a pressão interna igual a uma atmosfera, fecha-se a torneira G7, abre-se às torneiras G9 e G10 e aciona-se a bomba de circulação por cinco minutos.

Após o período de circulação, as torneiras G9 e G10 são fechadas e o processo descrito no parágrafo anterior é repetido mais duas vezes. Concluída essa etapa do processo de limpeza, os dois segmentos da linha de extração são ligados pela torneira G5 e a pressão interna mantida abaixo do limite de sensibilidade do manômetro. Sob vácuo é feita uma contagem de fundo do sistema de detecção para verificar a eficiência do procedimento de limpeza.

Mais adiante será descrito como o fundo do sistema de detecção é determinado. O importante, nesse momento, é que se a limpeza da linha não tiver sido eficiente o detector é trocado e um novo processo de limpeza efetuado. Encerrado o processo de limpeza o sistema de circulação é isolado, por intermédio da torneira G8, e o detector desconectado. O processo de transferência de radônio do frasco de acumulação para o sistema de detecção é então iniciado.

4.5 Transferência do radônio da solução para o sistema de detecção

O processo de transferência do radônio acumulado no frasco de emanção inicia-se com a conexão do frasco à linha de extração, com as torneiras G2 e G3 fechadas e o sistema de admissão de argônio e a bomba de circulação, isolados da

linha de extração. A armadilha de carvão é então resfriada, à temperatura de -76°C , por uma mistura de CO_2 sólido e acetona.

Após 45 minutos de resfriamento da armadilha de carvão ativado, inicia-se o resfriamento, à -76°C , da primeira armadilha do sistema. Passada uma hora de resfriamento da armadilha de carvão, isola-se a bomba de vácuo. O tempo de resfriamento foi determinado experimentalmente e representa o período necessário para que seja atingida a temperatura de equilíbrio na armadilha de carvão. O período mínimo de uma hora reflete a lenta difusão do calor através dos grãos de carvão, sob condição de pressão reduzida. Nesse momento abre-se a torneira G2 e posiciona-se a torneira G1 de forma a permitir que argônio seja admitido no frasco de emanção. A torneira G3 é aberta e argônio é introduzido no sistema até que seja atingida a pressão de uma atmosfera. Após cinco minutos abre-se a torneira G8 e um fluxo de argônio é feito passar pelas três armadilhas numa taxa de 1 L/min durante 15 minutos removendo essencialmente todo o radônio presente no frasco de emanção.

Com a passagem do gás de arraste pelo sistema essencialmente todo o vapor d'água existente deverá ficar retido na primeira armadilha. Pequenas quantidades de CO_2 e vapor d'água eventualmente ainda presente serão removidos na segunda armadilha parcialmente preenchida por sílica gel e ascarite. Uma fração significativa de radônio e uma fração menor de argônio são então retidos no carvão resfriado.

Após a remoção do radônio presente no frasco, isola-se o primeiro segmento da linha por meio da torneira G5. Com a torneira G8 aberta, o conector da linha é adaptado à entrada do detector tipo célula Lucas sem, no entanto, romper o seu isolamento. A torneira G6 é então aberta e a pressão reduzida abaixo da sensibilidade do manômetro. Com esse segmento da linha sob ação da bomba de vácuo, o detector é efetivamente conectado. Nesse momento a torneira G6 é fechada e a mistura refrigerante removida da armadilha de carvão que é, em seguida, aquecida até 350°C . Quando a pressão do sistema atinge o valor de uma atmosfera, as torneiras G9 e G10 são abertas e a bomba de circulação acionada.

Com o resfriamento do gás na serpentina de cobre, a pressão do sistema mantém-se próxima de uma atmosfera. A circulação é mantida por uma hora e, após esse período, as torneiras G9 e G10 são fechadas e o detector desconectado do sistema.

O radônio transferido para o detector é essencialmente composto pelo isótopo ^{222}Rn . Os isótopos ^{219}Rn e ^{220}Rn , com meia vida curta, sofrem decaimento quase completo durante o período de aquecimento da armadilha de carvão.

4.6 Sistema de contagem do gás radônio

A célula de Lucas, preenchida com uma mistura de argônio e radônio, é deixada em descanso por quatro horas. Durante esse período, dentro do detector, aumenta a atividade dos filhos do radônio de meia vida curta. O isótopo ^{222}Rn tem como filhos, todos de meia vida curta, o ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,05 \text{ minutos}$), o ^{214}Pb ($T_{1/2} = 26,8 \text{ minutos}$), o ^{214}Bi ($T_{1/2} = 19,7 \text{ minutos}$) e o ^{214}Po ($T_{1/2} = 1,64 \cdot 10^{-4} \text{ segundos}$).

O ^{218}Po e o ^{214}Po são emissores de partícula alfa com 99,98% e 100% de probabilidade de emissão dessas partículas, respectivamente. O ^{214}Pb é emissor de partícula beta e o ^{214}Bi emite uma partícula alfa, com baixa probabilidade de emissão (0,021%) e uma partícula beta. O isótopo ^{210}Pb , que possui meia vida de aproximadamente 20 anos, além de poder ser considerado estável para efeitos práticos, decai por emissão de uma partícula beta.

Após o período de quatro horas, correspondente a cerca de oito meias vidas do ^{214}Pb , considera-se que, dentro do detector, tenha sido atingido o equilíbrio radioativo secular entre o ^{222}Rn e seus filhos de meia vida curta. Dessa forma a atividade dos emissores alfa dentro do detector é cerca de três vezes a atividade do radônio. A variação da atividade dentro do detector reflete o decaimento do ^{222}Rn com o tempo.

O sistema de detecção utilizado neste trabalho é composto por um detector do tipo célula de Lucas, modelo 300A, e um medidor portátil de radiação, modelo

AB-5, ambos fabricados pela Pylon Eletronics. O AB-5, mostrado na figura 4.8, é um monitor portátil e uma pequena unidade aquisitora de dados que possui um amplo conjunto de acessórios para efetuar medidas de diferentes tipos de decaimento radioativo. O aparelho consiste de uma bateria recarregável, uma bomba interna de circulação e um tubo fotomultiplicador (PMT) associado a um sistema eletrônico de contagem. As principais características físicas e operacionais do AB-5 são descritas, em detalhe, no manual de instrução número A900024 (PYLON, 1993).

Figura 4.8 – Unidade aquisitora de dados (AB-5)

Os detectores tipo célula de Lucas, tal como as células modelo 300A, são constituídas de um cilindro metálico revestido internamente com ZnS(Ag), uma janela transparente numa das extremidade e uma entrada e saída de ar na outra.

O cintilador, sulfeto de zinco ativado com prata, produz pulsos luminosos quando atingido por partículas alfa. A janela de sílica fundida da célula permite que pulsos de radiação na faixa do visível e do ultravioleta produzidos sejam contados pelo AB-5. As principais características do detector são descritas no manual de instruções número A900071 (Pylon, 1989).

4.7 Limpeza das células de Lucas

Após o uso os detectores são imediatamente limpos com o auxílio de uma bomba tipo diafragma. Essa bomba tem a função de fazer circular ar atmosférico no interior da célula removendo, dessa forma, grande parte do radônio existente. De uma forma geral o período mínimo de 30 minutos de circulação tem-se mostrado suficiente para permitir a continuidade no procedimento de limpeza do detector. O detector é mostrado na figura 4.9.

Figura 4.9 – Célula de Lucas

Após período de circulação reduz-se a pressão interna da célula até limite abaixo da sensibilidade do manômetro tipo Bourdon e admite-se argônio em seu interior, mantendo um fluxo de 1L/min, durante 10 minutos. Novamente reduz-se a pressão interna da célula que então é guardada por um período mínimo de seis dias.

Após o período de descanso da célula realiza-se uma contagem de fundo integrada por 12 horas, com intervalos de 30 minutos. As contagens de fundo das células são baixas, da ordem de 1,3 e 1,4 contagem por minuto (*cpm*). A taxa de contagem de fundo da célula e suas incertezas são determinadas assumindo uma simples estatística de Poisson.

5 CALIBRAÇÃO DA LINHA DE EXTRAÇÃO DE RADÔNIO E DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSAMENTO RADIOQUÍMICO

A construção e a operação da linha de extração de radônio de soluções aquosas foram descritas em detalhe no capítulo 4. Neste capítulo são discutidos a forma de obtenção dos dados e o tratamento ao qual esses dados são submetidos para a determinação da atividade do ^{226}Ra contido nas soluções.

5.1 Determinação do ruído de fundo das células de Lucas

Os detectores tipo célula de Lucas tem um ruído de fundo próprio que precisa ser determinado antes da realização de qualquer medida. Além de permitir a remoção da influência da contagem de fundo do detector sobre o resultado final de uma medida de atividade de rádio, a repetição sistemática das medidas de ruído de fundo permite acompanhar a evolução desse ruído como função do tempo.

O ^{218}Po e o ^{214}Po , ambos filhos alfa emissores do ^{222}Rn , são sólidos nas condições em que são realizadas as determinações de ^{226}Ra em laboratório. Uma vez formados, por decaimento radioativo, esses elementos permanecem por algum tempo em suspensão e acabam precipitando, pelo menos em parte, dentro do detector, de onde é difícil removê-los. Isso significa que, com o passar do tempo, o ruído de fundo dos detectores tipo célula de Lucas tende a aumentar contínua e monotonicamente. Quanto mais concentradas forem as soluções analisadas, maior é esse efeito. Por outro lado, no caso de amostras bem diluídas, a degeneração do ruído de fundo pode passar despercebida por muito tempo.

O ruído de fundo de cada célula utilizada nesse trabalho foi determinado antes de cada medida e foi esse valor que se utilizou na correção do dado posteriormente obtido com o detector. O ruído de fundo foi sempre contado em uma seqüência contínua de intervalos de 30 minutos durante 12 horas. A função da contagem em intervalos foi permitir a observação de eventuais problemas durante a aquisição dos dados. A taxa de contagem de fundo expressa em contagens por minuto (*cpm*) foi obtida dividindo-se o número total de contagens por 720 minutos. A

estatística de Poisson é adotada para estimar a variância do número total de contagens acumuladas.

