



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

PAULO CORREIA DA SILVA NETO

**CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA DE SOLO NATURALMENTE
ENRIQUECIDO COM RADIONUCLÍDEOS**

Recife
2019

PAULO CORREIA DA SILVA NETO

**CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA DE SOLO NATURALMENTE
ENRIQUECIDO COM RADIONUCLÍDEOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Recife

2019

Catálogo na fonte

Bibliotecário Josias Machado, CRB-4 / 1690

S586c

Silva Neto, Paulo Correia da.

Candidato a material de referência de solo naturalmente enriquecido com radionuclídeos / Paulo Correia da Silva Neto. – Recife, 2019.

121f., il., tabs., abrev. e siglas.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2019.

Inclui referências e anexos.

1. Energia Nuclear. 2. Fosforito uranífero. 3. Espectrometria gama. 4. Radioisótopos. 5. Metrologia. I. França, Elvis Joacir de (Orientador). II. Título.

UFPE

612.01448 CDD (22. ed.)

BCTG/2020 - 31

PAULO CORREIA DA SILVA NETO

**CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA DE SOLO NATURALMENTE
ENRIQUECIDO COM RADIONUCLÍDEOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Aprovada em: 15/08/2019.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Joacir de França

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Elvis Joacir de França (Orientador)
CRCN-NE/CNEN

Profº. Dr. José Araújo dos Santos (Examinador Interno)
DEN-UFPE

Profº. Dr. Dário Costa Primo (Examinador Interno)
DEN-UFPE

Profº. Dr. João Adauto de Souza Neto (Examinador Externo)
CTG-UFPE

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

A minha esposa, minha filha e minha irmã, dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por nos proporcionar esse grande mistério que é a vida.

À Manuela Dias, minha esposa, que me serve de inspiração a sua inteligência, seu amor companheirismo e cumplicidade, e a nossa filhinha Bia.

À minha irmã Bia por tudo que passamos até chegarmos aqui.

Ao Dr. Elvis Joacir De França, pelo apoio e orientação que sem dúvida foi o alicerce fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Emerson Emiliano por toda ajuda prática que muito contribuiu para a realização deste trabalho e pelo apoio.

Aos amigos Crescêncio Andrade, Ana Cláudia, Alesxandro Nascimento, Márcia Valéria e Gilberto de Arruda, por toda ajuda e paciência na parte laboratorial e analítica deste trabalho.

Aos amigos que estão todos os dias na labuta, Mariana Santos, Marcelo Magalhães, Julyanne Torres, Thiago Santos, Fabiano Ferreira, Katharine Santos, pelo companheirismo e alegria.

Ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE) pela infraestrutura e apoio, em especial ao Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) e seus servidores.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos membros da banca examinadora por aceitar o convite e contribuírem com este trabalho.

À secretaria do PROTEN pelo apoio à minha formação.

Aos meus grandes amigos Alan Gomes, Felipe Pereira e Mikaela de Lavor.

RESUMO

Embora sejam fundamentalmente importantes para a garantia da qualidade dos procedimentos analíticos de laboratórios da Área Nuclear, materiais de referência - MRs nacionais não estão disponíveis para análises radiométricas. Assim, este trabalho consistiu na preparação e na realização de ensaios de performance de um candidato a material de referência - MR de solo naturalmente enriquecido de radionuclídeos, proveniente de uma área de afloramento de fosforito uranífero localizada no Bairro Fosfato, Município de Abreu e Lima, Pernambuco. As etapas do estudo foram (1) coleta, preparação do candidato a MR a partir da secagem, moagem e homogeneização, prosseguindo-se com ensaios de umidade e granulometria e, após envasamento (massa = 25 g) em placas de Petri de poliestireno e selagem, teste de estanqueidade para verificar o escape de Rn-222; (2) avaliação de homogeneidade da distribuição de radionuclídeos, performance dos sistemas de Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR, comparação entre tempos de medição e caracterização radiométrica a partir de EGAR e de Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS para a quantificação de urânio natural; (3) teste de homogeneidade da distribuição de elementos químicos por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia e caracterização química com a determinação de fósforo por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS e (4) compilação dos resultados com o valor certificado de urânio natural, valores recomendados (radionuclídeos) e de referência (elementos químicos). ICP-MS e FAAS foram empregadas após o tratamento químicos das amostras com mistura de ácidos nítrico e fluorídrico. O material apresentou umidade residual menor que 2 %, enquanto a análise granulométrica demonstrou que 93% das partículas estão distribuídas entre 250 µm e 63 µm. Não foi detectado escape do gás radônio após a selagem das placas de Petri. O candidato a material de referência apresentou homogeneidade de acordo com os resultados de ^{214}Pb (351 keV), ^{228}Ac (911 keV) e dos elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Mg, Sr e Si. Devido à alta radioatividade, resultados com nível metrológico adequado puderam ser obtidos por EGAR para análises com tempo de medição superior a 1200 s. Não houve diferenças entre os sistemas gama empregados nas análises radiométricas. Com as análises realizadas, foi elaborado o certificado de análise do candidato a MR, incluindo valores indicativos de P e U, corroborando o procedimento empregado para a obtenção do candidato para a sua eventual produção como primeiro material de referência nacional para análises radiométricas.

Palavras-chave: Fosforito uranífero. Espectrometria gama. Radioisótopos. Metrologia.

ABSTRACT

Although being of fundamental importance for guaranteeing the quality of the analytical procedures of laboratories Nuclear Area, national reference materials – RMs are not available for radiometric analysis. Therefore, this work consisted of preparation and the performance assays of a candidate reference material – RM of a soil naturally enriched with radionuclides from an uraniferous phosphorite outcrop area located at the Phosphate neighborhood, Abreu e Lima Municipality, Pernambuco. The study steps were (1) collect, preparation of the RM candidate through drying, milling and homogenization, following by residual humidity and granulometry analyses and, after bottling (mass = 25 g) in polystyrene Petri dishes and sealing, tightness test for verifying Rn-222 escape; (2) the homogeneity evaluation of radionuclide distribution, performance of the High Resolution Gamma-ray Spectrometry (HRGS) systems, comparison among measuring times and radiometric characterization by means of EGAR and the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for the natural uranium quantification; (3) homogeneity assessment of chemical elements determined by Energy Dispersion X-ray Fluorescence (EDXRF) and chemical characterization by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) for determining phosphorus and (4) result compilation with the “certified” value of natural uranium, “recommended” (radionuclides) and of “reference” (chemical elements) ones. ICP-MS and FAAS were employed after chemical treatment with a mixture of nitric and hydrofluoric acids. The RM candidate presented residual humidity lower than 2%, while the granulometric analysis demonstrated that 93% of the particles were distributed between 250 μm and 63 μm . No leakage of radon gas was detected after sealing the Petri dishes. The material presented homogeneity according to the results of ^{214}Pb (351 keV), ^{228}Ac (911 keV) and the chemical elements Al, Ca, Fe, K, Mg, Sr and Si. Due to the high radioactivity, results of adequate metrological level could be obtained by HRGS analyses with measuring time higher than 1,200 s. There were no differences among gamma systems employed in the radiometric analyses. With the analyses performed, it was elaborated the analysis certificate of the RM candidate, corroborating the employed procedure for obtaining the candidate for eventual production as the first national reference material for radiometric analyses.

Keywords: Uraniferous phosphorite. Gamma Spectrometry. Radioisotopes. Metrology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Ocorrência de fosforito na Bacia Sedimentar da Paraíba.....	21
Figura 2 –	Sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução com detector de germânio hiperpuro.....	36
Figura 3 –	Excitação de átomo a partir de raios-X.....	39
Figura 4 –	Esquema de um espectrômetro EDXRF.....	40
Figura 5 –	Esquema do espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).....	41
Figura 6 –	Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica.....	42
Figura 7 –	Etapas para o processo de estimativa da incerteza.....	44
Figura 8 –	Diagrama de causa e efeito (Diagrama de Ishikawa).....	45
Figura 9 –	Resultados obtidos pela SEAMB em amostras de solo do PNI-IRD.....	48
Figura 10 –	Etapas para a realização do estudo sobre a produção de candidato a material de referência de solo naturalmente enriquecido em radionuclídeos naturais.....	50
Figura 11 –	Localização do ponto de coleta no Município de Abreu e Lima, Pernambuco. A. Município de Igarassu. B. Detalhe do local de afloramento do fosforito.....	51
Figura 12 –	A. Moinho planetário de bolas modelo PM200. B. Detalhe do sistema de moagem com os vasos de moagem.....	52
Figura 13 –	Processo de homogeneização. A. Betoneira utilizada no processo de homogeneização. B. Recipiente de polietileno envolvido por espuma.....	52
Figura 14 –	Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de solos.....	53
Figura 15 –	Equipamento de agitador magnético. A. Agitador magnético. B. Conjunto de peneiras analítica.....	54
Figura 16 –	Esquema do circuito do AlphaGUARD para medidas de radônio.....	55
Figura 17 –	Esquema do detector do AlphaGUARD.....	56
Figura 18 –	Detectores de Germânio Hiper-puro (HPGe) da Canberra.....	58
Figura 19 –	Equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX.....	61
Figura 20 –	Equipamento EDX – 720 da Shimadzu.....	65

Figura 21 –	Valores médios de umidade residual. A. Umidade logo após a moagem (n=10). B. Umidade após as análises por EGAR (n = 18)	70
Figura 22 –	Distribuição acumulada dos tamanhos de partículas do candidato a material de referência.....	70
Figura 23 –	Emissão de radônio para a garantia da integridade das amostras.....	71
Figura 24 –	Boxplot para a homogeneidade da distribuição do radionuclídeo ^{214}Pb nos detectores DET-01, DET-02, DET-03.....	74
Figura 25 –	Histograma dos resíduos da ANOVA aplicada às concentrações de atividade de ^{226}Ra determinadas por diferentes sistemas de espectrometria gama (Energia = 351 keV).....	75
Figura 26 –	Boxplot para as concentrações de atividade de ^{232}Th obtidas a partir dos detectores DET-01, DET-02, DET-03 (^{228}Ac ; Energia: 911 keV).....	76
Figura 27 –	Histograma da distribuição dos resíduos de ^{228}Ac (Energia: 911 keV) e o valor de probabilidade p do teste de Shapiro-Wilk.....	77
Figura 28 –	Boxplot para as concentrações de atividade do radionuclídeo ^{214}Pb nos diversos tempos de medição no detector DET-01.....	78
Figura 29 –	Histograma da distribuição dos resíduos de ^{214}Pb (Energia: 911 keV) e o valor de probabilidade p do teste de Shapiro-Wilk.....	78
Figura 30 –	Histogramas dos resíduos da ANOVA aplicada às concentrações de atividade de ^{226}Ra (Energia = 351 keV). A. DET-01. B. DET-02. C. DET-03.....	80
Figura 31 –	Boxplots para a homogeneidade inter-frascos (Energia: 351 keV). A. DET-01. B. DET-02. C. DET-03.....	81
Figura 32 –	Histograma dos resíduos da ANOVA para ^{228}Ra (Energia = 911 keV).....	83
Figura 33 –	Boxplots para as médias inter-frascos para o radionuclídeo ^{228}Ac (Energia: 911 keV). A. DET-01. B. DET-02. C. DET-03.....	84
Figura 34 –	Histogramas para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U quantificados pelo sistema gama 1.....	87
Figura 35 –	Histogramas para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U quantificados pelo sistema gama 2.....	88
Figura 36 –	Histogramas para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th quantificados pelo sistema gama 3.....	89
Figura 37 –	Gráficos de índice z para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U quantificados pelo sistema gama 1.....	90

Figura 38 –	Gráficos de índice z para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U quantificados pelo sistema gama 2.....	91
Figura 39 –	Gráficos de índice z para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th quantificados pelo sistema gama 3.....	92
Figura 40 –	Histograma e gráfico de z-score referente aos valores de urânio obtidos por ICP-MS.....	93
Figura 41 –	Histograma da distribuição dos resíduos de Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr e o valor de probabilidade do teste de Shapiro-Wilk para normalidade dos resíduos.....	94
Figura 42 –	Intervalos de confiança para as médias representando a homogeneidade inter-frascos para Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr.....	97
Figura 43 –	Comparação entre os resultados obtidos para urânio.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Concentração de urânio nas rochas fosfáticas mundialmente estudadas e sua comparação com o fosforito do Nordeste.....	23
Tabela 2 –	Lista dos componentes da série radiativa natural do ^{235}U , com o modo de decaimento, meia-vida e energia da partícula emitida.....	25
Tabela 3 –	Lista dos componentes da série radiativa natural do ^{238}U , com o modo de decaimento, meia-vida, e energia da partícula emitida.....	26
Tabela 4 –	Lista dos componentes da série radioativa natural do ^{232}Th , com a meia vida e modo de decaimento.....	28
Tabela 5 –	Valores de referência para o material certificado IAEA-314.....	29
Tabela 6 –	Valores de referência obtidos para o material certificado IAEA-312.....	30
Tabela 7 –	Pontos a serem considerados na elaboração de um material de referência certificado (MRC).....	31
Tabela 8 –	Características dos detectores utilizados nas análises.....	58
Tabela 9 –	Condições operacionais do ICP-MS.....	62
Tabela 10 –	Parâmetros específicos para a quantificação de elementos químicos por EDXRF.....	66
Tabela 11 –	Dados da ANOVA para a avaliação dos sistemas de detecção. Dados obtidos por EGAR para o radionuclídeo ^{214}Pb (Energia: 351 keV).....	73
Tabela 12 –	Concentrações de atividade do radionuclídeo ^{214}Pb obtidas nos diversos sistemas gama empregados.....	74
Tabela 13 –	Dados da ANOVA para a avaliação dos sistemas de detecção. Dados obtidos por EGAR para o radionuclídeo Ac^{228} (Energia: 911 keV).....	75
Tabela 14 –	Concentrações de atividade do radionuclídeo ^{228}Ac obtidas nos diversos sistemas gama empregados.....	76
Tabela 15 –	Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade do candidato a material de referência em diferentes tempos de medição.....	77
Tabela 16 –	Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade inter-frascos. Dados obtidos por EGAR para o radionuclídeo Pb^{214} (Energia = 351 keV).....	79
Tabela 17 –	Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade inter-frascos do candidato a material de referência. Dados obtidos	

	por EGAR para o radionuclídeo ^{228}Ac (Energia: 911 keV).....	82
Tabela 18 –	Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-312 para todos os sistemas de detecção empregados.....	85
Tabela 19 –	Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-314 para todos os sistemas de detecção empregados.....	86
Tabela 20 –	Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e valor dos Números E_n para U determinado no material de referência certificado NIST SRM 694 – <i>Western Phosphate Rock</i> , analisados por ICP-MS.....	86
Tabela 21 –	Concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Th e ^{228}Ra e as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança quantificadas por três sistemas de detecção independentes (DET-01, DET-02 e DET-03).....	93
Tabela 22 –	Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade inter-frascos do candidato a material de referência. Dados obtidos por EDXRF.....	96
Tabela 23 –	Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinado no material de referência SRM 2709 analisado por EDXRF (n = 5).....	98
Tabela 24 –	Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e valor do Número E_n para P determinado no material de referência certificado NIST SRM 694 – <i>Western Phosphate Rock</i> , analisados por FAAS.....	99
Tabela 25 –	Concentração dos elementos químicos obtidos por EDXRF e suas respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.....	99
Tabela 26 –	Concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th	101
Tabela 27 –	Concentração dos elementos químicos.....	101

LISTA DE ABREVIações

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ANOVA	Análise de Variância
COMAR	Base de dados internacional para materiais de referência certificados
CNEN-NE	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CPS	Choques por segundo
CRCN	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
EDXRF	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
EGAR	Espectrometria Gama de Alta Resolução
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
HPGe	Detector de germânio hiperpuro
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
NIST	National Institute of Standard and Technology
NORM	Materiais radioativos de ocorrência natural
SEAMB	Serviço de Monitoração Ambiental
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
UNSCEAR	<i>United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	REGIÃO ANÔMALA NO LITORAL DO NORDESTE	20
2.2	FOSFORITO URANÍFERO.....	22
2.3	NORM E SOLOS ENRIQUECIDOS EM RADIONUCLÍDEOS NATURAIS	23
2.4	QUALIDADE NAS ANÁLISES RADIOMÉTRICAS.....	27
2.5	CANDIDATOS A MATERIAL DE REFERÊNCIA.....	30
2.5.1	Umidade.....	32
2.5.2	Granulometria	33
2.5.3	Homogeneidade.....	33
2.6	ESPECTROMETRIA GAMA DE ALTA RESOLUÇÃO - EGAR	35
2.6.1	Detector de HPGe	36
2.6.2	Curva de eficiência	37
2.6.3	Vantagens e desvantagens da EGAR	37
2.7	EMANAÇÃO DE RADÔNIO	38
2.8	EDXRF	39
2.9	ICP-MS.....	40
2.10	FAAS	42
2.11	INCERTEZA ANALÍTICA	43
2.12	RASTREABILIDADE: PROGRAMA NACIONAL DE INTERCOMPARAÇÃO	46
3	MATERIAL E MÉTODOS	49
3.1	ETAPA 1 - PREPARO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO CANDIDATO	
	A MR	49
3.1.1	Seleção do candidato a RM e amostragem	49
3.1.2	Preparação de amostras	51
3.1.3	Envase.....	53
3.1.4	Determinação de umidade residual.....	53
3.1.5	Análise granulométrica	54