Tabela 5.1 – Ruído de fundo dos detectores utilizados

Célula	Número de determinações	Ruído médio do fundo (cpm)	Ruído máximo do fundo (cpm)	Ruído mínimo do fundo (cpm)
1800	17	$1,34 \pm 0,15$	$1,739 \pm 0,049$	$1,185 \pm 0,040$
1801	12	$1,38 \pm 0,14$	$1,686 \pm 0,049$	$1,182 \pm 0,040$
1802	16	$1,31 \pm 0,15$	$1,508 \pm 0,040$	$1,083 \pm 0,039$
1803	16	$1,31 \pm 0,15$	$1,688 \pm 0,049$	$1,023 \pm 0,044$
1804	21	$1,28 \pm 0,16$	$1,781 \pm 0,050$	$1,050 \pm 0,039$
1805	20	$1,246 \pm 0,099$	$1,429 \pm 0,044$	$1,101 \pm 0,039$

A tabela 5.1 apresenta um resumo da evolução do ruído de fundo em cada uma das células de Lucas, utilizadas neste trabalho, entre 18 de março e 22 de novembro de 2003, o que corresponde ao período em que a maior parte das contagens da atividade de radônio foram realizadas. Para cada célula foi construída uma série de valores do ruído de fundo, ordenada no tempo. Na tabela 5.1 também é mostrado o número de valores que compõe cada série, o valor médio desse ruído e os valores mínimo e máximo. Os erros associados a cada valor médio correspondem a um desvio padrão.

A fim de se verificar a ocorrência de contaminações nas células de Lucas, foi aplicado para cada uma das séries o teste não paramétrico de tendência, conhecido como método dos arranjos reversos (Bendat e Piersol, 1966).

O teste dos arranjos reversos é um teste de rejeição de hipótese, onde a hipótese nula é a de não existir tendência de nenhum tipo na série de dados. O método é eficiente para a detecção de tendências monotônicas, como no caso da contaminação, mas tem menor utilidade na detecção de uma tendência flutuante. No caso dos dados da tabela 5.1, o método foi aplicado com um nível de significância de 0,05. Os resultados obtidos não permitiram rejeitar a hipótese nula em nenhum dos casos.

5.2 Determinação das taxas de contagens e das taxas de decaimento

A integração das contagens produzidas pelo decaimento do radônio extraído das amostras é iniciada quatro horas após a transferência do gás para a célula de Lucas. As amostras são contadas numa seqüência contínua de intervalos de tempo de 30 minutos, durante um período (Δt) de 12 horas.

A taxa média de contagens, expressa em contagens por minuto (*cpm*), é obtida dividindo-se o número total de contagens (N_c) por 720 minutos. Desse valor, subtrai-se a taxa média de contagem de fundo da célula de Lucas, obtendo-se o valor médio corrigido ($\bar{C}$) da taxa de contagem. A estatística apropriada para descrever as contagens associadas ao decaimento do radônio é a estatística de Poisson. A variância do valor médio corrigido ($\sigma_{\bar{C}}^2$) é estimada por

$$\sigma_{\bar{C}}^2 = \frac{N_c}{(\Delta t)^2} + \sigma_{\text{fundo da célula}}^2 \quad (5.1)$$

A variação da taxa de contagens do radônio em função do tempo é dada pela lei do decaimento radioativo

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda_{222} \Delta t} \quad (5.2)$$

onde C_0 é a taxa de decaimento no instante inicial do período de contagem e λ_{222} é a constante de decaimento do ^{222}Rn .

A relação entre C_0 e $\bar{C}$ é dada por:

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} C_0 e^{-\lambda_{222} t} dt \quad (5.3)$$

que fornece

$$C_o = \frac{\lambda_{222}\Delta t}{1 - e^{-\lambda_{222}\Delta t}} \bar{C} \quad (5.4)$$

A variância de C_o ($\sigma_{C_o}^2$) é dado por:

$$\sigma_{C_o}^2 = \frac{\lambda_{222}\Delta t}{1 - e^{-\lambda_{222}\Delta t}} \sigma_{\bar{C}}^2 \quad (5.5)$$

Os resultados obtidos a partir das equações 5.4 e 5.5 são convertidos em uma taxa aparente de decaimento, dentro da célula de Lucas, por meio de constantes de eficiência de detecção.

As eficiências de detecção apresentadas na tabela 5.2 foram fornecidas pelo fabricante por meio de certificados de calibração. As células foram calibradas com o volume preenchido com ar a $(20,7 \pm 0,2)$ °C, umidade relativa do ar $(52 \pm 10)\%$ e pressão interna de (101 ± 3) kPa.

Tabela 5.2 – Eficiência dos detectores

Célula	Eficiência (<i>cpm/dpm</i>)
1800	$0,7123 \pm 0,0099$
1801	$0,708 \pm 0,024$
1802	$0,703 \pm 0,008$
1803	$0,7041 \pm 0,0086$
1804	$0,715 \pm 0,015$
1805	$0,722 \pm 0,012$

As condições de uso das células são muito diferentes das condições de calibração e por isso as eficiências de detecção deveriam, em princípio, ter sido determinadas naquelas condições. No entanto, uma vez que as condições de calibração são fixas e as condições em que as medidas são realizadas apresentam poucas variações, sendo que apenas a pressão e a temperatura sofrem alterações seguindo as variações do ambiente de laboratório, pode-se assumir, em primeira aproximação, que existe uma relação de proporcionalidade entre as eficiências nas duas condições. Essa relação de proporcionalidade fica incluída na calibração do

sistema de extração do ^{222}Rn , que é determinada experimentalmente, conforme o procedimento que será descrito a seguir.

A taxa de decaimento obtida deve ser convertida na atividade do ^{226}Ra presente na solução contida no frasco de acumulação. A primeira, e mais simples de uma série de correções, é expressa pela equação 4.1 que produz uma taxa aparente de decaimento do ^{226}Ra . Esse valor corrigido é ainda afetado por um fator multiplicativo de três e pela influência de cada um dos fatores individuais que controlam a eficiência da remoção do radônio presente na solução e sua transferência para o sistema de detecção. A avaliação individual desses fatores é difícil. Uma alternativa é determinar a eficiência de todo o sistema por meio de um processo de calibração.

Uma curva de calibração pode ser obtida relacionando a taxa aparente de decaimento do ^{226}Ra com a atividade do ^{226}Ra na solução contida no frasco de emanção. Antes, porém, é necessário estabelecer o ruído de fundo do laboratório, os limites de detecção do sistema e a repetibilidade das medidas de taxa aparente de decaimento do ^{226}Ra .

5.3 Determinação do ruído de fundo do laboratório

Além do ruído de fundo próprio dos detectores, existem outras fontes de ruído que afetam as contagens de uma amostra. Uma vez que o alcance das partículas alfa é muito limitado, essa componente do ruído de fundo é quase toda devida à contaminação do laboratório por traços de elementos alfa emissores.

5.3.1 Ruído de fundo nas análises de rádio dissolvido

No caso das análises de rádio dissolvido, as principais fontes contaminadoras são o ar atmosférico, resíduos de radônio deixados na linha de extração por uma análise anterior e a presença de quantidades mínimas de rádio nos materiais e reagentes empregados no processamento radioquímico das amostras.

O ruído associado ao radônio é minimizado pelo procedimento de limpeza dos detectores e da linha de extração, descrito no capítulo 4. O ruído associado à

presença de traços de rádio no laboratório pode ser estimado preparando-se uma série de amostras livres de rádio, ou brancos, que são submetidos a todo o processamento radioquímico.

O conjunto de amostras estéreis é composto de seis alíquotas de 24 L de água destilada, processadas para separação e concentração de rádio em solução. Os concentrados foram encerrados em frascos de emanção por, no mínimo, oito dias. O radônio contido nos frascos foi, então, extraído e a taxa de decaimento aparente do ^{226}Ra , em decaimento por minuto (dpm), foi determinada seguindo o procedimento estabelecido. A tabela 5.3 apresenta os resultados.

Tabela 5.3 – Taxas de decaimento aparente obtida nas alíquotas de branco

Alíquota	Taxa de decaimento aparente (dpm)
1	$1,76 \pm 0,13$
2	$1,10 \pm 0,13$
3	$2,50 \pm 0,12$
4	$1,73 \pm 0,13$
5	$1,46 \pm 0,12$
6	$1,52 \pm 0,14$

A média das taxas de decaimento aparente, apresentadas na tabela 5.3, é de $1,68 dpm$, o desvio padrão desses valores é de $0,46 dpm$ e o erro padrão da média é de $0,19 dpm$. A aplicação do teste de Lilliefors (Conover, 1971), mostra que a hipótese de distribuição normal dos valores da tabela 5.3 em torno do valor médio não pode ser rejeitada com um nível de significância de 0,05.

5.3.2 Ruído de fundo das análises de rádio em suspensão

No caso das análises de rádio em suspensão, foram utilizadas seis amostras estéreis. Cada amostra constitui no produto da dissolução de três filtros limpos, sendo dois filtros de membrana e um filtro de microfibras de vidro. Essa quantidade de filtros representa a média utilizada durante a análise de cada amostra.

O produto de dissolução dos filtros seguiu o processamento radioquímico pré-estabelecido. O valor médio dessas determinações é de $0,54 dpm$, o desvio padrão é

de 0,04 *dpm* e o erro padrão da média é de 0,02 *dpm*. A aplicação do teste de Lilliefors (Conover, 1971), mostra que a hipótese de distribuição normal dos valores da tabela 5.4 em torno do valor médio não pode ser rejeitada com um nível de significância de 0,05.

Tabela 5.4 - Ruído de fundo das análises de rádio em suspensão

Amostras	Taxa de decaimento aparente (<i>dpm</i>)
1 ^a	0,504 ± 0,094
2 ^a	0,60 ± 0,12
3 ^a	0,559 ± 0,096
4 ^a	0,496 ± 0,092
5 ^a	0,549 ± 0,094
6 ^a	0,56 ± 0,10

5.3.3 Determinação dos limites de detecção

A utilização do procedimento proposto no capítulo 4 para a medida da atividade do rádio cria a necessidade de se estabelecer um valor mínimo da taxa de decaimento aparente acima da qual se possa garantir, com segurança, a existência desse radioelemento em solução. A determinação dessa taxa mínima de decaimento aparente pode ser chamada, em termos gerais, de estabelecimento de um nível de detecção, que dependa apenas do ruído de fundo que afeta as medidas.