3.1.6	Análise de estanqueidade - Detector AlphaGUARD	55
3.2	ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÃO RADIOMÉTRICA E HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA.....	57
3.2.1	Sistemas de Espectrometria Gama.....	57
3.2.1.1	Sistemas de detecção	59
3.2.1.2	Tempos de medição	60
3.2.1.3	Estudo de homogeneidade da distribuição de radionuclídeos	60
3.2.2	Determinação de urânio por ICP-MS.....	60
3.2.3	Caracterização radiométrica por EGAR.....	62
3.2.4	Análise dos resultados	63
3.3	ETAPA 3 – HOMOGENEIDADE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CANDIDATO A RM	65
3.3.1	Homogeneidade por EDXRF	65
3.3.2	Caracterização química por EDXRF	66
3.3.3	Determinação de fósforo por FAAS.....	67
3.3.4	Análise dos resultados	67
3.4	ETAPA 4 – COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1	ETAPA 1 – PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CANDIDATO A MR	69
4.1.1	Determinação da umidade residual	69
4.1.2	Granulometria	69
4.1.3	Estanqueidade.....	71
4.2	ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÃO E HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA	73
4.2.1	Sistemas de detecção.....	73
4.2.1.1	²²⁶ Ra.....	73
4.2.1.2	²²⁸ Ra.....	75
4.2.2	Comparação entre tempos de medição	77
4.2.3	Homogeneidade inter-frascos	78
4.2.3.1	²²⁶ Ra.....	79
4.2.3.2	²²⁸ Ra.....	82

4.2.4	Caracterização radiométrica	85
4.2.4.1	Qualidade do procedimento analítico - EGAR.....	85
4.2.4.2	Qualidade do procedimento analítico – ICP-MS.....	86
4.2.4.3	Ra-226, Ra-228, Th-228 e U-238 por EGAR.....	87
4.2.4.4	Urânio natural por ICP-MS	93
4.3	ETAPA 3 – CARACTERIZAÇÃO E HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA	94
4.3.1	Estudo de homogeneidade inter-frascos	94
4.3.2	Caracterização química	96
4.3.2.1	Qualidade do procedimento analítico	96
4.3.2.2	Elementos químicos.....	99
4.4	ETAPA 4 – COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS	100
4.4.1	Valor “certificado”	100
4.4.2	Valores “recomendados”	101
4.4.3	Valor de “referência”	101
4.4.4	Certificado de análise	102
5	CONCLUSÕES.....	104
	REFERÊNCIAS.....	106
ANEXO A	Fotopicos da série de decaimento do ^{238}U.....	118
ANEXO B	Fotopicos da série de decaimento do ^{235}U.....	119
ANEXO C	Fotopicos da série de decaimento do ^{232}Th.....	120
ANEXO D	Interferentes espectrais.....	121

1 INTRODUÇÃO

Regiões com elevada radioatividade natural são decorrentes da ocorrência de rochas contendo urânio, tório e ^{40}K (UNSCEAR, 2000; MOURA et al, 2011; BHARTI, et al., 2015). Dentre as regiões anômalas brasileiras, tem-se o litoral Norte do Estado de Pernambuco com a presença de rochas sedimentares contendo fósforo e urânio reconhecidos desde 1957 (WHITE, 1958). Os aspectos geológicos dessa ocorrência encontram-se bastante detalhados nos trabalhos realizados por Souza (1999) e Souza (2006), em que é verificada a ocorrência de fosforito uranífero com valores próximos a 200 mg kg^{-1} de U_3O_8 (SOUZA, 2006).

Por outro lado, com a tendência acentuada da utilização da Energia Nuclear para a produção de energia elétrica, acidentes como o de Fukushima, Japão, enfatizam a necessidade de laboratórios capacitados para a realização das análises radiométricas. Desse modo, técnicas analíticas nucleares são de vital importância para a avaliação dos radionuclídeos no ambiente, possibilitando, também, controle, manejo e tratamento adequado dos rejeitos gerados por atividades pacíficas da Energia Nuclear. Para isso, os laboratórios são comumente solicitados a gerar e fornecer evidências que demonstrem a qualidade de suas análises, tornando-se essencial o uso de materiais de referência certificados nas análises radiométricas (IAEA, 2003a).

Ainda é escassa a oferta de materiais de referência (MRs) nacionais para análises químicas e radiométricas. Para a determinação de radionuclídeos, estão disponíveis principalmente os materiais de referência produzidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Por meio de algumas parcerias, a IAEA já desenvolveu materiais de referência nacionais, como é o caso do IAEA-361 *Soy bean*, em que a busca de novas matrizes é uma característica importante para a área de produção de materiais de referência (FERNANDES et al., 2012). Hoje, a base de dados COMAR possui mais de 10.000 materiais de referência registrados, cerca de 220 produtores, distribuídos em aproximadamente 25 países e divididos nos mais diversos campos de aplicação, porém, apenas dois materiais de referência certificados para radionuclídeos encontram-se a disposição para compra, o IAEA-314 ^{226}Ra , *Th and U in Stream Sedimente* o IAEA-414 *Radionuclides in Mixed Fish from Irish Sea and the North Sea* (COMAR, 2019).

Dada à morosidade e o elevado custo das etapas de certificação, há escassez de MRs para a caracterização de radionuclídeos em matrizes geológicas no Brasil. A disponibilidade de um material com radionuclídeos das séries radioativas é importante para os estudos de regiões

anômalas, assim como, para a garantia da qualidade do procedimento analítico de análises rotineiras. Nesse aspecto, a Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR) é uma das técnicas analíticas nucleares mais importantes para a caracterização e quantificação de radionuclídeos em amostras ambientais.

Com uma infraestrutura diferenciada na região e capacitada a desenvolver estudos analíticos na área nuclear e de metrologia química, o Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE/CNEN) participa com êxito do Programa Nacional de Intercomparação (PNI), promovido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) a partir da distribuição de matrizes ambientais artificialmente contaminadas, em níveis ambientais, com um ou mais radionuclídeos importantes para a proteção radiológica tais como produtos de fissão, de ativação e os isótopos das séries naturais do Urânio e Tório (SILVA FILHO et al., 2012).

Levando-se em consideração a necessidade de matriz qualificada para a produção de material de referência e a infraestrutura disponível no SEAMB/CRCN-NE/CNEN, o presente trabalho teve como objetivo principal a preparação e a realização de ensaios de performance de um candidato a MR de solo naturalmente enriquecido com radionuclídeos, proveniente de uma área de afloramento de fosforito uranífero localizada no Bairro Fosfato, Município de Abreu e Lima, Pernambuco. Os objetivos específicos foram:

- 1) preparação do candidato a MR a partir da secagem, moagem e homogeneização, prosseguindo-se com ensaios de umidade e granulometria e, após envasamento (massa = 25 g) em placas de Petri de poliestireno e selagem, teste de estanqueidade para verificar o escape de Rn-222;
- 2) avaliação de homogeneidade da distribuição de radionuclídeos e de performance dos sistemas de Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR, comparação entre tempos de medição e caracterização radiométrica a partir de EGAR e de Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS para a quantificação de urânio natural;
- 3) teste de homogeneidade da distribuição de elementos químicos por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF e caracterização química com a determinação de fósforo por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS,
- 4) compilação dos resultados com o valor certificado de urânio natural, valores recomendados (radionuclídeos) e de referência (elementos químicos).

2 REVISÃO DE LITERATURA

O Brasil tem a sexta maior reserva de urânio do planeta e os principais depósitos conhecidos estão em Poços de Caldas, Patos de Minas e Araxá (MG), Lagoa Real, Caetité (BA), Santa Quitéria (CE) e São José de Espinharas (PB), enquanto grandes depósitos são estimados em Rio Cristalino e Monte Alegre (Pará) e Pitinga (Amazonas) (WALENCIK-LATA et al., 2016). Algumas regiões apresentam elevada radioatividade natural como Boquira (BA), Buena (RJ), Catalão (GO), Figueira (PR), Iporá (GO), Rio Cristalino (GO) e Guarapará (ES), além de outras de menor importância econômica, que correspondem às principais ocorrências de minério contendo urânio e tório (NORDSTROM et al., 1992; DIAS DA CUNHA, 1997; HAZIN et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2010; LOBATO et al., 2015; VERÍSSIMO et al., 2016).

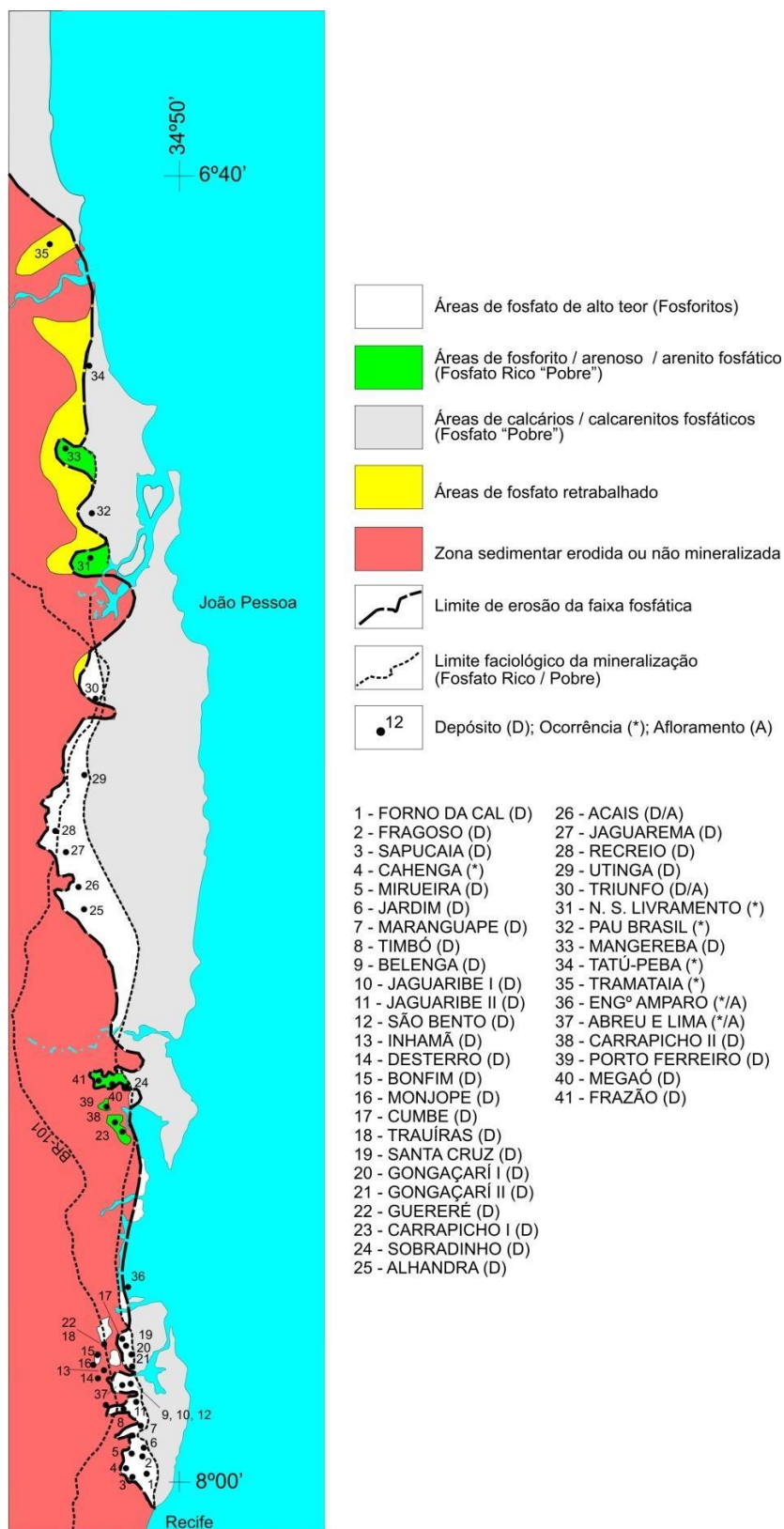
Embora a radiatividade natural em algumas destas regiões apresente valores mais elevados quando comparadas com outras cidades do Brasil, as exposições locais à radiação não são representativas da exposição média de toda a população que habita esses locais. Os níveis de radioatividade mais elevados, geralmente, restringem-se às áreas próximas às anomalias geológicas (COSTA JÚNIOR et al., 2013).

2.1 REGIÃO ANÔMALA NO LITORAL DO NORDESTE

No Nordeste do Brasil, encontra-se uma região anômala não contínua próxima ao litoral que se estende do Estado de Pernambuco à Paraíba. A região do fosforito uranífero possui cerca de 150 km de extensão e 4 km de largura (Figura 1). O fosforito encontrado na Bacia Sedimentar da Paraíba corresponde a um conjunto de depósitos com características gerais similares, que embora apresentem certa independência entre si, são recorrências do mesmo horizonte. A espessura dos jazimentos pode variar desde alguns centímetros até um máximo de 4,7 m, porém apresenta em média valores em torno de 1,3 m (SOUZA, 2006).

Este depósito sedimentar foi observado pela primeira vez em 1949, na busca de camadas calcárias pesquisadas para análise de água mineral. Em 1952, um grupo do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) iniciou um projeto com o objetivo de estudar a área, a fim de obter mais informações sobre a extensão do depósito de fosfato e seu conteúdo de urânio (ALMEIDA, 1974).

Figura 1 – Ocorrência de fosforito na Bacia Sedimentar da Paraíba.



Fonte: Souza (2006).

O fosforito da bacia sedimentar ao longo da costa do Estado de Pernambuco e Estado da Paraíba originou-se de restos fósseis orgânicos acumulados na zona basal, com um longo período de sedimentação marinha. A espessura e a composição litológica destas camadas basais dependem diretamente do seu conteúdo calcário e argilito (ALMEIDA, 1978).

Em Pernambuco, Brasil, existem outra região anômala com radiação natural elevada, a Folha Venturosa na Cidade de Pedra. Nessas regiões, os habitantes estão expostos a níveis de radioatividade natural muito superiores aos valores de fundo registrados na literatura, principalmente devido à presença de urânio e seus produtos de decaimento (COSTA JUNIOR et al., 2013), entretanto, essa ocorrência não são em rochas sedimentares como na Bacia Sedimentar da Paraíba, mas sim em rochas ígneas.

Segundo Saad (1974), as rochas fosfáticas de origem sedimentar contêm pequenas quantidades de urânio, e seu conteúdo é geralmente dependente da concentração de fosfato na rocha. Assim, caracterizando as zonas mineralizadas com fósforo, identificam-se automaticamente as zonas de ocorrência de urânio.

2.2 FOSFORITO URANÍFERO

Estudos realizados por Amaral (1994), em jazidas de fosforito do Nordeste, mostraram concentrações médias de urânio entre 150 mg kg⁻¹ e 300 mg kg⁻¹. Para comparação, alguns minérios comerciais canadenses apresentam até 15% ou 150.000 mg kg⁻¹ de urânio. No entanto, mesmo minérios de baixa concentração estão sendo extraídos em países com disponibilidade menor de minérios ricos em urânio. Por exemplo, as minas em Jadugudana (Índia), possuem minérios com teores de 600 mg kg⁻¹, enquanto, em Andhra Pradesh, Índia, há minérios com teores de 3.000 mg kg⁻¹ (RAGHEB, 2010). Aksoy (2002) estudou os depósitos de fosforito do noroeste da Arábia Saudita, cujos valores foram 130 mg kg⁻¹ e 30 mg kg⁻¹ para U e Th, respectivamente. A Tabela 1 apresenta os valores de concentração de urânio em rochas contendo minério de fósforo e sua comparação com fosforito do Nordeste. A região apresenta fosforitos marinhos com elevados teores de fosfato, que foram explorados até meados da década de 50 (SOUZA, 1999).

Tabela 1- Concentração de urânio nas rochas fosfáticas mundialmente estudadas e sua comparação com o fosforito do Nordeste.

Procedência	Concentração de urânio (mg kg⁻¹)
EUA(Flórida)	100-150
EUA (Carolina)	80-120
Marrocos	100-160
Tunísia	30-50
Argélia	100-120
Israel	80-140
Jordânia	80-110
Togo	100-110
Senegal	100-120
Curaçao	20
Kola (Rússia)*	20
Brasil (Nordeste)	150-300

*Fosfato vulcânico

Fonte: Adaptado de Cioroianu (1998).

Souza (2006) caracterizou por sondagens e levantamento radiométrico perfis amostrados da região fosfática de Pernambuco, encontrando valores de radioatividade ambiental duas ordens de grandeza acima dos valores da radiação de fundo (1.000 contagens por segundo).

2.3 NORM E SOLOS ENRIQUECIDOS EM RADIONUCLÍDEOS NATURAIS

As exposições a fontes naturais, na maioria dos casos, não são objeto de preocupação regulatória. No entanto, há situações em que a exposição a fontes naturais pode cogitar a aplicação de mecanismos de controle e monitoração como no caso de condições naturais propícias para o acúmulo de concentrações elevadas de radônio no ar. Outra situação é a mineração ou processamento de material, cujas concentrações de atividade de radionuclídeos de origem natural no próprio meio, ou em qualquer material proveniente do processo, são significativamente elevados - tais materiais são denominados Materiais Radioativos

Naturalmente Ocorrentes – NORM (EL AFIFI; AWWAD, 2005). Solos NORM são poucos estudados, embora possuam elevada radioatividade decorrente do NORM que o originou.

Estudos realizados por Liu et al. (2015), em amostras de solo de área de alta radiação em Shenzhen, China, apresentaram concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{232}Th no solos significativamente maior do que os valores mundiais, variando de aproximadamente 72 a 358 Bq kg⁻¹ (média de 204 Bq kg⁻¹) e 118 a 432 Bq kg⁻¹ (média de 265 Bq kg⁻¹), respectivamente. Por outro lado, a UNSCEAR (2000) relata concentrações medianas de atividade no solo de 35 Bq kg⁻¹ (2,8 mg kg⁻¹) para ^{238}U e de 30 Bq kg⁻¹ (6 mg kg⁻¹) para ^{232}Th , respectivamente.

O comportamento dos radionuclídeos no solo é regulado por diversos mecanismos físico-químicos, que influenciam as interações de sorção, a migração das partículas do solo e a solução do solo (RACHKOVA et al., 2010). Quantidades traços de ^{232}Th e ^{238}U são encontrados em quase todos os solos, mesmo com as típicas baixas solubilidades, esses radionuclídeos nos solos formam íons complexos que são mais solúveis. ^{232}Th pode ser lixiviado da rocha-mãe nas circunstâncias apropriadas da acidez e potencial de oxidação. Em seguida, pode ser transportado em solução para outros locais. Mesmo ^{232}Th não sendo tão solúvel quanto ^{238}U , há alguma semelhança em seu comportamento geoquímico, resultando que solos com teores reforçados de ^{238}U são muitas vezes reforçados em ^{232}Th (RAMACHANDRAN, 2010).

O urânio natural é encontrado principalmente na forma de óxidos, sendo um dos mais importantes a uraninita (UO₂). O urânio possui três isótopos, ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , com abundâncias isotópicas de 99,2740%, 0,7204% e 0,0056% respectivamente. Os isótopos ^{238}U e ^{235}U são nuclídeos-pais de duas séries de decaimento radioativo (EISENBUD; GESELL, 1997) como mostram as Tabelas 2 e 3.

O teor médio de urânio na crosta terrestre é aproximadamente 2,8 mg kg⁻¹, podendo sua fração de massa variar de 0,5 a 5 mg kg⁻¹ (EISENBUD; GESELL, 1997). A atividade média de ^{238}U em solo corresponde a 25 Bq kg⁻¹ (DIMOVA et al., 2003). Ambas as séries, são finalizadas com isótopos estáveis de Pb. Uma série radioativa encontra-se em equilíbrio secular quando todo radionuclídeo-filho decai na mesma razão que é produzido a partir do isótopo pai, de modo que as proporções relativas entre pais e filhos permanecem constantes (PANTUZZO, 1996).

Tabela 2 – Lista dos componentes da série radiativa natural do ^{235}U , com o modo de decaimento e meia-vida.

Isótopo	Meia-vida	Desintegração
^{235}U	$7,1 \times 10^8$ a	α
^{231}Th	25,6 h	β
^{231}Pa	$3,43 \times 10^4$ a	α
^{227}Ac	21,6 a	α β
^{227}Th	18,17 d	α
^{223}Fr	22 min	α β
^{223}Ra	11,68 d	α
^{219}At	0,9 min	α β
^{214}Em	3,92 s	α
^{215}Bi	8 min	α , β
^{215}Po	$1,83 \times 10^{-3}$ s	α , β
^{211}Pb	36,1 min	β
^{215}At	10^{-4} s	α
^{211}Bi	2,15 min	α , β
^{211}Po	0,52 s	α
^{207}Tl	4,79 min	β
^{207}Pb		estável

Fonte:IAEA-TECDOC-1363(2003).

Assim, os descendentes com energias gama mais apropriadas podem ser empregados para a determinação da atividade do nuclídeo-pai (AQUINO, 2010). Entretanto, essa condição só ocorre se o sistema permanecer fechado, ou seja, não tenha havido perdas a partir de trocas químicas e físicas para o meio externo, durante um longo período. O tempo necessário para que um sistema fechado atinja 98,5% do equilíbrio é cerca de seis vezes a meia-vida do membro que possui a menor constante de decaimento da série. Para a averiguação da condição de equilíbrio radioativo secular, é necessário comparar as atividades de diferentes membros pertencentes a uma mesma série de decaimento e conferir a igualdade destes resultados (POGGI, 2016).

Tabela 3 - Lista dos componentes da série radiativa natural do ^{238}U , com o modo de decaimento e meia-vida.

Radionuclídeo	Meia-vida	Desintegração
^{238}U	$4,5 \times 10^9$ a	α
^{234}Th	24,1 d	β
^{234}Pa	1,18 min	β
	6,7 h	
^{234}U	$2,5 \times 10^5$ a	α
^{230}Th	8×10^4	α
^{226}Ra	1620 a	α
^{222}Rn	3,82 d	α
^{218}Po	3,05 min	α
^{214}Pb	26,8 min	β
^{218}At	1,5-2 s	α
^{214}Bi	19,7 min	$\alpha \beta$
^{214}Po	$1,64 \times 10^{-4}$ s	α
^{210}Ti	1,32 min	β
^{210}Pb	19,4 a	β
^{210}Bi	5 d	β
^{210}Po	138,3 d	α
^{206}Tl	4,2 min	β
^{206}Pb		estável

Fonte: IAEA (2003).

Segundo a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 2003b) na série de decaimento radioativo do ^{238}U , em um sistema fechado, todos os radionuclídeos filhos estão em equilíbrio radioativo com o radionuclídeo pai (^{238}U). Porém, pode ocorrer desequilíbrio devido à remoção completa ou parcial de um ou mais produtos da cadeia radioativa, como é o caso do ^{222}Rn , que, por ser um gás nobre, pode escapar do solo e rochas para a atmosfera. Tal fato cria a possibilidade de erros nos cálculos das concentrações da atividade de ^{238}U por Espectrometria Gama, caso o equilíbrio secular não tenha sido alcançado até o momento da análise. Outro fator complicador nos estudos envolvendo radionuclídeos da série do Urânio está relacionado ao fato dos radionuclídeos-filhos da série do ^{238}U possuírem características físico-químicas diferenciadas (BOURDON et al., 2003), por isso, podem ser acumulados em diversos órgãos de vegetais, como folhas e frutos. Do ponto de vista biológico, ^{226}Ra é um dos radionuclídeos mais importantes da série do ^{238}U . Isto se deve a sua longa meia-vida (1.622 anos), a sua

emissão alfa, cujo radionuclídeo decai para ^{222}Rn , e a sua similaridade química com Ca. Esse radionuclídeo está presente em rochas e solos em quantidade variável (EISENBUD; GESELL, 1997), porém, segundo UNSCEAR (2015), a concentração de atividade média de ^{226}Ra estimada no solo é 30 Bq kg^{-1} .

Na série radioativa do ^{238}U , o período de trinta dias garante que ^{226}Ra , ^{222}Rn e seus filhos de meias-vidas curtas, em especial ^{214}Pb e ^{214}Bi , estejam em equilíbrio, ou seja, possuam a mesma atividade. Essa situação de equilíbrio permite que a atividade específica do ^{226}Ra , radionuclídeo de importância radiológica por ser pai do ^{222}Rn e ter meia-vida longa, seja avaliada, por exemplo, por meio da energia gama do ^{214}Bi , filho de meia-vida curta em equilíbrio (BERETKA; MATHEW, 1985). Tanto as linhas dos fotopicos de ^{214}Pb como as de ^{214}Bi podem ser teoricamente utilizadas para a medição de ^{226}Ra (MALANCA et al., 1993; MALCZEWSKI et al., 2004; POGGI et al., 2015).

O tório apresenta seis isótopos radioativos naturais (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th e ^{234}Th), resultado de decaimento das séries do ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th . ^{232}Th é um radionuclídeo precursor da série natural de decaimento (série do ^{232}Th), que origina ^{208}Pb , isótopo estável, após 7 transformações do tipo alfa e 5 do tipo beta (Tabela 4) (BOURDON et al., 2003). O tório-232 pode ser encontrado em concentrações que variam de 8 mg kg^{-1} a 33 mg kg^{-1} em rochas ígneas (IAEA, 2003b). Estando presente em diversos tipos de rochas e solos, sua concentração média de atividade no solo é 40 Bq kg^{-1} (PAPP et al., 1997).

As linhas gama de ^{228}Ac podem ser empregadas para a quantificação de ^{228}Ra (POGGI et al., 2015; PAIVA et al., 2015). Ainda, pode-se empregar as linhas gama de ^{212}Bi e ^{212}Pb para a quantificação de ^{228}Th (PAIVA et al., 2015), permitindo averiguar a condição de equilíbrio secular entre ^{228}Ra e ^{228}Th da Série Radioativa do ^{232}Th .

2.4 QUALIDADE DO PROCEDIMENTO NAS ANÁLISES RADIOMÉTRICAS

A determinação precisa, confiável e comparável de radionuclídeos em amostras ambientais é necessária para cumprir as normas de proteção contra as radiações, uma vez que a atividade dos radionuclídeos no solo e na água é um fator crítico na avaliação da qualidade ambiental e do potencial impacto de possíveis radionuclídeos (SHAKHASHIRO et al., 2016).

Tabela 4 – Lista dos componentes da série radioativa natural do ^{232}Th , com a meia vida e modo de decaimento.

Radionuclídeo	Meia-vida	Desintegração
^{232}Th	$1,39 \times 10^{10}$ a	α
^{228}Ra	6,7 a	β
^{228}Ac	6,13 h	β
^{228}Th	1,91 a	α
^{224}Ra	3,64 d	α
^{220}Rn	51,5 s	α
^{216}Po	0,16 s	α, β
^{212}Pb	10,6 h	β
^{216}At	3×10^{-4} s	α
^{212}Bi	60,5 min	α, β
^{212}Po	3×10^{-7} s	α
^{208}Tl	3,1 min	β
^{208}Pb	-	estável

Fonte: IAEA (2003).

A qualidade dos resultados associados aos processos analíticos precisa ser assegurada e demonstrada, para que sejam aceitos como parte do processo de tomada de decisão. Isto só pode ser conseguido por meio da normalização, harmonização e garantia da qualidade das medições. Caso contrário, medições não confiáveis podem levar a decisões inapropriadas, perda de recursos e, em certos casos, a consequências prejudiciais (SHAKHASHIRO et al., 2016).

O uso de materiais de referência certificados fornece uma ferramenta poderosa para a monitoração contínua da qualidade do procedimento analítico para garantir a rastreabilidade das medições, proporcionando a comparabilidade dos resultados (LLAURADÓ et al., 2001).

Os Laboratórios de Meio Ambiente da IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica) produzem materiais de referência para a medição de radionuclídeos que são utilizados para fins de garantia de qualidade e controle de qualidade, bem como para o desenvolvimento de métodos, validação de procedimentos analíticos e treinamento, que são distribuídos a cerca de 700 laboratórios de todo o mundo (IAEA, 2003a).

Uma característica importante dos materiais de referência produzidos pela IAEA é o fato deles serem focados na medição de radionuclídeos no ambiente marinho, que incluem sedimentos marinhos, água do mar, mexilhões e peixes (IAEA, 2003a). Embora a base de dados COMAR possua uma vasta lista de materiais de referência registrados, apenas dois materiais

de referência certificados para radionuclídeos encontram-se a disposição para compra, o IAEA-314 e o IAEA-414 (COMAR, 2019).

O IAEA-314 pode ser utilizado como material de referência para a medição de ^{226}Ra , Th e U em amostras de sedimentos. Pode também ser utilizado como material de controle da qualidade do procedimento analítico para a avaliação de um laboratório, para a validação de métodos analíticos e para a garantia da qualidade em um laboratório. Os valores indicados na Tabela 5 foram estabelecidos com base em resultados estatisticamente válidos apresentados por laboratórios que participaram em um exercício de intercomparação internacional organizado em 1988 (STRACHNOV et al., 1991b).

Tabela 5 - Valores de referência para o material certificado IAEA-314.

Analito	Valor Recomendado (Bq kg ⁻¹)	95% Intervalo de Confiança (Bq kg ⁻¹)	N*
^{226}Ra	732	678 - 787	26
Th	72,4	68,3–76,4	25
U	701,2	653,1–749,4	36

*Número de laboratórios utilizados para calcular os valores recomendados e os intervalos de confiança

Fonte: Strachnov et al. (1991b).

A amostra de sedimento usada na elaboração do material IAEA-314 foi coletada na região de Kalan, no oeste de Kalimantan, na Indonésia. O material foi seco ao ar e depois triturado para passar através de uma peneira de 0,18 mm antes de ser homogeneizado. Em seguida, foi distribuído em garrafas de plástico em unidades de 50 g sem qualquer processamento adicional. Subsequentemente, as amostras foram irradiadas para uma dose de 25 kGy, utilizando uma fonte de ^{60}Co para assegurar a estabilidade a longo prazo do material por inibição da ação microbiana (STRACHNOV et al., 1991b).

O MR IAEA-312 também pode ser utilizado como material de referência para a medição de ^{226}Ra , Th e U em amostras de solos. Os valores indicados na Tabela 6 foram estabelecidos com base em resultados estatisticamente válidos apresentados por laboratórios que participaram num exercício de intercomparação internacional organizado em 1990 (STRACHNOV et al., 1991a).

Tabela 6- Valores de referência obtidos para o material certificado IAEA-312.

Analito	Valor Recomendado (Bq kg ⁻¹)	95% Intervalo de Confiança (Bq kg ⁻¹)	N*
²²⁶ Ra	269	250 – 287	26
Th	371	330 - 413	32
U	204	194 - 215	29

*Número de laboratórios utilizados para calcular os valores recomendados e os intervalos de confiança
Fonte: Strachnov et al. (1991a).

2.5 CANDIDATOS A MATERIAL DE REFERÊNCIA

Nas análises de rotina, a garantia da qualidade dos procedimentos analíticos deve ser criteriosa, controlando e prevendo possíveis falhas durante a análise para aumentar a confiabilidade dos resultados. Isto ocorre principalmente quando os resultados obtidos de uma amostra de matriz específica são comparados com valores de referência de um material conhecido semelhante ao tipo de amostra de interesse.

Segundo Emons et al. (2006), Material de Referência deve ser entendido como um material, suficientemente homogêneo e estável com respeito a uma ou mais propriedades especificadas, que foi criado para estar apto para a sua utilização prevista, em um processo de medição. No qual o termo “Material de Referência” é um termo genérico, no qual o termo é usado tanto para todo o universo de Materiais de Referência (incluindo material de referência certificado), bem como para o subgrupo que compreende apenas os materiais de referência não certificados.

As propriedades do material de referência podem ser quantitativas ou qualitativas e seus usos podem incluir a calibração de um sistema de medição, avaliação de um procedimento de medição, atribuindo valores para outros materiais e controle de qualidade do método analítico. Porém um material de referência apenas pode ser utilizado para uma única finalidade de uma determinada medida, por exemplo, não pode ser usado, ao mesmo tempo, como calibrador e como material de controle de qualidade para a mesma metodologia analítica. Por outro lado, um único material de referência pode ser usado para avaliar a confiabilidade de um processo de medição, durante o seu desenvolvimento e validação. Depois disso, o mesmo material pode ser utilizado para o controle de medições subsequentes.

O material de referência certificado é um material de referência caracterizado por um procedimento metrologicamente válido para uma ou mais propriedades específicas,

acompanhando um certificado que fornece o valor da propriedade especificada, sua incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica (ABNT, 2012).

Com respeito ao grande número de Materiais de Referência atualmente encontrados e à importância para a prática laboratorial, existe, ainda, uma lacuna na disponibilidade atual de materiais de referência para matrizes diversas, especialmente para radionuclídeos. Essa lacuna é ainda mais crítica quando se trata de materiais de referência desenvolvidos no Brasil e compatíveis com as necessidades das rotinas analíticas realizadas no país.

A atividade de produção de um material de referência requer o estabelecimento e conhecimento de diversos parâmetros relacionados às medições, o que torna uma tarefa complexa para os laboratórios de pesquisa. Garantias diversas são exigidas de um Material de Referência como a homogeneidade, estabilidade, o tamanho das partículas, a composição química e as incertezas analíticas de medição, entre outras características físico-químicas (SILVA NETO, 2012). De acordo com a IAEA (IAEA, 2003a), a escolha do tipo de matriz para a elaboração de um material de referência é baseada na disponibilidade da matriz, na forma química e nível metrológico e na presença de outras substâncias e elementos químicos interferentes, assim como a homogeneidade e demonstração de rastreabilidade, como é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7- Pontos a serem considerados na elaboração de um material de referência certificado (MRC).