O problema da determinação do limite de detecção associado às medidas de radioatividade é descrito por muitos autores. Currie (1968) apresenta uma descrição detalhada do problema e discute os diversos métodos de análise existentes na época. Mais recentemente, o problema do estabelecimento de limite de detecção foi considerado, entre outros, por Head (1972), Walford e Gilboy (1972) e Hurtgem e colaboradores (2000). Entre os vários critérios para se estabelecer limites de detecção, o proposto por Currie (1968) é um dos mais utilizados. Além do trabalho original, o critério é descrito em diversos trabalhos posteriores. Uma apresentação detalhada, em português, pode ser encontrada em Santos e colaboradores (2000).

Os resultados obtidos com as seis alíquotas de solução estéril (brancos) permitem que se suponha que as estimativas individuais das taxas de decaimento aparente do fundo sejam extrações de uma distribuição normal. Nesse caso, o critério proposto por Currie (1968) pode ser aplicado diretamente a essas taxas. A tabela 5.5 apresenta o nível crítico (N_c) e o limite de detecção (L_D) para as determinações da atividade de rádio em solução. Ambos valores foram calculados impondo-se valores máximos de 5% para os erros estatísticos do tipo I (N_c) e do tipo II (L_D). Os resultados obtidos com as seis alíquotas produzidas pela dissolução dos filtros foram utilizados na definição do nível crítico (N_c) e do limite de detecção (L_D) para as a determinações de rádio em suspensão. A tabela 5.5 apresenta esses valores. Novamente os erros estatísticos do tipo I e do tipo II foram fixados em, no máximo, 5%.

Tabela 5.5 – N_c e L_D para a determinações de ^{226}Ra em solução e em suspensão.

Limite	Fórmula de cálculo	^{226}Ra em solução (dpm)	^{226}Ra em suspensão (dpm)
Nível crítico	$L_c = 2,326 \sqrt{\sigma_{\text{branco}}^2}$	1,06	0,09
Limite de detecção	$L_D = 2 L_c + 0,004$	2,12	0,18

5.4 Repetibilidade das medidas

A incerteza que afeta as taxas de decaimento aparente é uma superposição de duas componentes independentes. A primeira reflete a natureza probabilística do processo de decaimento radioativo. A segunda reflete a composição de todas as variações aleatórias que ocorrem no tratamento da amostra desde o processamento radioquímico até a transferência do radônio para o detector.

A primeira componente é, em princípio, fácil de se estimar uma vez que o processo de decaimento radioativo pode ser descrito como um processo de Poisson, ou um processo binomial, no caso em que o tempo de observação é comparável com a vida média do radionuclídeo observado. A segunda componente é mais difícil de ser estimada. Além disso, a distribuição de probabilidade, de onde os valores

individuais de taxa de decaimento aparente são extraídos, é, em função dessa segunda componente, desconhecida.

Uma forma de estimar melhor como os valores individuais da taxa de decaimento aparente se distribuem em torno do seu valor médio é realizar um teste de repetibilidade onde um certo número de alíquotas de uma mesma amostra é analisado.

5.4.1 Repetibilidade das medidas de ^{226}Ra em solução

O teste de repetibilidade das medidas de atividade de ^{226}Ra em solução foi realizado em duas situações diferentes. Na primeira situação foram utilizadas cinco alíquotas de água mineral fornecidas pela Fonte Petrópolis, localizada no município de São Paulo. As cinco alíquotas de 24 L foram submetidas ao processo de medida de atividade de ^{226}Ra descrito no capítulo 4, sem a etapa de filtração.

A tabela 5.6 apresenta os resultados obtidos onde os dados apresentados já têm o fundo médio do laboratório subtraído. As incertezas indicadas correspondem à soma das variâncias associada à taxa de contagem e ao ruído de fundo do laboratório. O valor médio dessas taxas de decaimento é de $18,3 \text{ dpm}$ e o desvio padrão é de $2,7 \text{ dpm}$. A aplicação do teste de Lilliefors (Conover, 1971) mostra, que a hipótese da distribuição normal dos valores obtidos no teste de repetibilidade em torno do seu valor médio não pode ser rejeitada com um nível de significância de 0,05.

Tabela 5.6 – Teste de repetibilidade

Alíquota	Taxa de decaimento aparente líquida (dpm)
1	$20,02 \pm 0,90$
2	$16,03 \pm 0,64$
3	$22,24 \pm 0,65$
4	$16,54 \pm 0,56$
5	$16,76 \pm 0,58$

A repetibilidade pode ser estimada comparando o valor médio das cinco alíquotas com o correspondente desvio padrão. No caso dos dados apresentados na tabela 5.6, a repetibilidade é de 15%.

Um segundo conjunto de alíquotas foi preparado contaminando-se outras cinco alíquotas de água mineral, proveniente da mesma fonte, com 1g de solução padrão de ^{226}Ra com atividade de $(19,52 \pm 0,72)$ Bq/g. A tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos nessas alíquotas com o fundo médio do laboratório subtraído. As incertezas indicadas correspondem à soma das variâncias associada à taxa de contagem e ao ruído de fundo do laboratório. O valor médio da taxa de decaimento aparente é de 725 dpm e o desvio padrão é de 59 dpm . A aplicação do teste de Lilliefors não permite a rejeição da hipótese de que os valores individuais dessa tabela estejam normalmente distribuídos em torno do seu valor médio. O nível de significância adotado neste teste foi, também, de 0,05. Neste caso a repetibilidade das medidas foi estimada em 8%.

Tabela 5.7 – Teste de repetibilidade feito com água mineral contaminada com solução padrão de ^{226}Ra .

Alíquota	Taxa de decaimento aparente líquida (<i>dpm</i>)
1	813 ± 12
2	$675,8 \pm 7,7$
3	759 ± 16
4	695 ± 23
5	684 ± 23

Os testes de repetibilidade apresentados acima mostram que os valores de taxa de decaimento aparente são afetados por incertezas significativamente maiores do que as incertezas baseadas na estatística de contagem.

Os resultados dos testes de repetibilidade foram utilizados de duas formas diferentes. Toda vez que se dispôs de uma única medida, adotou-se uma incerteza relativa de 15% do valor medido, no caso de amostras com taxas de decaimento aparente da ordem das apresentadas na tabela 5.6, e de 8%, nos casos em que a

taxa de decaimento aparente é uma ordem de grandeza ou superior. Os resultados do teste de repetibilidade foram também utilizados para controlar a qualidade das medidas feitas com as amostras de campo.

As amostras de campo tiveram sempre três alíquotas independentes analisadas. Embora não tenha ocorrido nenhum caso, repetibilidades mais pobres do que as estabelecidas nos testes correspondentes às tabelas 5.6. e 5.7, levariam a rejeição do dado obtido. Como será mostrada, no capítulo 6, a repetibilidade obtida com as amostras de campo estão em bom acordo com os resultados obtidos com os testes de repetibilidade.

5.4.2 Repetibilidade das medidas de taxa de decaimento aparente de ^{226}Ra em suspensão

Ao contrário do ocorrido com as medidas de taxa de decaimento aparente de ^{226}Ra em solução, não foram realizados testes para o caso de ^{226}Ra em suspensão. No entanto, os resultados apresentados no capítulo 6 mostram que as repetibilidades obtidas com as amostras de campo são da mesma ordem das obtidas para o caso de ^{226}Ra em solução.

5.5 Calibração da linha de extração e determinação da eficiência total do processamento radioquímico

Uma vez estabelecidos o ruído de fundo do laboratório, os limites de detecção e a repetibilidade das medidas da taxa de decaimento aparente do ^{226}Ra pode-se estabelecer uma calibração do sistema de medida. O processo de calibração foi dividido em duas etapas. Primeiro se determinou uma curva de calibração que permite, a partir dos valores da taxa aparente de decaimento, determinar a atividade total do ^{226}Ra contido nos frascos de emanção. Na segunda etapa se determinou a eficiência do procedimento radioquímico.

5.5.1 Calibração da linha de extração

Para a calibração da linha de extração foram preparadas seis alíquotas, com 0,5 L cada, de água destilada contaminadas com diferentes massas de um padrão secundário com uma atividade de $(19,52 \pm 0,72) \text{ Bq/g}$. O padrão secundário foi obtido diluindo-se o padrão de ^{226}Ra IRD-56-L-97 fornecido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IRD-CNEN), que tem uma atividade de $1990,304 \text{ Bq/g}$ com data de referência de 1 de dezembro de 1997. A diluição foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN – SP) que emitiu o relatório de diluição AEC-P-01/2002.

Após um período de acumulação, de pelo menos oito dias, as seis alíquotas foram analisadas seguindo o procedimento estabelecido no capítulo 4. A tabela 5.8 apresenta as atividades totais de ^{226}Ra encerradas em cada frasco de emanção e as taxas de decaimento aparente, corrigidas do ruído de fundo do laboratório.

Tabela 5.8 – Atividades do ^{226}Ra e taxas de decaimento aparente líquida utilizada na primeira calibração da linha de extração de radônio.

alíquotas	Atividade de ^{226}Ra (Bq)	Taxa de decaimento aparente líquida do ^{226}Ra (dpm)
1	$0,418 \pm 0,015$	$21,7 \pm 3,3$
2	$4,30 \pm 0,16$	174 ± 14
3	$8,82 \pm 0,33$	344 ± 28
4	$13,57 \pm 0,50$	487 ± 39
5	$17,63 \pm 0,65$	781 ± 62
6	$22,13 \pm 0,81$	978 ± 78

As incertezas das atividades totais de ^{226}Ra correspondem às incertezas da calibração da solução padrão secundária e da massa de solução utilizada. As incertezas das taxas de decaimento aparente correspondem aos resultados dos testes de repetibilidade. Para a taxa de decaimento aparente do primeiro frasco adotou-se uma imprecisão relativa de 15%. Nos outros casos foi adotada uma imprecisão relativa de 8%.