Pontos	Considerações
	Continua
Disponibilidade dos MRCs	Existe MRC apropriado disponível no que diz respeito à: • Matriz (composição química, propriedades físicas e estabilidade); • Forma química e nível metrológico adequado; • Presença de outras substâncias e elementos químicos. Este MRC pode ser comparado com a amostra?

Tabela 7 - Pontos a serem considerados na elaboração de um material de referência certificado (MRC).

Pontos	Considerações	Conclusão
Atribuição de valores e propriedades	• Como foram determinados os valores de propriedades de MRC específico (caracterização)? • Existe alguma informação quantitativa da distribuição e de elementos no material? Homogeneidade do material? • São os valores de propriedades atributos rastreáveis para alguma referência estabelecida, por exemplo, o SI? • A rastreabilidade foi demonstrada? Este MRC pode ser usado para calibração?	
Incerteza dos valores de propriedades atribuídas	Há incerteza do valor de propriedade atribuído? O que isso representa: • Incerteza analítica como um intervalo dos valores de propriedades atribuídas (de acordo com a definição da incerteza); • Parâmetros estatísticos, por exemplo, intervalo de confiança da média dos valores médios obtidos pelos laboratórios; • As informações fornecidas permitem o cálculo de uma incerteza adequada? O MRC é comutável?	

Fonte: Modificado de IAEA (2003).

Neste trabalho, as principais etapas envolvidas na avaliação de candidatos a material de referência de matriz geológica para sua utilização em laboratórios de análises radioquímicas são resumidas nas seções a seguir.

2.5.1 Umidade

É o estado determinado pela quantidade de vapor de água residual contido em um corpo (PANITZ, 2003), sendo considerado parâmetro de extrema importância, já que influencia todos os demais componentes do material de referência. A correção em massa seca é fundamental para a expressão dos resultados analíticos e deve ser realizada em todo ensaio a partir da determinação de umidade com alta precisão e acurácia (CAMPBELL-PLATT, 2015). Diversos métodos podem ser utilizados como secagem em estufa, a frio e a vácuo. Após os procedimentos, a umidade pode ser obtida por meio da estabilização de pesagens sucessivas em

balança analítica. A massa da porção teste utilizada para os ensaios também deve ser testada para garantir resultados adequados sem desperdiçar grande quantidade do material de referência e suficientemente grande para que os valores obtidos estejam acima do limite de detecção para a técnica escolhida (CARDOSO et al., 2010).

O peso seco do material de referência certificado IAEA-314 foi determinado no momento da análise, utilizando subamostras separadas de, pelo menos, 500 mg secas até peso constante num forno de secagem ajustado para 105 °C, em que as pesagens subsequentes diferiram em menos de 5 mg (STRACHNOV et al., 1991b). O material de referência certificado IAEA-314, por sua vez, teve sua umidade de aproximadamente 3%, determinada por secagem de várias alíquotas num forno à 80 °C até peso constante, realizado durante 2 dias (PHAM et al., 2004).

2.5.2 Granulometria

Diferentes tamanhos de partículas em um material de referência podem interferir na homogeneidade dos analitos devido ao fracionamento e as diversas composições químicas de cada fração. Obviamente, essa característica é menos crítica para materiais de origem biológica em comparação com os materiais de matriz geológica. Esses últimos geralmente são formados por partículas e agregados com frações de distintas composições químicas (KRAMER et al., 2003). Uma maneira simplificada para avaliar o tamanho das partículas da amostra é a passagem sucessiva em peneiras com tamanhos de malha conhecidos e padronizados, embora análises mais acuradas possam ser realizadas por meio de técnicas mais específicas tais como a granulometria a laser e a espectrometria UV-visível (BAYLE et al., 2005).

2.5.3 Homogeneidade

A homogeneidade da amostra é um dos fatores essenciais para a garantia da manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado e, portanto, o número de recipientes, retirados do lote preparado, selecionados para esta avaliação deve ser representativo com relação ao quantitativo final. Esse ensaio visa avaliar se porções analíticas retiradas de recipientes selecionados aleatoriamente do lote preparado teriam as mesmas características físicas e químicas (CARDOSO et al., 2010). Um material é considerado homogêneo se subamostras de um lote desse material estão em concordância com os valores e as incertezas

pré-estabelecidas para alguns parâmetros. Para a avaliação da homogeneidade é importante que sejam avaliados atributos em 2 % a 5 % do total de unidades do lote produzido durante a estocagem. A variação entre as unidades analisadas deve ser incluída na incerteza analítica expressa no certificado. O teste estatístico preconizado para avaliação da homogeneidade é a análise de variâncias (ANOVA), embora atualmente já tenham sido observados ensaios utilizando análise multivariada - MANOVA (SANTOS et al. 2015).

Com a ANOVA, verifica-se se há diferença significativa estatística entre os efeitos de tratamentos realizados em cada grupo de amostras (STEPHENS, 1998). Um tratamento é uma condição imposta ou objeto que se deseja medir ou avaliar em um experimento. Normalmente, em um experimento, é utilizado mais de um tratamento. Em um experimento, cada observação Y_{ij} pode ser decomposta conforme o modelo a apresentado na Equação 1:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

em que, Y_{ij} é a observação do i -ésimo tratamento na j -ésima unidade experimental ou parcela; μ é a média populacional; τ_i é o efeito do i -ésimo tratamento (representa a diferença entre a média total e a média de cada grupo); ε_{ij} é o erro associado ao i -ésimo tratamento na j -ésima unidade experimental ou parcela, que deve ser normalmente distribuído [$\varepsilon_{ij} \sim N(0,1)$].

Strachnovet al. (1991b), durante o estudo de certificação do material de referência certificado IAEA-314, realizou o estudo da homogeneidade do material engarrafado a partir da determinação de urânio utilizando fluorimetria a laser em duas subamostras de 500 mg, retiradas de um número de garrafas escolhidas aleatoriamente de todo o material. A variabilidade entre e dentro da garrafa foi avaliada (com base no teste F, em nível de confiança de 95%) e indicou que a contribuição devida à heterogeneidade do material era pequena e, portanto, o material poderia ser considerado homogêneo para uma amostra de tamanho igual ou superior a 500 mg).

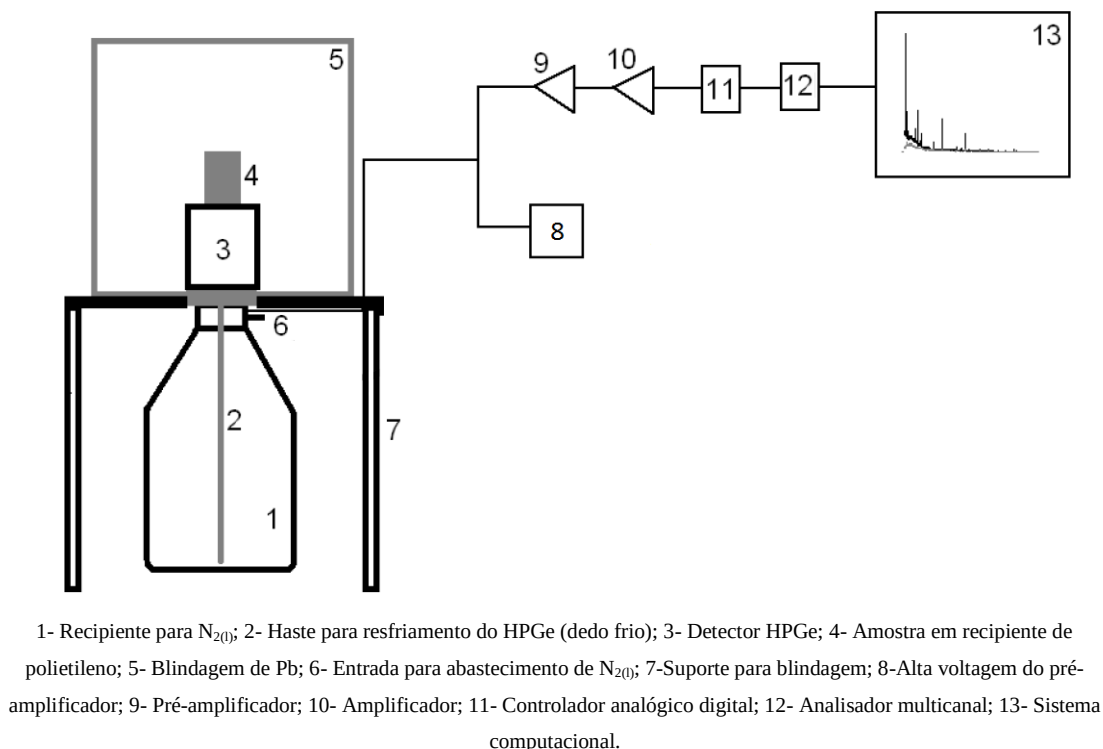
Pham et al. (2004) verificaram a homogeneidade do material de referência certificado IAEA-414 a partir da medição por espectrometria gama em alíquotas de 30 a 100 g, e por espectrometria alfa em alíquotas de 0,1 a 20 g. Os resultados foram avaliados por análise de variância, que não mostraram diferenças significativas com relação às médias dos frascos analisados para todos os radionuclídeos testados. Assim, o material foi considerado suficientemente homogêneo para os radionuclídeos testados na totalidade de pesos utilizados.

2.6 ESPECTROMETRIA GAMA DE ALTA RESOLUÇÃO – EGAR

Uma das principais vantagens dessa técnica é não ser um método destrutivo, embora seja menos sensível que outros métodos tradicionais que envolvem a preparação química com ácidos e a utilização de traçadores (RÓDENAS et al., 2003). As atividades de um número grande de radionuclídeos podem ser determinadas simultaneamente (MACIEL, 2017). Neste tipo de técnica, é importante a geometria da amostra durante a detecção da radiação, pois quanto maior a superfície de exposição entre a amostra e o detector, maior a eficiência de detecção (MARISCO, 2005). Outros parâmetros como homogeneidade e a quantidade de massa da amostra influenciam na eficiência de detecção, assim como em outras técnicas analíticas (IAEA, 2003a). Uma amostra pouco homogênea pode causar distorções nos resultados dos cálculos de atividade, enquanto uma massa muito pequena de amostra pode não ser suficiente para que o detector identifique os fótons emitidos pelos radionuclídeos.

Os raios gamas emitidos pelos radionuclídeos contidos nas amostras são identificados de acordo com a sua energia por detectores de germânio hiperpuro - HPGe (IAEA, 2003b). A interação da radiação com o detector gera um pulso elétrico e este, por sua vez, é traduzido em fotopicos. A espectrometria gama de amostras naturais apresenta problemas de sensibilidade quando aplicada na análise de radionuclídeo em amostras com concentrações baixas, ou para as quais se dispõe de massa limitada (VASCONCELOS, 2010). Outro problema na Espectrometria Gama seria a análise de baixas energias, geralmente abaixo de 100 keV, pois ocorrem interferências da radiação de fundo, auto-absorção gama e efeitos secundários (AMARAL, 1987). Para evitar estas interferências, deve-se priorizar, sempre que possível, as análises dos fotopicos com energia localizada entre 120 e 1.500 keV, pois são as mais adequadas para análise com Espectrometria Gama (MACIEL, 2017). Um sistema de espectrometria gama com detector de germânio hiperpuro é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução com detector de germânio hiperpuro



Fonte: Adaptado de Santos Júnior (2009).

2.6.1 Detector de HPGe

O detector tem papel fundamental na determinação e quantificação de radionuclídeos por espectrometria gama, pois a interação da radiação com os cristais de germânio hiperpuro resulta na transferência de energia (CID, 2011). Os detectores de germânio hiperpuro são detectores semicondutores com um espectro de ótima resolução associado a eficiência adequada para a detecção de fótons gama (MAZILLI et al., 2000; FARIAS, 2011). Os processos físicos que fazem parte da interação dos fótons com o detector são: efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de pares. Os detectores HPGe são semicondutores de diodo, em que a região intrínseca é sensível à radiação ionizante, em particular aos raios-X e gama. Sob polarização reversa e a baixas temperaturas, um campo elétrico se estende por toda região intrínseca. Quando fótons interagem com o material dentro do detector, partículas carregadas são produzidas e depois removidas pelo campo elétrico produzido pelos eletrodos *p* e *n*. Posteriormente, estas partículas carregadas com energia dos fótons de entrada do detector são convertidas em pulsos de tensão por um amplificador (CANBERRA, 2009). Os detectores de germânio hiperpuro, quando em operação, necessitam de resfriamento a nitrogênio líquido

(-196°C) para garantir uma região de semi-condução, pois em temperaturas elevadas os elétrons de valência do Ge adquirem energia suficiente para atingir a banda de condução (MACIEL, 2017).

2.6.2 Curva de eficiência

A eficiência de uma análise por Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR) está relacionada ao número de interações de radiações ocorridas dentro do volume sensível do detector (CID, 2011), ou seja, quanto maior o número de interações, maior é a eficiência de um pico de energia. Após o sistema ser calibrado em energia e identificado os fotopicos de cada fonte emissora de radiação gama, é possível determinar o número de eventos (N) relacionados com cada emissão gama durante um intervalo de tempo (t). Isto permite construir a curva de eficiência do detector utilizado para a análise das amostras. Segundo Bacchi et al. (2000), podem ser empregados padrões certificados em que as atividades das fontes de raios gama emissoras são bem conhecidas, e posteriormente, são ajustados modelos semi-empíricos para a obtenção das curvas de eficiência, para cada detector a ser utilizado. Contudo, em tal procedimento, há grande geração de resíduos radioativos devido à interação intrínseca da radiação com as matrizes ambientais a serem analisadas.

2.6.3 Vantagens e desvantagens da EGAR

Como ressaltado anteriormente, a espectrometria gama é uma técnica analítica nuclear não destrutiva, que permite medições de um amplo espectro de radionuclídeos simultaneamente, gerando uma grande quantidade de informações em uma única análise e não requer preparação química de amostras ou separação radioquímica de radionuclídeos (SMODIS et al., 2013). Como vantagens do uso de espectrometria gama com detector de germânio hiperpuro é seu tempo de resolução (aproximadamente 10^{-8} s) e sua linearidade de resposta numa ampla faixa de energia (MACIEL, 2017).

Um dos problemas da EGAR está no fato da amostra ser normalmente colocada diretamente sobre a proteção do detector e, à medida que os raios gama são atenuados dentro da amostra, a quantidade de interações é limitada. Isto é particularmente importante para amostras, cujas concentrações de atividade são baixas e, conseqüentemente, o procedimento requer frequentemente uma etapa adicional de pré-concentração (SMODIS et al., 2013). A técnica de EGAR é encarecida devido ao alto custo do equipamento e o uso de padrões

radioativos também é considerado como uma desvantagem, além de sua baixa eficiência, quando comparado com cristais de NaI(Tl) de mesmas dimensões (MACIEL, 2017).

A geometria de análise pode ser problemática devido à complexidade da matriz em questão. A geometria da amostra refere-se ao tamanho e à forma da amostra/fonte radioativa (puntiforme, um disco, uma fonte regular, um recipiente do tipo Marinelli, entre outros) a ser medida por espectrometria gama. Por conseguinte, está intimamente relacionada com a curva de eficiência de detecção da radiação gama por detectores de germânio (POGGI, 2016). A geometria pode influenciar as medições a partir do espalhamento ou absorção das radiações emitidas pelas amostras, assim como pela definição da forma, massa e a distância da amostra a ser posicionada no interior da blindagem do detector (TSOULFANIDIS; LANDSBERGER, 2015). Dependendo da radioatividade a ser medida, determinadas geometrias mostram-se mais adequadas como as do tipo Marinelli (PAIVA et al., 2015), então faz-se necessário o estudo de uma geometria especial para a análise por espectrometria gama.

2.7 EMANAÇÃO DE RADÔNIO

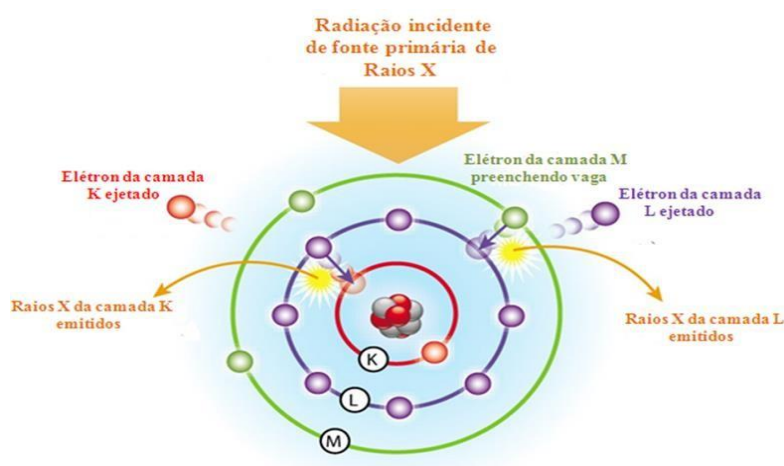
Para a qualidade das análises por Espectrometria Gama, é necessário a verificação da integridade dos recipientes contendo as amostras a partir de ensaios de emanção de radônio, uma vez que o escape do gás não possibilita a garantia de equilíbrio secular. A emanção de Rn-222 pode ser definida como a fuga do gás após o decaimento de átomos de Ra-226 do interior do grão para os espaços porosos no material (FARIAS, 2016). O radônio emanado decai por emissão alfa, podendo ser detectado por um detector de partículas alfa do tipo câmara de ionização. Neste tipo de detector, as partículas alfa geradas pelo decaimento do radônio e dos seus filhos, interagem com o ar no interior da câmara, gerando ionizações e pulsos elétricos que são contabilizados relacionando o número de sinais elétricos e a concentração de atividade de radônio no ambiente. O equipamento disponível no SEAMB/CRCN-NE é o AlphaGUARD, fabricado pela empresa alemã GENITRON. Como características do equipamento, tem-se a praticidade aliada a uma alta capacidade de armazenamento de dados, elevada eficiência de detecção e resposta rápida (FARIAS, 2016).

2.8 EDXRF

A Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF é uma técnica para análise mutielementar, versátil e destinada à caracterização química de amostras, sem a necessidade de uma preparação prévia muito complexa da amostra, ou líquidas, necessitando de preparação química. Nesta técnica, o tratamento de dados é usualmente feito por meio de curvas analíticas para cada analito, em que são relacionadas as intensidades dos raios-X característicos com as correspondentes concentrações dos elementos químicos dos padrões (SCHIMIDT; POPPI, 2002).

A absorção de radiação pelos átomos, gerada por uma fonte externa, produz íons eletronicamente excitados que retornam ao estado fundamental por transição dos elétrons de níveis de energia mais alta. Um íon excitado com vacância na camada K é produzido, após um curto período, o íon volta ao seu estado fundamental por meio de uma série de transições eletrônicas caracterizadas pela emissão de radiação X denominada fluorescência (SKOOG et al., 2002). Cada transição representa a perda de energia por um elétron, que é emitida na forma de um fóton de raios-X (Figura 3). A energia característica dessa radiação permite a identificação do elemento químico de origem (LEDERER et al., 1967).

Figura 3- Excitação de átomo a partir de raios-X.

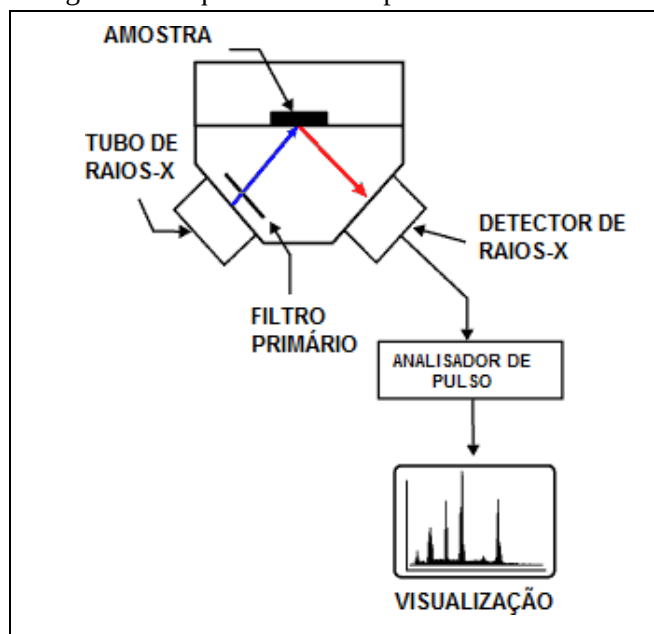


Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2015).

Assim, pode-se, resumidamente, relacionar as etapas da análise por fluorescência de raios-X como a excitação dos átomos dos elementos químicos constituinte da amostra, a dispersão dos raios-X característicos emitidos e detecção e medição desses raios-X (Figura 4).

O detector de Si-Li é o mais utilizado para a quantificação de elementos químicos. Esse tipo de detector tem como vantagens uma alta resolução (150 – 170 eV) e baixo limite de detecção. Como desvantagens, há a necessidade de nitrogênio líquido para que o detector seja mantido resfriado (JANSSENS et al., 1993).

Figura 4 - Esquema de um espectrômetro EDXRF.



Fonte: Adaptada de SKOOG et al. (2009).

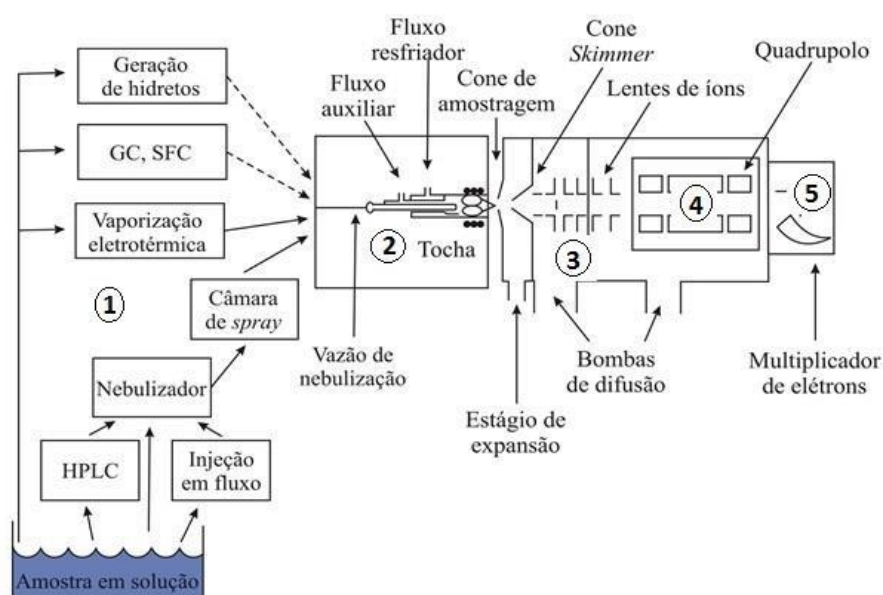
2.9 ICP-MS

A Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) tornou-se uma das mais importantes técnicas para análise química devido aos seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos químicos e ao seu alto grau de seletividade (SKOOG et al., 2002; DINALI, 2014). Outros atrativos do ICP-MS são a velocidade de varredura, a ausência de interferências por ionização, a precisão (2 – 3%), a exatidão, a linearidade nas curvas analíticas e o baixo limite de detecção ($<0,001-0,1 \mu\text{g l}^{-1}$). Sua capacidade de realizar análise de múltiplos íons rapidamente torna seu custo/benefício bastante atrativo, sendo hoje a técnica de referência para esse tipo de análise (SKOOG et al., 2002; VANDECASTEELE; BLOCK, 2009; DINALI, 2014).

O esquema básico de um ICP-MS é mostrado na Figura 5, que possui cinco partes principais: o sistema de introdução de amostras (1), em geral um nebulizador, no qual as amostras são introduzidas na fase líquida, por apresentar melhores condições de

homogeneidade, facilidade de manipulação e disponibilidade de soluções padrão de referência para calibração; a fonte de íons (2), no caso o plasma indutivamente acoplado (ICP), cuja temperatura alcança 10.000 K que é apropriada para promover a ionização das espécies químicas (SKOOG et al., 2002; NUNES, 2009); a interface de focalização dos íons (3), que é um componente muito importante de um ICP-MS, pois acopla a tocha do ICP, que opera à pressão atmosférica (760 torr), ao sistema de seleção e detecção de massas que operam a pressões menores que 10^{-4} torr; o sistema analisador de massas (4), do tipo quadripolar, que é o mais comum espectrômetro de massas utilizado devido a sua robustez, rapidez, por ser compacto, e por apresentar menor custo em relação aos outros tipos de analisadores, e o transdutor (5) que registra os íons, no caso um multiplicador de elétrons. Neste tipo de detector, os íons, que atingem a sua superfície, composta por uma camada muito fina de cobre-berílio, arrancam de 3 a 4 elétrons para cada íon que colide. Os elétrons ejetados percorrem um caminho curvo antes de atingir o primeiro dínodo. Este dínodo libera elétrons secundários que são direcionados ao dínodo seguinte, repetindo-se esse processo inicial até que ganho final seja da ordem de 10^4 a 10^6 . Essa sequência de eventos gera um pulso de elétrons, que é finalmente capturado pelo coletor multiplicador ou ânodo (SKOOG et al., 2002; NUNES, 2009).

Figura 5 -Esquema do espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).



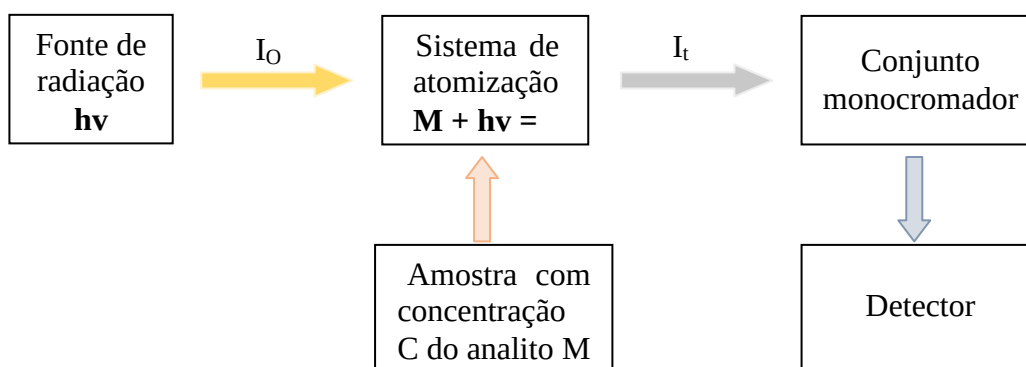
Fonte: SKOOG et al. (2002).

2.10 FAAS

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) baseia-se na absorção da radiação luminosa pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões ultravioleta e visível, em que uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir (SKOOG et al., 2002).

O espectrômetro é composto de uma fonte de radiação, de um sistema de atomização, de um conjunto monocrômador e do detector (Figura 6). A atomização pode ser feita em chama, em tubo aquecido acoplado a um gerador de hidretos, por meio da geração de vapor a frio e, eletrotermicamente (JACKSON, 1999). Os dois tipos de atomizadores mais utilizados são a chama (FAAS) e o forno de grafite (GFAAS). FAAS é a técnica mais indicada para análise em níveis de mg kg^{-1} (KRUG et al., 2004).

Figura 6- Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica.



Fonte: Magalhães (2015).

A lâmpada de cátodo oco é um tipo especial de fontes de radiação utilizada em espectrometria de absorção atômica, emissão atômica e fluorescência atômica (WELZ; SPERLING, 1999). As lâmpadas de cátodo oco são construídas em um tubo de vidro preenchido com gás inerte. O cátodo é confeccionado ou revestido com o elemento químico de interesse, já o ânodo é constituído por um bastão de zircônio ou tungstênio (WELZ; SPERLING, 1999). O nebulizador é responsável por introduzir a solução da amostra na chama.

A evaporação do solvente das gotículas na chama é denominada dessolvatação, produzindo um aerosol seco, que sob elevada temperatura da chama provoca atomização dos íons e moléculas, transformando-os em espécies químicas em estado fundamental. O queimador confeccionado em titânio resiste a elevadas temperaturas (JACKSON, 1999; OKUMURA et al., 2004).

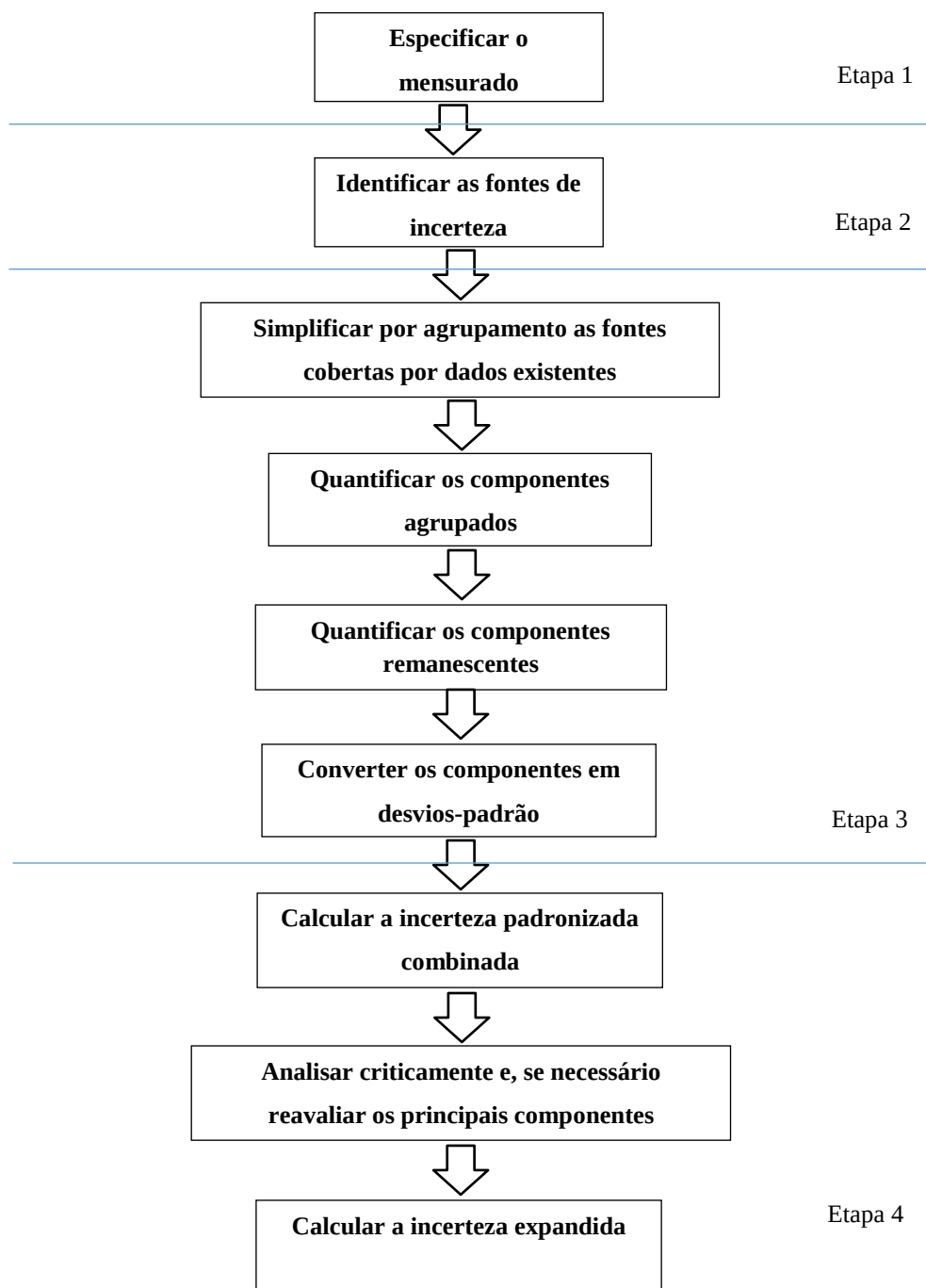
2.11 INCERTEZA ANALÍTICA

O Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM) apresenta como definição formal do termo incerteza de medição como o parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas (JCGM, 2012). Existem muitas fontes possíveis de incerteza em uma medição, entre elas, pode-se destacar a definição incompleta do mensurando, a amostragem não representativa, os valores inexatos dos padrões de medição e os materiais de referência, por exemplo. Essas fontes não são necessariamente independentes e algumas podem contribuir sobre outras e causar variações nas observações repetidas do mensurando sob condições idênticas (ULRICH, 2001).

Em princípio, a incerteza analítica é simples de ser estimada. A Figura 7 representa um fluxograma das etapas a serem executadas com o objetivo de estimar a incerteza de medição associada a uma análise. Na primeira etapa, tem-se a especificação de mensurando, que, no contexto da estimativa da incerteza, requer tanto um estabelecimento claro e não ambíguo do que está sendo medido quanto uma expressão quantitativa relacionando o valor do mensurando aos parâmetros dos quais ele depende. Esses parâmetros podem ser outros mensurandos, grandezas que não são medidas diretamente, ou constantes. Deve também ficar claro quando uma etapa de amostragem é incluída no procedimento, ou não. Caso seja, a estimativa das incertezas associadas ao procedimento amostral deve ser considerada (ELLISON; WILLIAMS, 2002).