Os dados apresentados na tabela 5.8 foram utilizados para estabelecer a reta de calibração apresentada na figura 5.1. A equação que descreve essa reta é:

$$^{226}\text{Ra}_{\text{atividade}} = (0,0249 \pm 0,0011) \cdot (^{226}\text{Ra}_{\text{taxa de decaimento}}) - (0,111 \pm 0,094) \quad (5.6)$$

que foi obtida aplicando-se o método de mínimos quadrados, ponderado pelas incertezas de ambas variáveis (Wolberg, 1967). A técnica utilizada para o ajuste por mínimos quadrados é descrita no apêndice I. A matriz de covariância dos parâmetros ajustados da equação é:

$$C = \begin{bmatrix} 1,2276 \cdot 10^{-6} & -4,6289 \cdot 10^{-5} \\ -4,6289 \cdot 10^{-5} & 8,8450 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

Figura 5.1 – Primeira curva de calibração

Os valores do coeficiente linear r e do χ^2 amostral correspondentes a esse ajuste são apresentados na tabela 5.9. Os valores das incertezas atribuídas às taxas de decaimento aparente líquidas foram obtidos nos testes de repetibilidade em uma condição que não corresponde inteiramente às condições de calibração, já que, nesse caso não houve separação radioquímica. O resultado da aplicação do teste

do χ^2 com um nível de significância de 0,05, no entanto, indica que os valores dessas incertezas foram razoavelmente estimados.

Tabela 5.9 – Valores do coeficiente de correlação linear r e do χ^2 amostral dos ajustes lineares correspondentes às curvas de calibração e de eficiência total do procedimento radioquímico. Para quatro graus de liberdade, o intervalo de confiança de 95% para o χ^2 é dado por $0,484 \leq \chi^2 \leq 11,1$.

Determinações	n	r	χ^2
1ª curva de calibração	6	0,9922	4,3621
2ª curva de calibração	6	0,9976	0,7246
Curva de eficiência	6	0,9982	1,6145

A curva de calibração representada pela equação 5.6 foi utilizada na redução dos dados de atividade de ^{226}Ra nas amostras coletadas entre o primeiro e o quarto trabalho de campo no caso do poço 0018 e entre o primeiro e o terceiro trabalho de campo no caso do poço 0019. Após essas análises, a linha de extração passou por uma manutenção mais prolongada e, por isso foi realizada uma segunda curva de calibração. O procedimento adotado foi exatamente igual ao da primeira calibração.

A tabela 5.10 apresenta as atividades totais de ^{226}Ra encerradas em cada frasco de emanção e as taxas de decaimento aparentes, já corrigidas do ruído de fundo do laboratório.

Tabela 5.10 – Atividades do ^{226}Ra e taxas de decaimento aparentes utilizadas na segunda calibração da linha de extração do radônio

Alíquota	Atividade de ^{226}Ra (Bq)	Taxa de decaimento aparente líquida do ^{226}Ra (dpm)
1	$0,447 \pm 0,017$	$12,1 \pm 1,8$
2	$4,60 \pm 0,17$	172 ± 14
3	$8,79 \pm 0,32$	326 ± 26
4	$12,42 \pm 0,45$	451 ± 36
5	$17,60 \pm 0,65$	682 ± 55
6	$24,54 \pm 0,91$	867 ± 69

Os dados apresentados na tabela 5.10 foram utilizados para estabelecer a reta de calibração apresentada na figura 5.2.

Figura 5.2 – Segunda curva de calibração

A reta de calibração é descrita por:

$$^{226}\text{Ra}_{\text{atividade}} = (0,02675 \pm 0,00045).(^{226}\text{Ra}_{\text{taxa de decaimento}}) + (0,122 \pm 0,023) \quad (5.8)$$

A matriz de covariância dos parâmetros ajustados é:

$$C = \begin{bmatrix} 2,2033 \cdot 10^{-7} & -3,9735 \cdot 10^{-6} \\ -3,9735 \cdot 10^{-6} & 5,3289 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

Os valores correspondentes do coeficiente de correlação linear r e do χ^2 amostral a esse ajuste são apresentados na tabela 5.9.

5.5.2 Eficiência total do processamento radioquímico para o caso de ^{226}Ra em solução.

A eficiência total do processamento radioquímico foi estabelecida experimentalmente contaminando-se seis alíquotas de água mineral, coletadas na

Fonte Petrópolis, com diferentes quantidades do padrão secundário de ^{226}Ra . As alíquotas foram submetidas a todo o processamento radioquímico.

A tabela 5.11 apresenta a atividade nominal, acima da radioatividade natural da água proveniente da fonte, e as atividades medidas nos frascos de emanção depois de feito o processamento.

Tabela 5.11 – Determinação da eficiência total do processamento radioquímico

Alíquotas	Atividade nominal (Bq)	Atividade medida (Bq)
1	0 ± 0	$0,150 \pm 0,089$
2	$0,443 \pm 0,016$	$0,438 \pm 0,086$
3	$0,988 \pm 0,036$	$0,984 \pm 0,084$
4	$1,507 \pm 0,056$	$1,528 \pm 0,090$
5	$1,880 \pm 0,069$	$1,931 \pm 0,097$
6	$2,381 \pm 0,088$	$2,38 \pm 0,11$

Os dados da tabela 5.11 foram utilizados para estabelecer a curva de eficiência apresentada na figura 5.3.

Figura 5.3 – Eficiência do processo radioquímico

A curva de eficiência pode ser expressa pela equação:

$$A_{medida}({}^{226}\text{Ra}) = (0,960 \pm 0,034) \cdot A_{nominal}({}^{226}\text{Ra}) + (0,078 \pm 0,042) \quad (5.10)$$

com os valores de atividade expressos em becquerel. A equação (5.10) foi obtida aplicando-se o método dos mínimos quadrados, ponderado pelas imprecisões de ambas variáveis. A matriz C de covariância desse ajuste é:

$$C = \begin{bmatrix} 0,0012 & -0,0011 \\ -0,0011 & 0,0018 \end{bmatrix} \quad (5.11)$$

Os valores do coeficiente de correlação linear e do χ^2 amostral correspondente a esse ajuste são apresentados na tabela 5.9.

A interseção da reta representada pela equação 5.10, $(0,078 \pm 0,042) \text{ Bq}$, corresponde a uma estimativa média do que seria a atividade da água mineral proveniente da fonte Petrópolis. A inclinação $(0,960 \pm 0,034)$ da reta representa uma estimativa da eficiência média do processamento radioquímico utilizado na medida de ${}^{226}\text{Ra}$ em solução.

Todas as medidas de atividade de ${}^{226}\text{Ra}$ em solução foram corrigidas por esse valor de eficiência. Não foi feita uma estimativa da eficiência total do processamento radioquímico para o caso de amostras em suspensão.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Atividade do ^{226}Ra em solução

A tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos com as três alíquotas de cada amostragem feita no poço 0018, nas nove campanhas de coleta listadas na tabela 4.1. Na tabela 6.1 são apresentados os valores da taxa de decaimento aparente obtidos com cada alíquota. As incertezas associadas a esses valores correspondem a propagação das incertezas devidas, essencialmente, à estatística de contagem. O valor médio dessas estimativas de taxa de decaimento aparente é atribuído à amostra de água correspondente à coleta. A tabela 6.1 apresenta o desvio padrão e o erro padrão da média dessas medidas.

A taxa de decaimento aparente líquida foi obtida subtraindo-se do valor médio da taxa de decaimento aparente o valor médio do fundo do laboratório para as medidas de ^{226}Ra em solução ($1,68\text{ dpm}$, com desvio padrão de $0,46\text{ dpm}$ e erro padrão da média de $0,19\text{ dpm}$). A incerteza associada à taxa de decaimento aparente líquida corresponde à propagação do erro padrão da média da taxa de decaimento e do fundo. A repetibilidade das medidas, estimadas pela razão entre o desvio padrão e o valor médio, variou entre 3,3% e 5,9%. Considerando que a incerteza relativa do desvio padrão, para o caso de apenas três medidas é da ordem de 50% (Barford, 1967), os valores de repetibilidade obtidos estão em bom acordo com o valor de 8% obtido nos testes de repetibilidade.

A atividade média total de ^{226}Ra em 24 litros de amostra foi obtida introduzindo-se, inicialmente, o valor da taxa de decaimento líquida ($^{226}\text{Ra}_{\text{taxa}}$) em uma das curvas de calibração da linha de extração. Para as amostras do poço 0018, a equação 5.6 foi utilizada para reduzir os dados correspondentes às quatro primeiras coletas, enquanto que, a equação 5.8 foi utilizada para reduzir os dados correspondentes às coletas restantes.

Tabela 6.1 – Taxas de decaimento, atividades total e específica das amostras coletadas no poço 0018.

Coleta	Taxa de decaimento aparente ^(a) (dpm)	Valor médio ^(b) (dpm)	Desvio padrão ^(b) (dpm)	Erro padrão da média (dpm)	Taxa de decaimento líquido ^(c) (dpm)	Atividade total ^(d) (Bq)	Atividade específica (Bq/L)
1	42,77 ± 0,79 40,01 ± 0,89 41,44 ± 0,61	41,4	1,4	0,8	39,7 ± 0,8	0,9 ± 0,1	0,038 ± 0,004
2	37,89 ± 0,69 41,94 ± 0,94 37,64 ± 0,61	39	2	1	37 ± 1	0,8 ± 0,1	0,033 ± 0,004
3	42,47 ± 0,67 39,67 ± 0,90 39,75 ± 0,74	40,6	1,6	0,9	38,9 ± 0,9	0,9 ± 0,1	0,038 ± 0,004
4	39,20 ± 0,65 41,41 ± 0,56 41,30 ± 0,65	40,6	1,3	0,7	38,9 ± 0,7	0,9 ± 0,1	0,038 ± 0,004
5	38,11 ± 0,70 37,0 ± 1,3 39,47 ± 0,54	38,2	1,2	0,7	36,5 ± 0,7	1,14 ± 0,05	0,048 ± 0,002

Tabela 6.1 – (continuação)

Coleta	Taxa de decaimento aparente ^(a) (dpm)	Valor médio ^(b) (dpm)	Desvio padrão ^(b) (dpm)	Erro padrão da média (dpm)	Taxa de decaimento líquido ^(c) (dpm)	Atividade total ^(d) (Bq)	Atividade específica (Bq/L)
6	34,10 ± 0,51 37,11 ± 0,54 37,58 ± 0,69	36	2	1	34 ± 1	1,08 ± 0,05	0,045 ± 0,002
7	40,79 ± 0,91 39,70 ± 0,63 43,84 ± 0,68	41	2	1	39 ± 1	1,21 ± 0,06	0,050 ± 0,003
8	42,24 ± 0,95 39,7 ± 1,4 43,86 ± 0,70	42	2	1	40 ± 1	1,24 ± 0,06	0,052 ± 0,003
9	40,56 ± 0,66 44,07 ± 0,81 41,52 ± 0,59	42	2	1	40 ± 1	1,24 ± 0,06	0,052 ± 0,003

^(a) – Valores individuais das três alíquotas de 24 L;

^(b) – O número de algarismos significativos foi fixado considerando o número de significativos do erro padrão da média, estimado segundo Barford (1967);

^(c) – A imprecisão indicada corresponde à combinação de um erro padrão da média da taxa de decaimento aparente média e um erro padrão da média da estimativa de fundo do laboratório;

^(d) – Atividade total do volume de 24 L das alíquotas.

A incerteza da atividade total de rádio (^{226}Ra), ainda não corrigida pela eficiência do processamento radioquímico é obtida aplicando-se a formula geral da propagação de erros (Bevington, 1969) que fornece:

$$\sigma^2(^{226}\text{Ra})_{\text{atividade}} = (^{226}\text{Ra})_{\text{taxa}} \sigma_a^2 + \sigma_b^2 + 2(^{226}\text{Ra})_{\text{taxa}} \sigma_{ab}^2 + a^2 b^2 (^{226}\text{Ra})_{\text{taxa}} \quad (6.1)$$

onde σ_a^2 e σ_b^2 correspondem, respectivamente, às variâncias da inclinação (a) e da intersecção (b) da reta de calibração e σ_{ab}^2 é a covariância entre esses dois coeficientes. A atividade obtida pela equação 5.8 é, finalmente, corrigida dividindo-se o valor obtido pela eficiência do processamento radioquímico ($0,960 \pm 0,034$). Os valores da atividade total do ^{226}Ra , já corrigidos pela eficiência do processamento radioquímico e a atividade específica do ^{226}Ra são apresentados nas duas últimas colunas da tabela 6.1. A figura 6.1 apresenta a variação da atividade específica do ^{226}Ra na água desse poço durante todo o período de amostragem (final de março a meados de dezembro de 2003). Os valores das atividades específicas de ^{226}Ra variam entre 33 mBq/L e 52 mBq/L . As imprecisões relativas desses valores variam entre 10,5% e 12,1% no caso das quatro primeiras medidas e entre 4,1% e 6% no caso das medidas restantes. A diferença entre os dois grupos de dados reflete a precisão com que os coeficientes foram obtidos em cada curva de calibração. A figura 6.1 sugere um pequeno aumento da atividade específica do ^{226}Ra na água do poço 0018 entre março e dezembro de 2003.

Figura 6.1 – Variação da atividade específica do ^{226}Ra na água do poço 0018 durante todo o período de amostragem

A tabela 6.2 apresenta os dados correspondentes às amostragens feitas no poço 0019. A repetibilidade das taxas de decaimento aparente líquida variam entre 2% e 8,6%, estando em acordo com os resultados dos testes de repetibilidade. A atividade específica do ^{226}Ra da água proveniente do poço 0019 variou entre 29 mBq/L e 57 mBq/L , imprecisões relativas variando entre 6,9% e 13,8% no caso das três primeiras medidas (dados reduzidos pela equação 5.6) e entre 4,1% e 5,7% no caso das demais (dados reduzidos pela equação 5.8).

A figura 6.2 apresenta a variação da atividade específica do ^{226}Ra na água do poço 0019 durante o período de amostragem. O gráfico da figura 6.2 não sugere a existência de uma tendência nos valores observados, embora a amostragem do mês de junho de 2003 apresente um valor de atividade específica do ^{226}Ra distintamente inferior aos demais. Os valores obtidos concordam com o intervalo entre 10 mBq/L e 100 mBq/L , onde se concentram a maioria dos valores de atividades específicas do ^{226}Ra em águas subterrâneas (Osmond e Cowart, 1992). As atividades específicas observadas nas águas extraídas do Plúton Meridional dos granitóides de Morungaba são altas, quando comparadas com as atividades médias (de $1,4\text{ mBq/L}$ a 14 mBq/L) das águas de abastecimento público nas diferentes regiões administrativas do Estado de São Paulo (Oliveira e colaboradores, 2001). Os valores medidos, no entanto, não ultrapassam o limite superior observado em todo o Estado de São Paulo (235 mBq/L), nem o limite superior observado na região administrativa do Médio Tietê (66 mBq/L), onde se localizam os granitóides de Morungaba.

Figura 6.2 – Variação da atividade específica do ^{226}Ra na água do poço 0019 durante todo o período de amostragem

Tabela 6.2 – Taxas de decaimento, atividade total e atividade específica das amostras coletadas no poço 0019.

Coleta	Taxa de decaimento aparente ^(a) (<i>dpm</i>)	Valor médio ^(b) (<i>dpm</i>)	Desvio padrão ^(b) (<i>dpm</i>)	Erro padrão da média (<i>dpm</i>)	Taxa de decaimento líquido ^(c) (<i>dpm</i>)	Atividade total ^(d) (<i>Bq</i>)	Atividade específica (<i>Bq/L</i>)
1	56,35 ± 0,81 56,22 ± 0,81 54,4 ± 1,9	55,7	1,1	0,6	54,0 ± 0,6	1,3 ± 0,1	0,054 ± 0,004
2	54,4 ± 1,4 63,10 ± 0,63 61,3 ± 1,3	60	5	3	58 ± 3	1,4 ± 0,1	0,058 ± 0,004
3	32,42 ± 0,63 36,12 ± 0,55 31,9 ± 1,1	34	2	1	32 ± 1	0,7 ± 0,1	0,029 ± 0,004
4	45,57 ± 0,90 42,8 ± 1,5 39,74 ± 0,60	41,7	1,7	1,0	40,0 ± 1,0	1,17 ± 0,05	0,049 ± 0,002
5	43,35 ± 0,60 43,55 ± 0,63 40,78 ± 0,92	42,6	1,5	0,9	40,9 ± 0,9	1,27 ± 0,06	0,053 ± 0,003

Tabela 6.2 – (Continuação)

Coleta	Taxa de decaimento aparente ^(a) (<i>dpm</i>)	Valor médio ^(b) (<i>dpm</i>)	Desvio padrão ^(b) (<i>dpm</i>)	Erro padrão da média (<i>dpm</i>)	Taxa de decaimento líquido ^(c) (<i>dpm</i>)	Atividade total ^(d) (<i>Bq</i>)	Atividade específica (<i>Bq/L</i>)
6	40,78 ± 0,91 41,05 ± 0,65 39,27 ± 0,62	40,4	1,0	0,6	38,7 ± 0,6	1,21 ± 0,05	0,050 ± 0,002
7	41,13 ± 0,67 47,91 ± 0,89 45,00 ± 0,83	46,4	1,5	0,9	44,7 ± 0,9	1,37 ± 0,06	0,057 ± 0,003
8	45,79 ± 0,62 46,00 ± 0,63 43,51 ± 0,62	45,1	1,4	0,8	43,4 ± 0,8	1,34 ± 0,06	0,056 ± 0,003
9	44,36 ± 0,99 42,20 ± 0,94 45,46 ± 0,62	44,0	1,7	1,0	42,3 ± 1,0	1,31 ± 0,06	0,055 ± 0,003

(a) – Valores individuais das três alíquotas de 24 L;

(b) – O número de Algarismos Significativos foi fixado considerando o número de significativos do erro padrão da média, estimado segundo Barford (1967);

(c) – A imprecisão indicada corresponde à combinação de um erro padrão da média da taxa de decaimento aparente média e um erro padrão da média da estimativa de fundo do laboratório;

(d) – Atividade total do volume de 24 L das alíquotas.

6.2 Atividade do ^{226}Ra em suspensão

A tabela 6.3 apresenta as taxas de decaimento aparente obtidas com o material em suspensão nas três alíquotas de cada amostragem feita no poço 0018. Os valores correspondem às campanhas 1, 3, 5, 7 e 9. As taxas de decaimento aparente correspondentes às campanhas com numeração par ainda não estão disponíveis.

O baixo ruído de fundo do laboratório para a medida do ^{226}Ra em suspensão, $0,54\text{ dpm}$ com um desvio padrão de $0,04\text{ dpm}$ e um erro padrão da média de $0,02\text{ dpm}$, permitem a determinação de taxas de decaimento aparentes líquidas muito inferiores às observadas do ^{226}Ra dissolvido. Com a exceção do valor correspondente à primeira coleta, que apresentou uma taxa de decaimento aparente líquida de 10 dpm , os demais valores não superam $1,6\text{ dpm}$. As repetibilidades das medidas oscilaram entre 4,5% e 11%.

Apesar da sensibilidade do arranjo experimental para a determinação de taxas de decaimento aparente muito baixa no caso do ^{226}Ra em suspensão, a atividade total no volume de 24 litros não pôde ser determinada com precisão semelhante à precisão obtida no caso do rádio em solução.

As curvas de calibração da linha de extração e concentração de radônio foram construídas com soluções de ^{226}Ra com atividades totais entre $0,5\text{ Bq}$ e 25 Bq o que corresponde a taxas de decaimento aparente líquidas entre 22 dpm e 98 dpm . Esses valores foram escolhidos com base no intervalo usual de atividades específicas de ^{226}Ra em águas subterrâneas.

As curvas de calibração construídas com os valores nesse intervalo de taxas de decaimento aparente apresentam estimativas do coeficiente de intersecção pequenas, quando comparadas com as atividades totais das soluções de calibração. No caso da curva representada pela equação 5.6, a intersecção $(-0,111 \pm 0,094)\text{ Bq}$ tem o sinal mal definido em consequência da sua incerteza. A curva apresentada pela equação 5.8 tem a sua intersecção $(0,0122 \pm 0,023)\text{ Bq}$ melhor definida, mas ainda assim pequena.

O valor esperado do coeficiente linear das curvas de calibração é zero. Os desvios desse valor, na ausência de erros sistemáticos, correspondem às flutuações estatísticas das estimativas individuais. A presença de um coeficiente angular não nulo em uma curva de calibração tem pouca consequência sobre o cálculo da atividade total do ^{226}Ra , quando a taxa de decaimento líquida é da ordem dos valores utilizados para definir a curva. Valores da taxa de decaimento aparente líquida muito inferiores aos da curva de calibração, no entanto, fornecem estimativas de atividade total que são muito afetadas pelo coeficiente linear não nulo.

Para a obtenção da atividade total do ^{226}Ra no material em suspensão, uma curva de calibração adequada deveria ter sido construída. No entanto, na falta dessa curva, uma estimativa muito menos precisa da atividade total ainda pode ser feita.