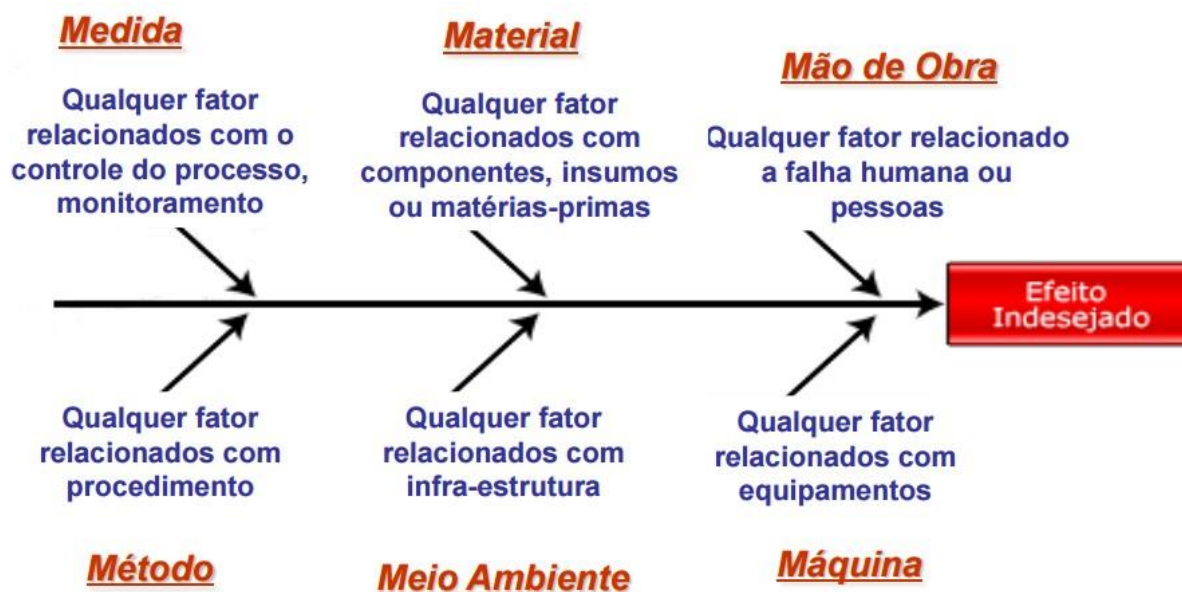
Na segunda etapa, deve-se elaborar uma extensa lista de fontes significativas de incerteza. Nesse estágio, não é necessário preocupar-se com a quantificação dos componentes individuais. O objetivo é ser completamente claro quanto ao que deve ser considerado. O diagrama de causa e efeito descrito na Figura 8, é uma forma muito conveniente de se listar as fontes de incerteza, mostrando como elas se relacionam entre si e indicando sua influência na incerteza do resultado. Também auxilia na avaliação das fontes, evitando-se a dupla contagem.

Figura 7 – Etapas para o processo de estimativa da incerteza.



Fonte: Baseado em ELLISON; WILLIAMS (2002).

Figura 8- Diagrama de causa e efeito (Diagrama de Ishikawa).



Fonte: O Autor.

Depois de identificar as fontes de incerteza conforme explicado na etapa 2, a próxima etapa é quantificar a incerteza originada a partir dessas fontes, que pode ser feito avaliando a incerteza originada a partir de cada fonte individual e, depois, combinando-as. Todas as contribuições de incerteza devem ser expressas como incertezas padrão, isto é, desvios padrão.

É importante reconhecer que nem todos os componentes darão uma contribuição significativa à incerteza combinada; na verdade, na prática é provável que haja contribuição apenas de um número pequeno deles. A não ser que haja muitos componentes, aqueles que forem menores que um terço do que os componentes maiores, não precisam ser avaliados em detalhe. Uma estimativa preliminar da contribuição de cada componente, ou combinação de componentes, para a incerteza deve ser feita e os que não são significativos devem ser eliminados (ELLISON; WILLIAMS, 2002).

Depois da estimativa de componentes individuais de incerteza (u), ou grupos de componentes de incerteza, e expressá-los como incertezas padrão, o próximo estágio é calcular a incerteza padrão combinada, que é a incerteza padrão do resultado de uma medição quando esse resultado é obtido a partir dos valores de diversas outras grandezas. A incerteza combinada é igual à raiz quadrada positiva de uma soma de termos, sendo esses termos as variâncias ou covariâncias daquelas outras grandezas ponderadas de acordo com a influência que a variação

de cada uma das grandezas tem sobre o resultado da medição, como está apresentado na Equação 2 (ELLISON; WILLIAMS, 2002).

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2} \quad (2)$$

Na última etapa, é calculada a incerteza expandida definida pelo intervalo em torno do resultado da medição que contenha uma fração significativa da distribuição de valores a serem atribuídos à medida. Essa fração pode ser vista como a probabilidade de cobertura ou o nível de confiança do intervalo. Para se associar um determinado nível de confiança ao intervalo definido pela incerteza expandida é necessário assumir, explícita ou implicitamente, qual a distribuição de probabilidades associada ao resultado da medição e à sua incerteza padrão combinada (CABRAL, 2004). Matematicamente, pode-se dizer que a incerteza expandida é obtida pela multiplicação do fator de abrangência pela incerteza padrão combinada, como mostra a Equação 3.

$$U_p = u_c \cdot K \quad (3)$$

A distribuição de probabilidade da U_p é aproximadamente normal, e o fator de abrangência (K) é obtido na tabela da distribuição t para a probabilidade de abrangência (P) desejada (geralmente aproximadamente 95%) (CABRAL, 2004).

2.12 RASTREABILIDADE: PROGRAMA NACIONAL DE INTERCOMPARAÇÃO

Uma das melhores maneiras para um laboratório analítico monitorar seu desempenho, com relação a seus próprios requisitos e às normas de outros laboratórios, é participar regularmente de rodadas de ensaios de proficiência (ISO, 1997). Ensaios de proficiência ajudam a destacar não só o desempenho da repetitividade e reprodutibilidade entre laboratórios, mas também a existência de erros sistemáticos, isto é, viés. Ensaios de proficiência e outros tipos de intercomparações são aceitos como meios importantes de monitoração da qualidade em níveis nacional e internacional (ANVISA, 2004).

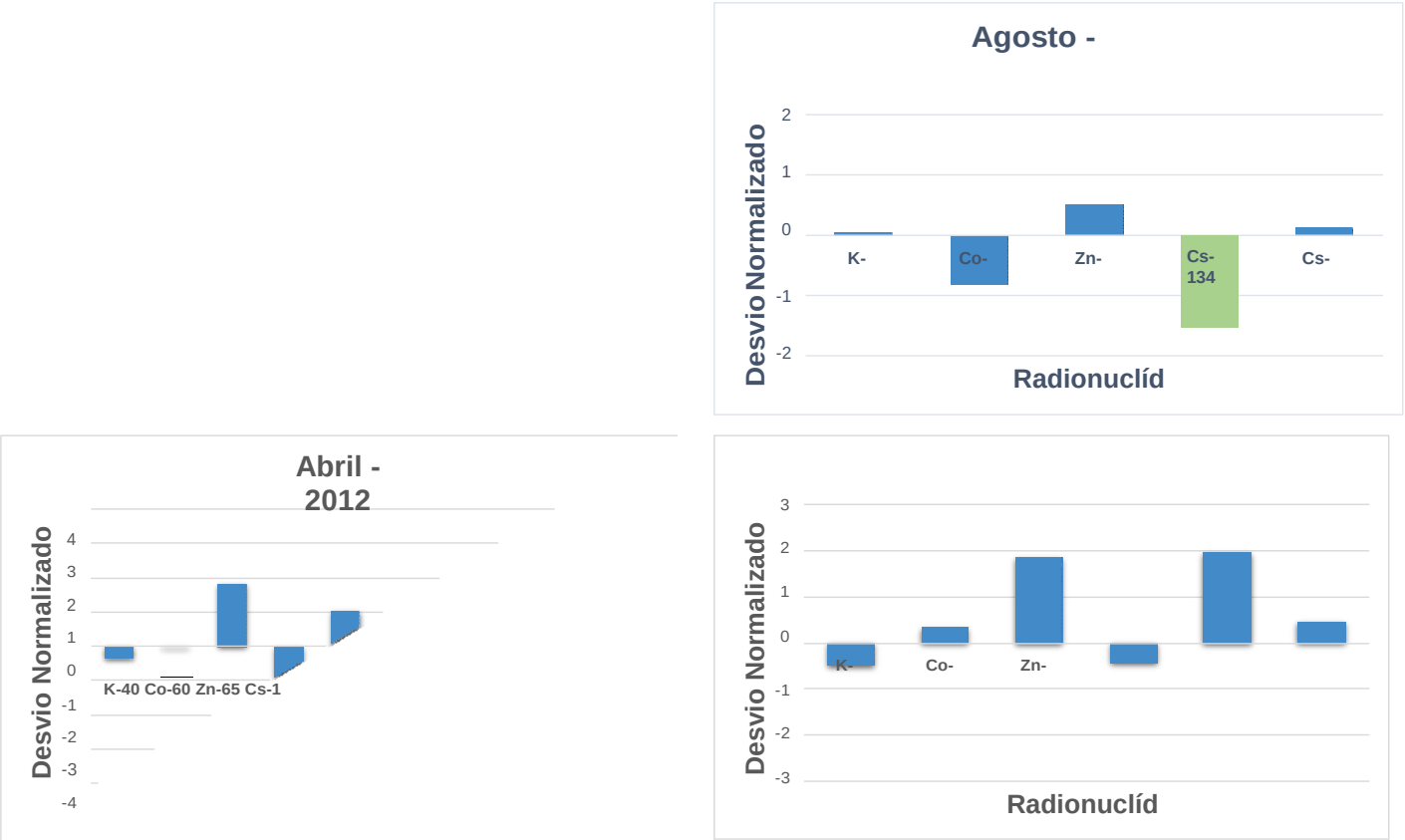
O SEAMB participa do Programa Nacional de Intercomparação (PNI), promovido desde 1991 pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN), que é um ensaio de

proficiência utilizado para se determinar o desempenho de vários laboratórios de análises radiométricas. A participação no PNI visa aumentar a confiabilidade dos resultados dos ensaios, atestando o alto nível de competência das análises realizadas no SEAMB/CRCN-NE.

Este programa distribui três vezes ao ano, nos meses de abril, agosto e dezembro, amostras ambientais simuladas contaminadas com quantidades conhecidas de radionuclídeos importantes para a proteção radiológica. Os laboratórios participantes analisam as amostras e enviam os resultados para o IRD para avaliação do seu desempenho analítico. A cada rodada são preparados relatórios individuais e confidenciais que são enviados para os laboratórios participantes. Desde a sua implementação, em 1991, até dezembro de 2009 foram realizadas 63 rodadas de intercomparação nas quais foram distribuídas 4099 amostras ambientais simuladas, num total de 7882 análises (IRD, 2018). Observa-se que a participação no programa de intercomparação causou uma melhoria significativa no desempenho analítico dos laboratórios. A percentagem de acerto aumentou de cerca de 75% em 1991 para valores em torno de 90%, alcançados nos últimos anos (IRD, 2018).

Nos anos de 2012 e 2013, o Programa Nacional de Intercomparação forneceu ao SEAMB, amostras de solo com radionuclídeos, com o objetivo de alcançar, por meio de trocas de informações e discussões técnicas, a qualidade nas determinações de radionuclídeos em amostras ambientais. Na análise estatística dos resultados obtidos, o parâmetro utilizado na avaliação dos dados foi o desvio normalizado (D) (IRD, 2018). Quanto mais se aproximar de zero o valor de “D”, melhor o desempenho alcançado pelo laboratório. Para $|D| \geq 3$, o sistema de análise está fora de controle, como foi o caso da determinação de Pb-214 pelo SEAMB, apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Resultados obtidos pela SEAMB em amostras de solo do PNI-IRD.



Bom – Aceitável -Fora de Controle

Fonte: O Autor.

3 MATERIAL E MÉTODOS

As etapas realizadas envolveram a preparação do candidato a MR a partir da secagem, moagem e homogeneização, prosseguindo-se com ensaios de umidade e granulometria e, após envasamento (massa = 25 g) em placas de Petri de poliestireno e selagem, teste de estanqueidade para verificar o escape de Rn-222 (Etapa 1); a avaliação de homogeneidade da distribuição de radionuclídeos e de performance dos sistemas de Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR, comparação entre tempos de medição e caracterização radiométrica a partir de EGAR e de Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS para a quantificação de urânio natural (Etapa 2); o teste de homogeneidade da distribuição de elementos químicos por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF e caracterização química com a determinação de fósforo por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS (Etapa 3) e a compilação dos resultados com o valor “certificado” de urânio natural, valores “recomendados” (radionuclídeos) e “de referência” (elementos químicos) (Etapa 4) conforme a Figura 10.

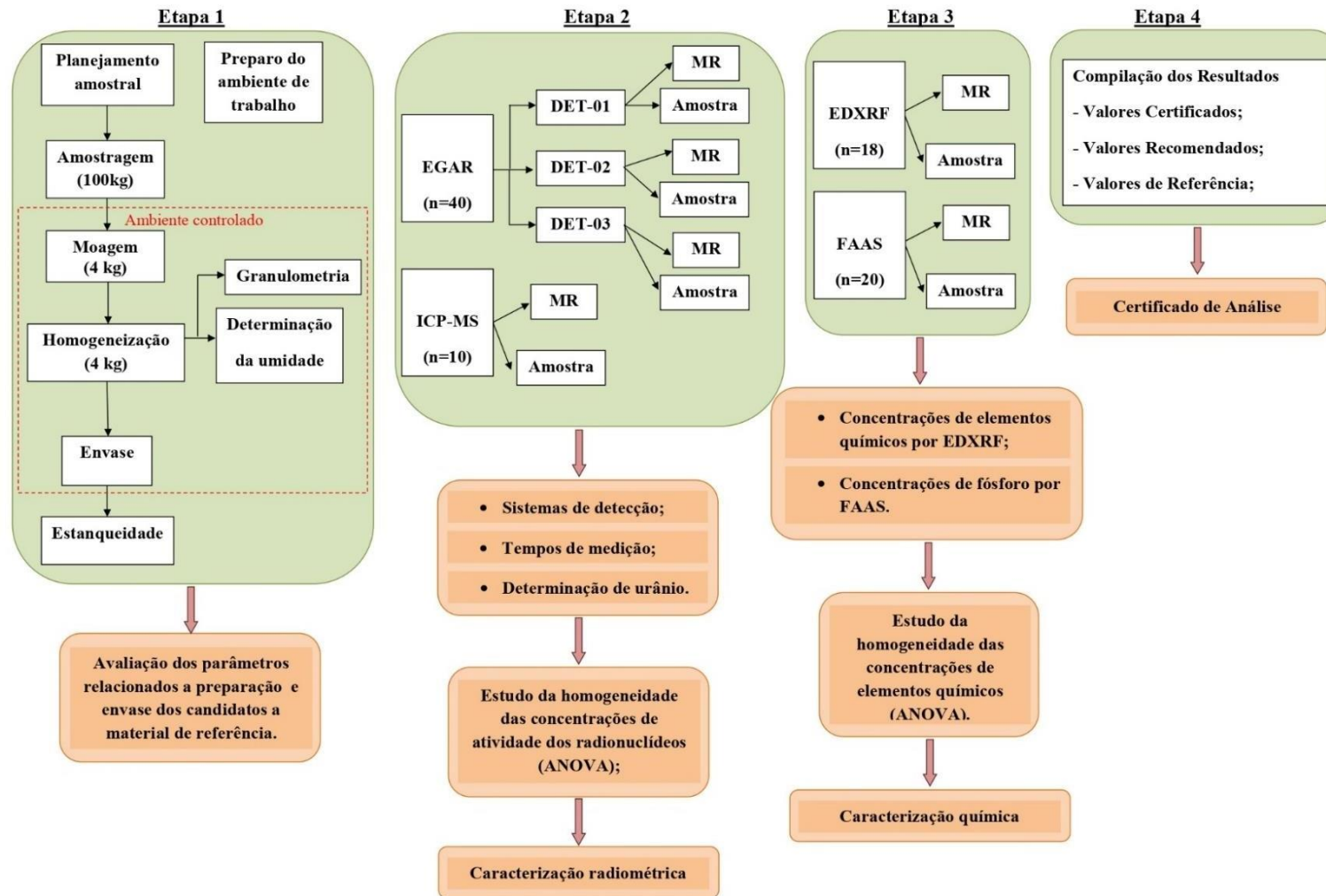
3.1 ETAPA 1 - PREPARO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO CANDIDATO A MR

Conforme o objetivo, este trabalho consistiu no estudo de um candidato a RM de solo naturalmente enriquecido em radionuclídeos para avaliar a possibilidade do seu uso como material de referência, visando sanar a deficiência no Brasil quanto à disponibilidade de materiais de referência neste tipo de matriz.

3.1.1 Seleção do candidato a RM e amostragem

Amostra de 4 kg do material foi coletada na área situada dentro da Região Metropolitana do Recife, no município de Abreu e Lima, litoral norte do Estado de Pernambuco, com coordenadas geográficas do ponto de coleta: S-291334, O-9126848 (UTM) como pode ser vista na Figura 11. O clima do local é do tipo Am's segundo a classificação de Köppen, com transição para o tipo As, com temperatura média anual de 27 °C e umidade relativa do ar em torno de 80%.