Se as curvas de calibração representadas pelas equações 5.6 e 5.8 tivessem sido obtidas nas mesmas condições, a média das inclinações e a média das intersecções representariam estimativas mais precisas desses coeficientes. No entanto, essa situação ideal não ocorreu. Uma manutenção mais prolongada da linha de extração motivou a construção da segunda curva de calibração.

Assumindo que as duas curvas de calibração representam situações semelhantes, os valores médios dos coeficientes das curvas de calibração podem ser utilizados em uma estimativa da atividade total do ^{226}Ra associado ao material em suspensão. A precisão dessa estimativa é pequena e difícil de estabelecer e não se compara com a precisão de um cálculo feito com uma curva de calibração apropriada.

Na tabela 6.3, a atividade total do ^{226}Ra foi obtida adotando-se esse critério. O valor calculado não é acompanhado de uma estimativa de incerteza para indicar que se trata apenas de uma estimativa de ordem de grandeza dessa atividade. Com exceção da amostra da primeira coleta, que apresentou uma atividade de ^{226}Ra em suspensão em um litro de água de 11 mBq/L , os valores oscilam entre $1,2\text{ mBq/L}$ e $1,7\text{ mBq/L}$.

Tabela 6.3 – Taxas de decaimento, atividade total e atividade por litro de amostras do material em suspensão nas amostras de água coletadas no poço 0018.

Coleta	Taxa de decaimento aparente ^(a) (dpm)	Valor médio ^(b) (dpm)	Desvio padrão ^(b) (dpm)	Erro padrão da média ^(b) (dpm)	Taxa de decaimento líquido ^(c) (dpm)	Atividade total ^(d,e) (Bq)	Atividade ^(c) específica (Bq/L)
1	10,68 ± 0,29 8,75 ± 0,99 11,0 ± 1,3	10,1	1,2	0,7	10,0 ± 0,7	0,26	0,011
3	1,17 ± 0,13 1,39 ± 0,13 1,53 ± 0,10	1,4	0,2	0,1	0,9 ± 0,1	0,029	0,0012
5	1,57 ± 0,11 1,80 ± 0,11 1,66 ± 0,14	1,68	0,12	0,07	1,14 ± 0,08	0,035	0,0015
7	1,57 ± 0,11 1,86 ± 0,12 1,59 ± 0,12	1,67	0,16	0,09	1,13 ± 0,09	0,035	0,0015
9	2,09 ± 0,12 1,97 ± 0,14 2,20 ± 0,11	2,09	0,12	0,07	1,55 ± 0,07	0,040	0,0017

- (a) – Valores individuais correspondentes às três alíquotas de 24 L;
- (b) – O número de algarismos significativos foi fixado considerando o número de significativos do erro padrão da média, estimado segundo Barford (1967);
- (c) – A imprecisão indicada corresponde à combinação de um erro padrão da taxa de decaimento aparente média e um erro padrão da estimativa média de fundo do laboratório;
- (d) – Atividade total do volume contido em 24 L de água.
- (e) – Estimativas da ordem de grandeza, sem a apresentação das incertezas associadas.

A tabela 6.4 apresenta as taxas de decaimento aparente obtidas com o material em suspensão nas três alíquotas de cada amostragem feita no poço 0019. Também nesse caso, os valores apresentados correspondem às coletas de numeração ímpar. As taxas de decaimento aparente líquidas variam entre valores inferiores ao limite de detecção (L_D), no caso da amostra correspondente a terceira coleta, e $3,37\text{ dpm}$ no caso da primeira coleta. As demais taxas de decaimento aparente líquidas oscilam em torno de $0,55\text{ dpm}$. As repetibilidades variam entre 2,4% e 11%. As estimativas da atividade do ^{226}Ra associada ao material em suspensão em um litro de água está entre 4 mBq/L e $0,8\text{ mBq/L}$.

As atividades do ^{226}Ra em suspensão em um litro de água apresentam variações semelhantes durante o período de amostragem. As atividades correspondentes à primeira coleta são distintamente superiores às demais que, a partir da terceira coleta passam a apresentar valores muito baixos e aparentemente pouco variáveis. No caso do poço 0019, a variação observada na atividade do ^{226}Ra em solução, na amostragem correspondente ao mês de junho de 2003, parece ser refletida na atividade do ^{226}Ra do material em suspensão. Com exceção do que ocorre com a amostra correspondente a primeira coleta, o ^{226}Ra associado ao material em suspensão praticamente não contribui para a radioatividade da água extraída dos poços 0018 e 0019.

Tabela 6.4 – Taxas de decaimento, atividade total e atividade por litro de amostras do material em suspensão nas amostras de água coletadas no poço 0019.

Coleta	Taxa de decaimento aparente ^(a) (dpm)	Valor médio ^(b) (dpm)	Desvio padrão ^(b) (dpm)	Erro padrão da média (dpm)	Taxa de decaimento líquido ^(c) (dpm)	Atividade total ^(d) (Bq)	Atividade específica (Bq/L)
1	4,07 ± 0,18 3,85 ± 0,19 3,82 ± 0,19	10,1	0,14	0,08	3,37 ± 0,08	0,092	0,004
3	Abaixo de L_D Abaixo de L_D Abaixo de L_D	Sem valor	Sem valor	Sem valor	Sem valor	Sem valor	Sem valor
5	1,13 ± 0,11 1,05 ± 0,11 1,141 ± 0,14	1,11	0,05	0,03	0,57 ± 0,04	0,020	0,0008
7	1,16 ± 0,11 1,11 ± 0,12 0,972 ± 0,12	1,08	0,10	0,06	0,54 ± 0,06	0,019	0,0008
9	1,16 ± 0,12 1,01 ± 0,14 1,10 ± 0,11	1,09	0,08	0,05	0,55 ± 0,05	0,020	0,0008

6.3 Estimativa das doses equivalentes comprometidas associada a ingestão das águas provenientes dos poços 0018 e 0019

A atividade do ^{226}Ra contida em um litro de água pode ser utilizada para estimar doses equivalentes comprometidas (Shapiro, 1990) associadas à ingestão de água proveniente dos poços 0018 e 0019. No cálculo que será apresentado a seguir, apenas a atividade específica do ^{226}Ra será considerada.

O material em suspensão além de, no caso desses dois poços, contribuir pouco para a radioatividade da água, é normalmente perdido, pelo menos em parte, por processos de filtragem ou simplesmente por decantação. Além disso, a absorção do rádio associado a esse material é menor do que a absorção do rádio em solução.

A amostragem feita não completou o ciclo de um ano. Entretanto, uma vez que os valores medidos são pouco variáveis e, ou apresentam uma tendência de aumento fraca e suave (poço 0018), ou não apresentam tendência perceptível (poço 0019) no registro de nove meses, a média das atividades será utilizada no cálculo da dose. O poço 0018 apresentou uma atividade específica média de $(43,8 \pm 7,2) \text{ mBq/L}$, enquanto que o poço 0019 apresentou uma atividade específica média de $(51,2 \pm 8,8) \text{ mBq/L}$.

A contribuição da ingestão de ^{226}Ra à dose equivalente comprometida nos ossos (H_o) e à dose equivalente comprometida efetiva (H_E) foram calculadas considerando uma taxa média de ingestão de água (I) de 2 litros por dia. O cálculo foi feito utilizando-se a expressão

$$H = A(^{226}\text{Ra}) I f(Ra) \quad (6.2)$$

onde $A(^{226}\text{Ra})$ é a atividade específica do ^{226}Ra e $f(Ra)$ é o fator de conversão para a dose de ingestão de rádio.

No caso da atividade ser expressa em becquerel, o fator $f(Ra)$ para a conversão de dose equivalente comprometida no osso é de $6,83 \cdot 10^{-6} \text{ Sv/Bq}$. O fator de conversão da dose equivalente comprometida efetiva é de $3,58 \cdot 10^{-7} \text{ Sv/Bq}$ (EPA-520/1-88-020).

A tabela 6.5 apresenta os valores da contribuição da ingestão, do rádio em solução na água dos poços 0018 e 0019, para a dose equivalente comprometida no osso e para a dose equivalente comprometida efetiva.

Tabela 6.5 – Contribuição da ingestão do ^{226}Ra dissolvido na água dos poços 0018 e 0019 para a dose equivalente comprometida no osso e para a dose equivalente comprometida efetiva.

Poço	Atividade específica média (mBq/L)	Dose equivalente comprometida no osso (H_O) (mSv/ano)	Dose equivalente comprometida efetiva (H_E) (mSv/ano)
0018	$43,8 \pm 7,2$	$0,219 \pm 0,040$	$0,0114 \pm 0,0019$
0019	$51,2 \pm 8,8$	$0,258 \pm 0,044$	$0,0134 \pm 0,0023$

7 CONCLUSÃO

A atividade específica do ^{226}Ra foi determinada nas águas extraídas de dois poços perfurados nos granitos róseos de Plúton Meridional, uma das unidades estratigráficas que compõem a exposição dos Granitóides de Morungaba.

A técnica de medida utilizada foi a emanção do gás radônio. A linha de extração e concentração de radônio dissolvido em soluções aquosas foi montada para as realizações das medidas que foram aqui apresentadas e representa um aprimoramento de um arranjo experimental utilizado há mais de 25 anos. Todo o procedimento experimental, desde a preparação da linha de extração até a obtenção do resultado final foi proposto, testado e aplicado no desenvolvimento deste trabalho.

O arranjo experimental adotado mostrou ter sensibilidade suficiente para a medida da atividade de ^{226}Ra , tanto em solução quanto associado ao material em suspensão na água. Em particular, o arranjo experimental demonstrou sensibilidade suficiente para medir atividades da ordem de 1 mBq/L .

As águas provenientes dos dois poços apresentaram atividades específicas médias de 44 mBq/L e de 52 mBq/L para o ^{226}Ra dissolvido. Essas atividades medidas em amostras coletadas ao longo de nove meses não mostram variações temporais significativas. Além disso, os valores observados concordam com a faixa de variação da atividade específica do ^{226}Ra em águas subterrâneas de uma forma geral e não se destacam entre os valores observados em águas utilizadas no abastecimento público no Estado de São Paulo.

As estimativas da atividade do ^{226}Ra associadas ao material em suspensão em um litro de água variam entre 1 mBq/L e 10 mBq/L .

APÊNDICE I

**AJUSTE POR MÍNIMOS QUADRADOS DE UMA FUNÇÃO LINEAR, PONDERADO
PELAS VARIÂNCIAS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTE E DEPENDENTE**

O método dos mínimos quadrados é uma das técnicas mais utilizadas na análise de dados experimentais. Os princípios fundamentais desse método foram estabelecidos por Gauss no início do século XIX, mas a sua utilização só se generalizou a partir da metade do século seguinte com o surgimento dos computadores digitais. Desde então, a literatura passou a registrar um grande número de publicações sobre a aplicação do método dos mínimos quadrados à diferentes áreas da ciência. Entre essas publicações existem textos, hoje considerados clássicos, como, por exemplo, Wolberg (1967), Bevington (1969), Lawson e Hanson (1972), Menke (1984) e Tarantolla (1987).

Neste apêndice será apresentado, de forma resumida, o desenvolvimento de expressões que permitem ajustar, através do método dos mínimos quadrados, um modelo teórico representado por uma função linear.

$$\eta = \alpha_1 \xi + \alpha_2 \quad (\text{A1-a})$$

ou, na forma implícita, por

$$F(\xi, \eta, \alpha_1, \alpha_2) = \eta - \alpha_1 \xi - \alpha_2 = 0 \quad (\text{A1-b})$$

a um conjunto de n pares ordenados de observações $(X_i, Y_i : i = 1, 2, \dots, n)$, ambas afetadas por incertezas experimentais $(\sigma_{X_i}$ e $\sigma_{Y_i})$ e extraídas de distribuições de probabilidade que têm ξ_i e η_i como correspondentes valores verdadeiros. Esse problema foi considerado por diversos autores, como Wolberg (1967), Williamson (1969) e Lybanon (1983). O desenvolvimento apresentado a seguir é uma simplificação do tratamento geral apresentado por Wolberg (1967).

O método dos mínimos quadrados estabelece um critério para se encontrar estimativas a_1 e a_2 dos parâmetros α_1 e α_2 , respectivamente, que permitam que um conjunto de equações de condição

$$F^i = y_i - a_1 x_i - a_2 = 0 \quad \text{com } (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A2})$$

seja satisfeito, onde (x_i, y_i) são valores calculados, ou ajustados, das variáveis (ξ_i, η_i) .

O problema consiste em encontrar estimativas a_1 e a_2 que tornem

$$S = \sum_{i=1}^n w_{x_i} R_{X_i} + w_{y_i} R_{Y_i} \quad (\text{A3})$$

mínimo, onde

$$w_{X_i} = \frac{1}{\sigma_{X_i}^2} \quad (\text{A4-a})$$

$$w_{Y_i} = \frac{1}{\sigma_{Y_i}^2} \quad (\text{A4-b})$$

$$R_{X_i} = X_i - x_i \quad (\text{A4-c})$$

$$R_{Y_i} = Y_i - y_i \quad (\text{A4-d})$$

Escolhendo duas estimativas iniciais a_{10} e a_{20} de a_1 e a_2 , respectivamente, obtém-se uma primeira estimativa F_0^i de F' na forma

$$F_0^i = Y_i - a_{10} X_i - a_{20} \quad (\text{A5})$$

em geral a estimativa F_0^i é diferente de zero.

Se as diferenças

$$A_1 = a_{10} - a_1 \quad (\text{A6-a})$$

e

$$A_2 = a_{20} - a_2 \quad (\text{A6-b})$$

e os resíduos R_{x_i} e R_{y_i} não forem grandes, as equações de condição (A2) podem ser expressas, em primeira aproximação, como

$$F^i = F_0^i + \frac{\partial F}{\partial \xi} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} (x_i - X_i) + \frac{\partial F}{\partial \eta} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} (y_i - Y_i) + \frac{\partial F}{\partial \alpha_1} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} (\alpha_1 - \alpha_{10}) + \frac{\partial F}{\partial \alpha_2} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} (\alpha_2 - \alpha_{20})$$

Lembrando que $F^i \equiv 0$, simplificando a notação na forma

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} \equiv \frac{\partial F^i}{\partial \xi} \quad (\text{A7-a})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} \equiv \frac{\partial F^i}{\partial \eta} \quad (\text{A7-b})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_1} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} \equiv \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \quad (\text{A7-c})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_2} \bigg|_{X_i, Y_i, a_{10}, a_{20}} \equiv \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} \quad (\text{A7-d})$$

e usando A4-c, A4-d, A6-a e A6-b, tem-se

$$F_o^i = \frac{\partial F^i}{\partial \xi} R_{x_i} + \frac{\partial F^i}{\partial \eta} R_{y_i} + \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} A_1 + \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} A_2 \quad (\text{A8})$$

Por outro lado, se S é mínimo

$$\delta S = 2 \sum_{i=1}^n w_{x_i} R_{x_i} \delta R_{x_i} + w_{y_i} R_{y_i} \delta R_{y_i} = 0 \quad (\text{A9})$$

onde δR_{x_i} e δR_{y_i} , são variações arbitrárias de R_{x_i} e R_{y_i} , respectivamente.

Como os F_0^i não dependem de R_{x_i} , R_{y_i} , A_1 e A_2

$$\delta F_0^i = \frac{\partial F^i}{\partial \xi} \delta R_{x_i} + \frac{\partial F^i}{\partial \eta} \delta R_{y_i} + \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \delta A_1 + \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} \delta A_2 = 0 \quad \text{com } (i=1,2,\dots,r) \quad (\text{A10})$$

com δA_1 e δA_2 sendo variações arbitrárias de A_1 e A_2 , respectivamente.

As equações (A9) e (A10) formam um sistema de $(n+1)$ equações com $(2n+2)$ incógnitas, a saber, R_{x_i}, R_{y_i}, A_1 e A_2 .

Introduzindo n multiplicadores de Lagrange λ_i , com $i=1,2,3,\dots,n$ na forma

$$\lambda_i \left(\frac{\partial F^i}{\partial \xi} \delta R_{x_i} + \frac{\partial F^i}{\partial \eta} \delta R_{y_i} + \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \delta A_1 + \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} \delta A_2 \right) = 0$$

tem-se

$$\sum_{i=1}^n \left(\lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \xi} \delta R_{x_i} + \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \eta} \delta R_{y_i} + \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \delta A_1 + \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} \delta A_2 \right) = 0 \quad (\text{A11})$$

Subtraindo a equação (A11) de (A9) tem-se

$$\sum_{i=1}^n \left(w_{x_i} R_{x_i} - \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \xi} \right) \delta R_{x_i} + \left(w_{y_i} R_{y_i} - \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \eta} \right) \delta R_{y_i} - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \delta A_1 - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} \delta A_2 = 0$$

Como as variações δR_{x_i} , δR_{y_i} , δA_1 e δA_2 são arbitrárias

$$w_{x_i} R_{x_i} - \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{A12-a})$$

$$w_{y_i} R_{y_i} - \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \eta} = 0 \quad (\text{A12-b})$$

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} = 0 \quad (\text{A12-c})$$

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} = 0 \quad (\text{A12-d})$$

Das equações (A12-a) e (A12-b) tem-se

$$R_{x_i} = \frac{\lambda_i}{w_{x_i}} \frac{\partial F^i}{\partial \xi}$$

$$R_{Y_i} = \frac{\lambda_i}{w_{Y_i}} \frac{\partial F^i}{\partial \eta}$$

Substituindo em (A8)

$$F_0^i = \frac{\lambda_i}{W_{x_i}} \left(\frac{\partial F^i}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{\lambda_i}{W_{y_i}} \left(\frac{\partial F^i}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\lambda_i}{\partial \alpha_1} A_1 + \frac{\lambda_i}{\partial \alpha_2} A_2 \quad (\text{A13})$$

As equações (A12-c), (a12-d) e (A13) formam um sistema de $(n+2)$ equações a $(n+2)$ incógnitas $(A_1, A_2 \text{ e } \lambda_i, i = 1, 2, \dots, n)$

Chamando de

$$L_i = \frac{1}{w_{X_i}} \left(\frac{\partial F^i}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{1}{w_{Y_i}} \left(\frac{\partial F^i}{\partial \eta} \right)^2 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

e lembrando que

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \eta} \right|_{X_i, Y_i, \alpha_1, \alpha_2} = 1$$

e das equações (A4-a) e (A4-b), tem-se

$$L_i = \sigma_{X_i}^2 + \left(\left. \frac{\partial F}{\partial \xi} \right|_{X_i, Y_i, \alpha_1, \alpha_2} \right)^2 \sigma_{X_i}^2 \quad (\text{A14})$$

Da equação (A13)

$$L_i \lambda_i = F_0^i - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} A_1 - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} A_2$$

ou

$$\lambda_i = \frac{1}{L_i} \left(F_0^i - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} A_1 - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} A_2 \right)$$

Substituindo λ_i em (A12-c) e (A12-d)

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} \left(F_0^i - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} A_1 - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} A_2 \right) \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (F_0^i - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} A_1 - \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} A_2) \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} = 0$$

de onde

$$\begin{aligned} (\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (\frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1})^2) A_1 + (\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (\frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2})) A_2 &= (\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} F_0^i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1}) \\ (\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (\frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2})) A_1 + (\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (\frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2})^2) A_2 &= (\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} F_0^i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2}) \end{aligned} \quad (A15)$$

resolvendo-se esse sistema obtêm-se A_1 e A_2 .

Lembrando que

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x_0} \right|_{x_1, x_i, a_{10}, a_{20}} = -a_{10} \quad (A16-a)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x_1} \right|_{x_1, x_i, a_{10}, a_{20}} = 1 \quad (A16-b)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x_i} \right|_{x_1, x_i, a_{10}, a_{20}} = -x_i \quad (A16-c)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x_2} \right|_{x_1, x_i, a_{10}, a_{20}} = -1 \quad (A16-d)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (\frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1})^2 = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{L_i} \quad (A16-e)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (-x_i)(-1) = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{L_i} \quad (A16-f)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (\frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2})^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} \quad (A16-g)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} F_0^i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_1} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} F_0^i \quad (A16-h)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} F_0^i \frac{\partial F^i}{\partial \alpha_2} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} F_0^i \quad (A16-i)$$

Definindo

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{L_i} & \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{L_i} \\ \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{L_i} & \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} \end{bmatrix}$$

$$\bar{D} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} & F_0^i X_i \\ -\sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} & F_0^i \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \bar{A} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix}$$

tem-se, da equação (A15)

$$\bar{A} = (C^{-1}) \bar{D} \quad (\text{A17})$$

O método descrito acima é aplicado de forma iterativa. Inicialmente constrói-se a matriz C e o vetor $\bar{D}$ utilizando-se o par ordenado de observações (X_i, Y_i) com as suas incertezas δ_{X_i} e δ_{Y_i} , e uma estimativa inicial de a_{10} e a_{20} . A escolha mais simples é igualar ambas estimativas a zero, o que produz como resultado o ajuste por mínimos quadrados ponderado apenas pela incerteza da variável independente Y_i (ver equações A14 e A16-a).