Figura 10 – Etapas para a realização do estudo sobre a produção de candidato a material de referência de solo naturalmente enriquecido em radionuclídeos naturais.



Fonte: O Autor.

Figura 11 - Localização do ponto de coleta no Município de Abreu e Lima, Pernambuco. A. Município de Igarassu. B. Detalhe do local de afloramento do fosforito.



Fonte: O Autor.

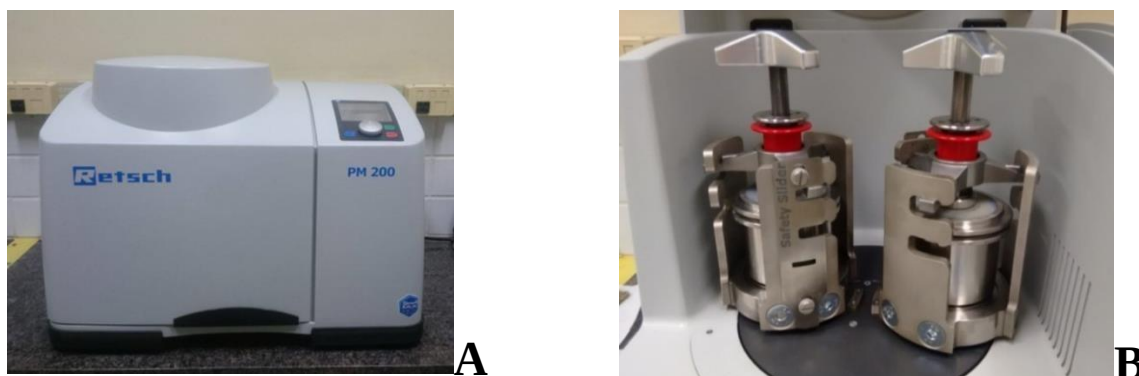
Segundo o levantamento radiométrico realizado por Souza (2006) para áreas de influência de urânio durante seu estudo sobre a distribuição fosforito no Estado de Pernambuco, Brasil, a área de *hotspot* para a atividade de urânio chegou a 250 cps no Município de Abreu e Lima, Estado de Pernambuco, Brasil.

3.1.2 Preparação de amostras

Após a secagem em estufa de circulação forçada à 60 °C, todo o material foi levado a uma sala devidamente limpa do CRCN-NE para a cominuição das amostras. Foi realizado o isolamento do ambiente e todo o procedimento foi realizado em capela de exaustão para evitar a contaminação do ambiente com radionuclídeos.

As amostras foram cominuídas em moinho de bolas com material de moagem de aço inoxidável (Figura 12). O tamanho de partículas selecionado foi 100 mesh (149 μm). Após o término do processo de cominuição, o material foi homogeneizado em equipamento adaptado, usando para esse fim uma betoneira (Figura 13). Todo o material foi transferido para um recipiente de polietileno e foram usadas bolas de vidro para auxiliar o processo. O recipiente foi envolvido em espuma e selado para evitar danos ao recipiente, perdas e contaminações, como é mostrado na Figura 13. Em seguida, o recipiente foi colocado na betoneira dando início ao processo de homogeneização, de forma ininterrupta, por 4 dias.

Figura 12 – A. Moinho planetário de bolas modelo PM200. B. Detalhe do sistema de moagem com os vasos de moagem.



Fonte: O Autor.

Figura 13 – Processo de homogeneização. A. Betoneira utilizada no processo de homogeneização. B. Recipiente de polietileno envolvido por espuma.



Fonte: O Autor.

3.1.3 Envase

Após a homogeneização, 40 porções analíticas de 25 g foram aleatoriamente transferidas para recipientes de polietileno de geometria circular de raio 2,5 cm e altura de 1,4 cm, previamente limpos e específicos para análise de Espectrometria Gama (Figura 14). Todos os recipientes, contendo as amostras, foram vedados com silicone para estabelecer o equilíbrio secular entre ^{226}Ra e ^{222}Rn . Todo o procedimento foi realizado em capela de fluxo laminar para evitar contaminações. A geometria circular foi escolhida por ser uma geometria padrão para solos no Laboratório de Espectrometria Gama do CRCN-NE/CNEN, que pode ser adotada por outros laboratórios.

Figura 14 - Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de solos.



Fonte: O Autor.

3.1.4 Determinação de umidade residual

A determinação de umidade residual foi realizada em dois momentos, nos quais foi determinada o teor de água antes ($n = 10$) e depois do envasamento ($n = 18$). Para esse último ensaio, seis recipientes utilizados nas análises por Espectrometria Gama foram escolhidos aleatoriamente. Porções analíticas de 500 mg da amostra de candidato a MR em triplicata transferidas para recipientes de alumínio, tarados previamente em balança analítica Gehaka

(precisão de 0,0001 g). O procedimento de secagem envolveu secagem em estufa à 85 °C por 4 horas. Antes de cada pesagem, as amostras foram levadas a dessecador para equilíbrio térmico em temperatura ambiente por 2 horas. O peso constante foi atingindo quando as diferenças entre pesagens sucessivas estiveram menores que 10 mg. A Equação 4 foi utilizada para o cálculo do teor de água nas amostras.

$$\% \quad = \left(1 - \frac{\quad}{\quad}\right) 100 \quad (4)$$

3.1.5 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica da distribuição dos tamanhos das partículas, foi utilizado um tamizador (agitador magnético) e um conjunto de peneiras de abertura 500 µm, 250 µm, 150 µm, 100 µm, 75 µm e 63 µm (Figura 15). Para o ensaio, foram pesadas três porções de 100 g do candidato a MR. Após o peneiramento durante 1 hora, o material retido nas peneiras foi pesado em balança analítica, seguindo-se com o cálculo da distribuição percentual das partículas.

Figura 15 – Equipamento de agitador magnético. A. Agitador magnético. B. Conjunto de peneiras analítica.

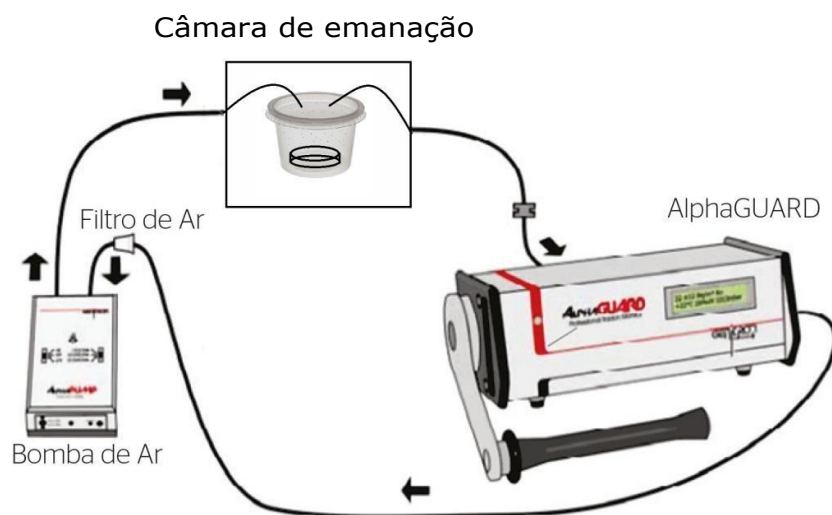


Fonte: O Autor.

3.1.6 Análise de estanqueidade - Detector AlphaGUARD

O detector AlphaGUARD utiliza o princípio da câmara de ionização, em que o gás radônio é inserido por fluxo de ar forçado por meio de uma bomba de ar. O medidor é conectado por uma mangueira à câmara de emanção que, por meio da bomba de ar, faz circular o gás para dentro do equipamento (Figura 16), possibilitando, assim, a medição da concentração de atividade de Rn-222.

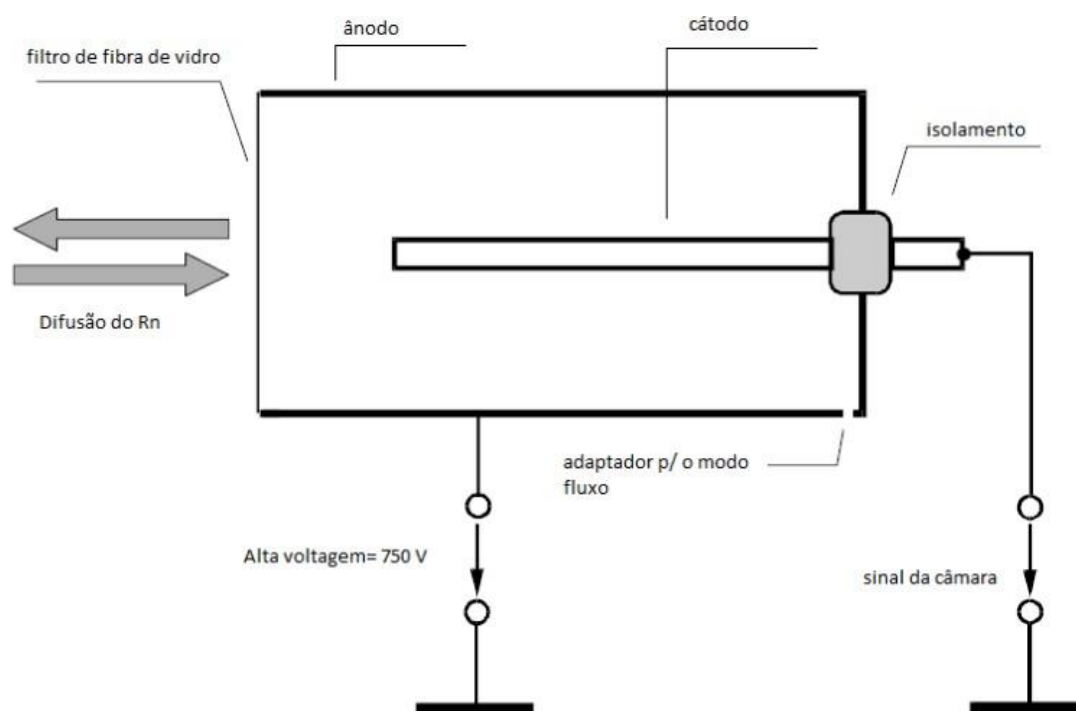
Figura 16 - Esquema do circuito do AlphaGUARD para medidas de radônio.



Fonte: O Autor.

O equipamento possui uma câmara de ionização cilíndrica com um volume ativo de 0,56 L, operando com uma diferença de potencial de +750 V na superfície cilíndrica externa (metálica), enquanto o eletrodo central está com potencial igual a 0 V (Figura 17). O sistema de contagem relaciona o número de sinais elétricos com a concentração de atividade de radônio no ambiente. Para essa análise, foram empregados o tempo de 10 minutos e um fluxo de 1,5 L por minuto. Este tipo de detector é um equipamento prático com alta capacidade de armazenamento de dados, elevada eficiência de detecção e resposta rápida (FARIAS, 2016).

Figura 17 - Esquema do detector do AlphaGUARD.



Fonte: Farias (2016).

3.2 ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÃO RADIOMÉTRICA E HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA

Nesta etapa, foi avaliado a performance dos 3 sistemas de Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR do SEAMB/CRCN-NE e a relação entre tempos de medição, por se tratar de candidato NORM. A análise de variabilidade inter-frascos foi realizada de maneira mais rápida levando-se em consideração os radionuclídeos ^{214}Pb (^{238}U) e ^{228}Ac (^{232}Th), componente importante para a verificação do nível alcançado de homogeneidade do candidato a MR. A análise de variância - ANOVA foi utilizada para avaliar as diferenças inter-frascos quanto às concentrações de atividade dos radionuclídeos. Os resíduos também foram analisados quanto à distribuição normal. Para a caracterização radiométrica, é apresentada a qualidade do procedimento analítico nas análises dos radionuclídeos por EGAR e por ICP-MS, utilizando os materiais de referência certificados IAEA 312 *Soil* e IAEA 314 *Stream Sediment* (EGAR), e NIST SRM 694 – *Western Phosphate Rock* (ICP-MS). Os resultados das análises do candidato a material de referência estão apresentados em histogramas para fósforo e os valores de z-score também são apresentados com o objetivo de demonstrar a repetibilidade das análises.

3.2.1 Sistemas de Espectrometria Gama

O SEAMB/CRCN-NE possui 3 sistemas de espectrometria gama com detectores de Germânio Hiper-puro (HPGe) da Canberra, modelos GC4019 (DET-01), GC3018 (DET-02) e GC1019 (DET-03) conforme mostra a Figura 18. As características físicas dos detectores quanto à Eficiência Relativa (%), a Resolução (FWHM – 1.33 MeV), a Geometria, o Diâmetro ativo (mm) e a Espessura (mm) estão apresentadas na Tabela 8. Os sistemas de detecção estão posicionados dentro de uma blindagem cilíndrica de Pb envelhecido de massa igual a 600 kg, com espessura de 6,5 cm e uma superfície interna delgada constituída de camadas Cu para minimizar os efeitos secundários da interação da radiação com a blindagem. Os detectores 1 e 3 foram montados em um criostato com capacidade máxima para 30 L de nitrogênio líquido com consumo de aproximadamente 1,8 L/dia; o detector 2 foi montado em um sistema CryoCycle da Canberra que mantém o nitrogênio líquido no seu interior, diminuindo-se as perdas de gás e produzindo mais nitrogênio líquido durante o seu funcionamento.

Figura 18 - Detectores de Germânio Hiperpuro (HPGe) da Canberra.



GC3018

GC4019

GC1019

Fonte: O Autor.

Tabela 8- Características dos detectores utilizados nas análises.

Detector (Coaxial)	GC1019	GC3018	GC4019
Eficiência Relativa (%)	10	30	40
Resolução (FWHM – 1,33 MeV)	1,9	1,8	1,9
Geometria	Coaxial	Coaxial	Coaxial
Diâmetro ativo (mm)	-	61,7	61
Espessura (mm)	-	42	62

Fonte: O Autor.

Para a calibração em energia dos espectrômetros gama, foram utilizadas três fontes seladas de ^{60}Co , ^{152}Eu e ^{241}Am , todas certificadas pelo IRD/CNEN. Esses radionuclídeos foram utilizados por serem geradores de fotopicos gama com probabilidade de emissão adequada (entre 30 e 99%) e de energias distribuídas pelo espectro (100 a 1.800 keV para os sistemas 2 e 3; 100 a 1.500 keV para o sistema 1). Para ^{60}Co , foram utilizadas as energias 1173 keV e 1332 keV, com probabilidades de emissão de 99,85% e 99,98%, respectivamente. Para ^{152}Eu , foram utilizadas as energias 344 keV e 778 keV, com probabilidades de emissão de 26,59% e

12,93% respectivamente. Para ^{241}Am , foi utilizada a energia 59,54 keV com probabilidade de emissão de 35,9%.

A curva de eficiência dos detectores foi obtida a partir da dopagem de um padrão interno constituído do material de solo do PNI/IRD com soluções de ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{152}Eu e ^{241}Am de atividade total de 20 Bq (data de referência: 10/2016).

3.2.1.1 Sistemas de detecção

Para a comparação entre os sistemas de detecção gama, as amostras preparadas na Seção 3.1.3 foram analisadas por 80.000 segundos. A radioatividade referente ao branco analítico foi medida por 1.000.000 segundos para diminuir as incertezas analíticas dos fotopicos típicos de radiação de fundo. Contudo, apenas os fotopicos 351 keV do ^{214}Pb e 911 keV do ^{228}Ac foram compilados em planilha Excel® para os cálculos de concentração de atividade de acordo com a Equação 5.

$$= \frac{-}{\cdot \cdot \cdot} \quad (5)$$

em que,

CA = concentração de atividade da amostra (Bq kg^{-1});

C = área do fotopico;

C_{Bg} = área do fotopico no espectro do branco analítico (*background*);

ε = eficiência para energia gama utilizada;

γ = probabilidade de emissão para energia gama utilizada;

t = tempo de contagem,

M = massa de amostra (kg).

ANOVA foi aplicada para a verificação de diferenças significativas entre os sistemas de detecção gama, após a checagem dos requisitos dessa análise com relação à homocedasticidade de variâncias e normalidade dos resíduos.

3.2.1.2 Tempos de medição

Considerando-se a alta radioatividade das amostras, foram estudados tempos de medição de 1.200 s, 3.600 s e 80.000 s para a determinação de radionuclídeos nas amostras. Contudo, apenas os fotopicos 351 keV do ^{214}Pb e 911 keV do ^{228}Ac foram empregados nos cálculos de concentrações de atividade de todas as amostras preparadas na Seção 3.1.3. A Equação 5 também foi utilizada para as determinações das concentrações de atividade. ANOVA também foi empregada para a comparação entre os tempos de medição.

3.2.1.3 Estudo de homogeneidade da distribuição de radionuclídeos

Para o estudo de homogeneidade (inter-frascos), empregaram-se os radionuclídeos ^{214}Pb e ^{228}Ac . Determinou-se ^{228}Ra pelo seu descendente direto ^{228}Ac , que emite fótons de 911 keV, com probabilidade de emissão de 26%. Estendendo o mesmo raciocínio para ^{238}U , foi utilizada a linha espectral 351 keV, com probabilidade de emissão de 35,8%, referente ao ^{214}Pb (FARIAS,2011).