A solução dessa primeira interação permite escolher novas estimativas a_1 e a_2 na forma

$$a_1 = a_{10} - A_1 \quad (\text{A18-a})$$

e

$$a_2 = a_{20} - A_2 \quad (\text{A18-b})$$

que seguem da própria definição de A_1 e A_2 (equações A6-a e A6-b).

Usando os resultados das equações A18 como novas estimativas iniciais, todo o processo é repetido. O cálculo das estimativas a_1 e a_2 é concluído quando

$$\left| \frac{\Delta a_1}{a_1} \right| = \left| \frac{A_1}{a_1} \right| < e \quad (\text{A19-a})$$

e

$$\left| \frac{\Delta a_2}{a_2} \right| = \left| \frac{A_2}{a_2} \right| < e \quad (\text{A19-b})$$

onde e é um parâmetro real estritamente positivo escolhido arbitrariamente.

No caso do modelo representado pelas equações A1, que é linear, a convergência do processo é garantida do ponto de vista teórico.

A matriz de covariância (M_{covar}) dos parâmetros ajustados é dada por (Wolberg, 1967).

$$M_{\text{covar}} = \frac{S}{n-2} C^{-1}$$

onde S , dado pela equação (A3), após a convergência do processo ($A1 \cong 0$ e $A2 \cong 0$), se reduz a

$$S = \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} (F_0^i)^2 \quad (\text{A20})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARFORD, N.C., **Experimental Measurements: Precision, Error e Trath** Addison. 1.ed. Wesley Publishing Company, INC, 1967.

BENDAT, J. S., PIERSOL, A.G, 1966, **Measurement and analysis of random data**. John Wiley and Sons, New York, 390 pp.

BENES, P., 1990, Speciation procedures. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The environmental behaviour of radium**. Vienna 1990, volume 1, 3-1 . (IAEA technical report series, 310).

BEVINGTON, P. R. **Data reduction and error analysis for the physical sciences**. Mc Graw-Hill Book Company, Ney York, 1969.

CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination-Application to radiochemistry. **Anal. Chem.**, v. 40, 586-593, 1968.

CONOVER, J. W. **Practical nonparametric statistics**. Wiley international edition. New York, NY, 1971.

DAEE, Departamento de Águas e Energia Elétrica.; **Estudo de Águas Subterrâneas – Região Administrativa 5 – Campinas**. São Paulo, 1981.

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

EPA, United States Environmental Protection Agency.; Limiting Values of Radionuclide Intake and Air Concentration and Dose Conversion Factors for inhalation, submersion and ingestion. **Federal Guidance Report nº11**. Office of Radiation Programs, Washington, Dc, 1988.

GASCOYNE, M. **Geochemistry of the actinides and their daughters**. 2.ed. New York, N.Y: Oxford University Press, 1992. cap 2, uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences.p. 34-61.

GODOY, J. M.; AMARAL, E. C. S.; GODOY, M. L. D. P. Natural radionuclides in Brazilian mineral water and consequent doses to the population. **Journal Environment Radioactivity**, v. 53, 175-182, 2001.

HEAD, J. H. Minimum detectable photopeak area in Ge(Li) spectra. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.**, v. 98, 419-428, 1972.

HOLTZMAN, R. B. Lead (Ra-D) and polonium-210 (RA-F) in potable waters in Illinois, **Natural Radiation Environment** (Proc. Int. Symp. Houston, 1963) (ADAMS, J. A. S., LOWDER, W. M., Eds), University of Chicago Press, Chicago, Il, 227-237, 1964.

HURTGEN, C.; JEROME, S.; WOODS, M. Revisiting Currie-how low can you go?. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 53(1-2), 45-50, 2000.

KRIEGER, H. L.; WHITTAKER, E.L. Prescribe Procedures for measurement of radioactivity in drinking water, Res. EPA-600/4-80-032, **Environmental Monitoring and Support Laboratory, Environmental Protection Agency**, Cincinnati, OH, 1980.

LAWSON, C. L., HANSON, R. J. **Solving least square problems**. 1.ed. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.

LONGTIN, J. P. Occurrence of radon, radium, and uranium in groundwater. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 80, 84-93, 1988.

LUCAS JR., H.F. **A fast and accurate survey technique for both radon-222 and radium-226**. In: ADAMS, J.A.S & LOWDER, W.M. The natural radiation environment. Chicago, University of Chicago, 1964. p. 315 – 29.

LUCAS, H. F., Markun, F., Boulenger, R., 1990, **Methods for measuring radium: emanometry**. In: The environmental behaviour of radium, volume 1, 3-6. (IAEA technical report series, 310).

LYBANON, M. **A bitter least-squares method when both variables have uncertainties**. American Journal of Physics, 52, 22-26, 1983.

MENKE, W. **Geophysical Data Analysis: Discrete Inverse Theory**. Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 1984.

MOLINARI, J.; SNOOGRASS, W. J. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The environmental behaviour of radium**. Vienna 1990 (IAEA technical report series, 310).

NCRP, National Council on Radiation Protection and Measurements.; Measurement of radon daughter in air. **NCRP Report No 97**, Bethesda, MD, 1988.

NIGHTINGALE, E. R., Jr. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **J. Phys. Chem**, v. 63, 1381, 1960.

OLIVEIRA, J., 1993, **Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata**. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN-SP.

OLIVEIRA, J.; MOREIRA, S. R. D.; MAZILLI. Natural radioactivity in mineral spring waters of a highly radioactive region of Brazil and consequent population doses. **Radiation Protection Dosimetry**, v.55(1), p. 57-59, 1994.

OLIVEIRA, J. DE.; MAZILLI, B. ; SAMPA, M. H. DE O.; SILVA, B. Seasonal variations of ^{226}Ra and ^{222}Rn in mineral spring waters of Águas da Prata , Brazil. **Appl. Radiat. Isot.**, v.49, p. 423-427, 1998.

OLIVEIRA, J. DE.; MAZILLI, B. P.; SAMPA, M. H. DE O.; BAMBALAS, E. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.53, p. 99-109, 2001.

OSMOND. J.K., COWART J. B. **Ground water**. 2.ed. New York, N.Y: Oxford University Press, 1992. cap 9, uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences.p. 290-333.

OSMOND. J.K., IVANOVICH. M. **Uranium-series mobilization and surface hidrology**. 2.ed. New York, N.Y: Oxford University Press, 1992. cap 8, uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences.p. 259-289.

PASCHOLATI, E. M., AMARAL, G., Vlach, S. R. F. Suíte intrusiva de Itú: aspectos geológicos e geofísicos. **36º Congresso Brasileiro de Geologia**, Anais, vol. 4, 1936-1941, 1990.

PASCHOLATI, E. M., AMARAL, G., HIODO, F. Y., OKUNO, E., YOSHIMURA, E. M., YUKIHARA, E. G. Survey of environmental gamma radiation around Itú (SP). **4th Meeting on Nuclear Application**, vol. 1, 381-385, 1997.

PEREIRA, E. B., 1977, **Caracterização da produção de ^{222}Rn no Campo do Cercado C-09, Poços de Caldas, MG**. Tese (mestrado), Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo.

PYLON, E.I. **Pylon model 110A and 300A Lucas cells with the pylon model AB-5**. In: INSTRUCTION MANUAL NUMBER A900071, Dec., 1989, Canada.

PYLON, E.I. **Pylon model AB-5 portable radiation monitor**. In: INSTRUCTION MANUAL NUMBER A900024, June., 1993, Canada.

SANTOS R. N.; Marques L. S.; BRENHA-RIBEIRO F. Estudos do equilíbrio radioativo das séries de ^{238}U e ^{232}Th em rochas vulcânicas das Ilhas da Trindade e Martin Vaz. **Geochim. Brasil.**, 14(1), 135-153, 2000.

SHAPIRO, J. **Radiation Protection: A Guide for Scientists and Physicians.** 3.ed. Harvard University Press, Cambridge Mass.: 1990

SMITHSON, G, 1990, **Sampling and selection of analytical methods for radium.** In: The environmental behaviour of radium, volume 1, 3-9. (IAEA technical report series, 310).

TARANTOLLA, A. **Inverse Problem Theory Methods for Data Fitting and Model Parameter Estimation.** 1.ed. Elsevier, Amsterdam, 1987.

ULBRICH, H. H. G. J.; VLACH, S. R. F.; JANASI, V. A. O mapeamento faciológico em rochas ígneas plutônicas . **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31(2), 167-172, 2001.

VLACH, S. R. F., **Geologia, petrologia e geocronologia das regiões meridional e oriental do complexo de Morungaba, SP.** Tese (mestrado), IGc-USP, São Paulo.

VLACH, S. R. F., 1993, **Geologia e Petrologia dos granitóides de Morungaba, SP.** Tese (doutorado), IGc-USP, São Paulo

VLACH, S. R. F., 1998, **Teores de U, Th e K dos granitóides de Morungaba, SP, e implicações para a produção de calor radiogênico e para radiação natural.** 40º Congresso Brasileiro de Geologia, Belo Horizonte, 395.

WALFORD, G. V.; GILBOY, W. B. Fundamentals of sensitivity limits in low level counting. In: ADAMS, J. A. S.; LOWDER, W. M.; GESELL, T. F., editors, **The natural radiation environment II**, v. 1, 135-154, 1972.

WEAST, R.C., 1988, **Handbook of chemistry and physics**. CRC Press.

WILLIAMS, A.R.; KIRCHMANN, R. J. Radium, a historical introduction. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The environmental behaviour of radium**. Vienna 1990, volume 1, 1-1 . IAEA technical report series, 310.

WILLIANSO, J.H. Least-squares fitting of a straight line. **Canadian Journal of Physics**, 44, 1079-1086, 1968.

WOLBERG, J. R. **Prediction analysis**.1.ed. P. Van Nostrand Company, Inc., Orlando, Florida, 1984.