Os dados gerados foram posteriormente tratados em programa de planilha Excel da Microsoft[®]. Posteriormente, os dados foram analisados por ANOVA utilizando o programa MINITAB[®].

3.2.2 Determinação de urânio por ICP-MS

Porções de 0,1 g das amostras foram transferidas para tubos de Teflon[®] de 100 ml e pré-solubilizadas à 60 °C por 6 horas com 5 ml de ácido nítrico (P.A.). Posteriormente, prosseguiu-se com a solubilização ácida proposta por Paye (1980), adicionando 3 ml de ácido fluorídrico (P.A.) e 1 ml de ácido nítrico (P.A.). Os tubos foram tampados e aquecidos à 150 °C em banho de areia por 24 horas. Após esta etapa, os frascos foram destampados e o conteúdo evaporado até próximo à secura. O processo de solubilização ácida foi repetido 3 vezes até que não restasse resíduo nos tubos após a evaporação da solução. Para a nitrificação dos sais formados, foi adicionado 1 ml de ácido nítrico a cada amostra, cujos tubos foram tampados e levados ao banho de areia por 6 horas. Após este período, os tubos foram destampados e o conteúdo foi evaporado até próximo a secura no banho de areia. A etapa de nitrificação também foi repetida 3 vezes. Por fim, os sais obtidos foram solubilizados com 50 ml de solução aquosa de ácido nítrico 2 % (v/v).

Solução padrão Merck de 1.000 mg L^{-1} foi empregada para a preparação dos padrões secundários para a confecção da curva analítica ($0, 10, 20, 30, 40$ e $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Alíquotas de $20 \text{ } \mu\text{l}$ das soluções de materiais de referência, amostras e brancos analíticos foram analisadas no equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX (Figura 19) para a determinação de urânio.

Figura 19- Equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX.



Fonte: O Autor.

Para a determinação da configuração do equipamento, foi empregada solução contendo $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb e U. Os parâmetros potência, fluxo do gás de nebulização, fluxo do gás refrigerante, temperatura de aquecimento, potencial de viés do quadrupolo, voltagem do multiplicador, fluxo do gás argônio e tempo de retenção são apresentados na Tabela 9. Juntamente, o equipamento realizou automaticamente a verificação da razão de CeO/Ce , cujo valor não deve ultrapassar 2,5%. Caso este parâmetro não tenha sido aprovado, foram novamente ajustadas as configurações relacionadas com a nebulização e o vácuo durante as análises. Após as quantificações dos analitos, os resultados de concentração de urânio foram compilados em planilha Excel da Microsoft® para o cálculo das concentrações em mg kg^{-1} e, posteriormente, conversão em atividade (Bq kg^{-1}).

Tabela 9 - Condições operacionais do ICP-MS.

Parâmetros	Valores
<i>Nebulizer gas flow</i>	1,095 L min ⁻¹
<i>Auxiliary gas flow</i>	1,20 L min ⁻¹
<i>Plasma gas</i>	18,00 L min ⁻¹
<i>ICP RF Power</i>	1470 W
<i>Analog stage voltage</i>	-1642 W
<i>Pulse stage voltage</i>	848 V
<i>Sweeps/reading</i>	60
<i>Readings/replicates</i>	1
<i>Replicates</i>	3
<i>Detector</i>	Analog
<i>Scanning mode</i>	Peak hopping

Fonte: O Autor.

3.2.3 Caracterização radiométrica por EGAR

²³²Th possui energia gama no fotopico de 63,8 keV com uma baixa probabilidade de emissão (0,263%), o que dificulta sua determinação direta. Porém, admitindo-se que ²³²Th está em equilíbrio secular com ²²⁸Ra, pôde-se determinar a concentração do radionuclídeo-pai ²³²Th pelo seu filho ²²⁸Ra. No estudo de caracterização dos radionuclídeos no candidato a material de referência, os resultados foram obtidos nos três sistemas de detecção, simulando-se diferentes laboratórios de Espectrometria Gama. Para facilitar a estimativa da incerteza analítica, foram calculadas as concentrações de atividade utilizando-se do programa de computador Genie 2000 da Canberra® (CANBERRA, 2003). Assumindo a condição de equilíbrio radioativo secular e fazendo uso de duas ou mais emissões gama dos seus descendentes, conforme energias e probabilidades de emissão especificadas no Anexo 1, os resultados foram expressos de forma indireta para ²²⁶Ra, ²²⁸Th, ²²⁸Ra e ²³⁸U, por meio do fotopico 1001 keV do ^{234m}Pa, cujas concentrações de atividade (CA) foram calculadas em função das concentrações de atividades específicas por fotopico para cada radionuclídeo: $1, 2, \dots$, tendo como pesos suas respectivas incertezas, I (Equação 6), enquanto a incerteza expandida em nível de 95% de confiança foi estimada pela Equação 7.

$$= \frac{\left[\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} + \dots + \frac{1}{z_n} \right]}{\sqrt{\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} + \dots + \frac{1}{z_n}}} \quad (6)$$

$$\exp = 2 \cdot \frac{\sqrt{\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} + \dots + \frac{1}{z_n}}}{\dots} \quad (7)$$

3.2.4 Análise dos resultados

Para a avaliação do nível metrológico das concentrações dos radionuclídeos determinados por EGAR e por ICP-MS, a garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir dos resultados dos materiais de referência analisados. Para EGAR, foram empregados os materiais de referência IAEA 312 e IAEA 314, enquanto, para ICP-MS, o material de referência analisado com as amostras foi SRM 694 – *Western Phosphate Rock* produzido pelo *National Institute of Standards and Technology*. O Número E_n (Equação 8) foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

$$E_n = \frac{V_{\text{obt}} - V_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{obt}}^2 + U_{\text{ref}}^2}} \quad (8)$$

na qual,

V_{obt} = valor obtido do elemento químico;

V_{ref} = valor de referência constante do certificado de análise dos materiais de referência certificados;

U_{obt} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido;

U_{ref} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência.

Os resultados das análises do candidato a material de referência estão apresentados em histogramas para os radionuclídeos e os valores de z-score também são apresentados com o objetivo de demonstrar a repetibilidade das análises.

3.3 ETAPA 3 – HOMOGENEIDADE E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CANDIDATO A MR

Nesta etapa, é apresentada a metodologia para a avaliação de homogeneidade da distribuição de elementos químicos no candidato a MR, assim como sua caracterização química por EDXRF e por FAAS para a quantificação de fósforo.

3.3.1 Homogeneidade por EDXRF

A análise de variabilidade intra-frascos, componente importante para a verificação do nível alcançado de homogeneidade do candidato a MR, foi realizada por meio de EDXRF. Os portas-amostras (placas de Petri; Seção 3.1.3) foram, então, abertos e divididos em três subporções-teste que foram analisadas por EDXRF. Porções analíticas de 0,5 g das amostras foram transferidas para tubos de polietileno vedados com filme de polipropileno específicos para a análise por EDXRF. O equipamento utilizado neste estudo foi o espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo EDX 720 da Shimadzu (Figura 20), que consiste de um tubo de ródio para geração de raios-X, uma câmara selada para análise de amostras em atmosfera a vácuo e um detector de Si(Li) para medir a radiação induzida.

Figura 20 - Equipamento EDX – 720 da Shimadzu.



Fonte: O Autor.

Após a calibração em energia e resolução, um padrão interno com concentrações conhecidas (Cr, 70,5%; Mn, 1,32%; Mo, 0,40%; Ni, 7,62%) da Shimadzu foi medido por 100 segundos para verificar este procedimento. Neste trabalho, as curvas analíticas foram obtidas por meio da análise de materiais geológicos de referência (MRs) como é descrito em Fernández et al. (2017). Os coeficientes de regressão das curvas analíticas usadas para determinar Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr foram superiores a 0,99 (FERNÁNDEZ et. al., 2017).

3.3.2 Caracterização química por EDXRF

Para a demonstração da qualidade do procedimento analítico, porções do material de referência certificado SRM 2709 *San Joaquin Soil*, produzidos pelo *National Institute of Standard and Technology* – NIST foram analisadas com as amostras. A técnica de EDXRF foi aplicada para a determinação de elementos químicos no candidato a MR. Conforme explicitado anteriormente, a quantificação dos elementos químicos contidos na amostra foi obtida a partir de curvas de calibração geradas a partir das análises de material de referência (FERNÁNDEZ et al., 2017). Foi utilizada voltagem de 15 kV para a determinação dos elementos químicos de número atômico (< 22) e de 50 kV para os demais elementos químicos (Tabela 10). Os resultados foram compilados em planilha Excel da Microsoft para os cálculos das concentrações e estimativa de incertezas analíticas a partir da combinação das incertezas analíticas com relação à precisão e exatidão (ELLISON; WILLIAMS, 2002). Número E_n também foi empregado para a verificação da qualidade do procedimento analítico.

Tabela 10 - Parâmetros específicos para a quantificação de elementos químicos por EDXRF.

Analito	Voltagem (kV)	Energia do fotopico (keV)	Filtro
Al	15	1,39-1,91	-
Ca	15	3,49-3,89	-
Fe	50	6,06-6,72	Mo
K	15	3,13-3,49	-
Mg	15	1,16-1,34	Al
Si	15	1,60-1,94	-
Sr	50	13,90-14,42	Mo

Fonte: O Autor.

3.3.3 Determinação de fósforo por FAAS

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) foi utilizada para a determinação do elemento fósforo. Após a obtenção das curvas analíticas utilizando soluções-padrão (Merck) de concentrações conhecidas para cada elemento químico, foi realizada a otimização do equipamento a partir dos ajustes no ganho da lâmpada de cátodo oco e no fluxo dos gases (mistura acetileno/ar/óxido nítrico) injetados. Alíquotas das soluções das amostras, material de referência e brancos analíticos (~1 mL) da Seção 3.2.3 foram injetadas no espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama Agilent modelo 220 FS e analisadas em triplicata. O tempo de injeção para leitura das amostras foi 6 s. As frações de massa e incertezas analíticas combinada foram obtidas em planilha Microsoft Excel após os cálculos dos fatores de diluição associado a cada amostra e a respectiva subtração do branco analítico. Para avaliação do nível metrológico das concentrações fósforo determinado por FAAS, a garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir do resultado do material de referência SRM 694. O Número E_n foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

3.3.4 Análise dos resultados

Os resultados das análises do candidato a material de referência foram apresentados em histogramas para fósforo e os valores de z-score também foram apresentados com o objetivo de demonstrar a repetibilidade das análises. Aos dados obtidos, foi aplicada a análise de variâncias (ANOVA) com fator único como é recomendado pelo ISO GUIDE 35 (2006) para a avaliação de homogeneidade da distribuição dos elementos químicos utilizando o software MINITAB[®]. Os resíduos também foram analisados quanto à distribuição normal utilizando o software STATISTICA[®].

3.4 ETAPA 4 – COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS

Esta etapa consistiu na compilação dos resultados referentes às caracterizações radiométricas e químicas do candidato a RM de solo naturalmente enriquecido em radionuclídeos naturais para a elaboração do certificado de análise.

Como foram empregadas duas técnicas analíticas independentes, o valor de urânio foi considerado valor “certificado” a partir dos resultados de EGAR e ICP-MS, após a verificação da presença de pontos fora de controle (“outliers”) a partir do teste de Grubbs em nível de 95% de confiança. A incerteza analítica expandida foi estimada em nível de 95% de confiança.

Similarmente, os valores “recomendados” foram simulados devido ao uso de 3 sistemas de detecção independentes, que poderiam ser considerados como Laboratórios de Espectrometria Gama. Também foram verificados pontos fora de controle (*outliers*) utilizando o programa de computador MINITAB®.

Para os valores de “referência”, foram compilados os resultados dos elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr determinados por EDXRF e P determinado por FAAS com as respectivas faixas de variação. Com isso, foi possível elaborar o leiaute do Certificado de Análise para o candidato a RM de solo naturalmente enriquecido em radionuclídeos

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Capítulo RESULTADOS E DISCUSSÃO abrange todas as etapas do estudo referentes à preparação e caracterização física, radiométrica e química do candidato a MR de solo naturalmente enriquecidos em radionuclídeos.

4.1 ETAPA 1 – PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CANDIDATO A MR

Os resultados dos ensaios de determinação de umidade residual, granulometria e estanqueidade das amostras preparadas foram apresentados nesta Seção, cujos testes foram considerados essenciais para a preparação do candidato a MR.

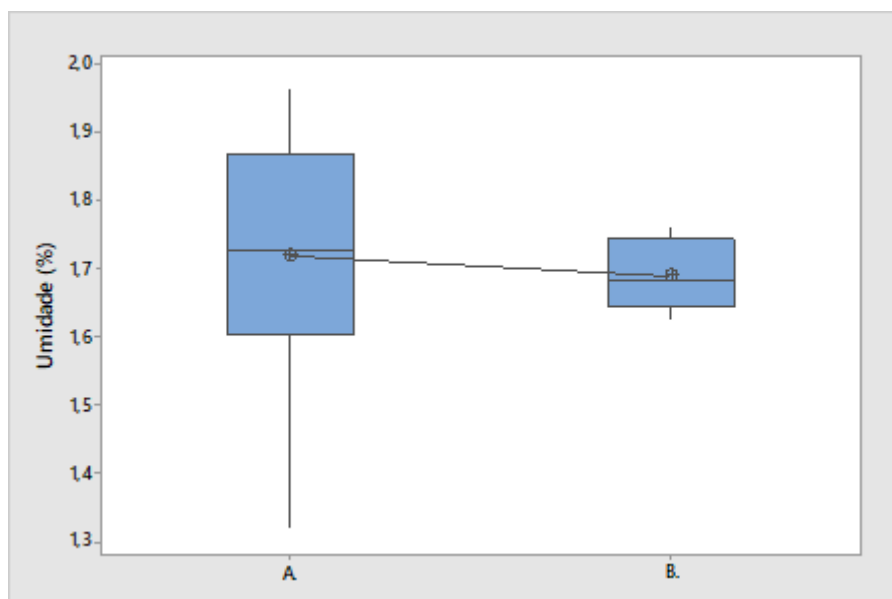
4.1.1 Determinação da umidade residual

A determinação da umidade residual foi realizada por aquecimento em estufa e pesagem até a não constatação de variação de massa superior a 10 mg. O ensaio de umidade residual foi realizado no candidato a material de referência logo após a homogeneização do material (A). Em uma segunda oportunidade, seis recipientes de análise por EGAR foram abertos e a umidade foi realizada em triplicata em cada uma das amostras (B). Os resultados são apresentados na Figura 21. Teste t para médias não pareadas foi realizado, determinando-se que não houve diferença significativa em nível de 95% de confiança entre as médias.

4.1.2 Granulometria

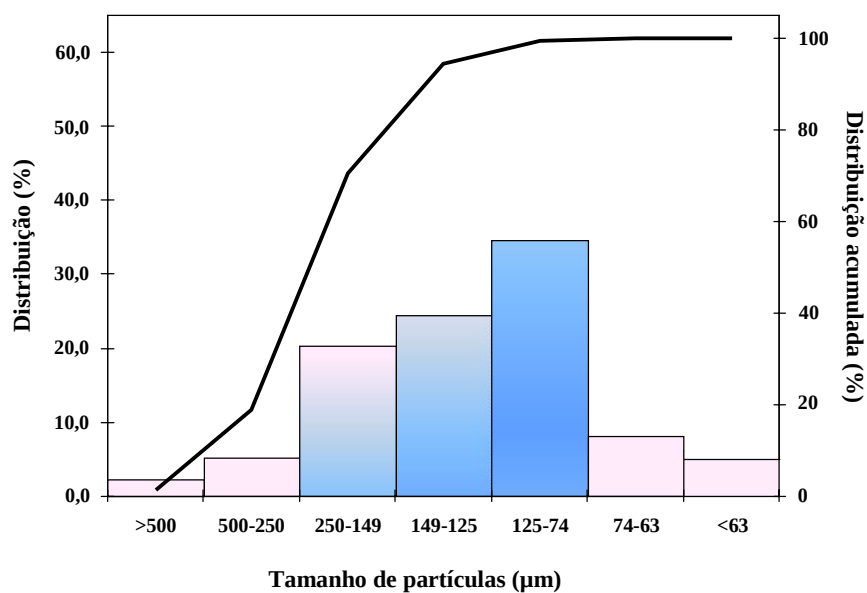
Na Figura 22, são apresentados os resultados do estudo de granulometria das partículas do candidato a material de referência. As classes apresentadas representam os tamanhos das partículas, sua distribuição e a distribuição acumulada.

Figura 21- Valores médios de umidade residual. A. Umidade logo após a moagem (n=10). B. Umidade após as análises por EGAR (n = 18).



Fonte: O Autor.

Figura 22 – Distribuição acumulada dos tamanhos de partículas do candidato a material de referência.



Fonte: O Autor.

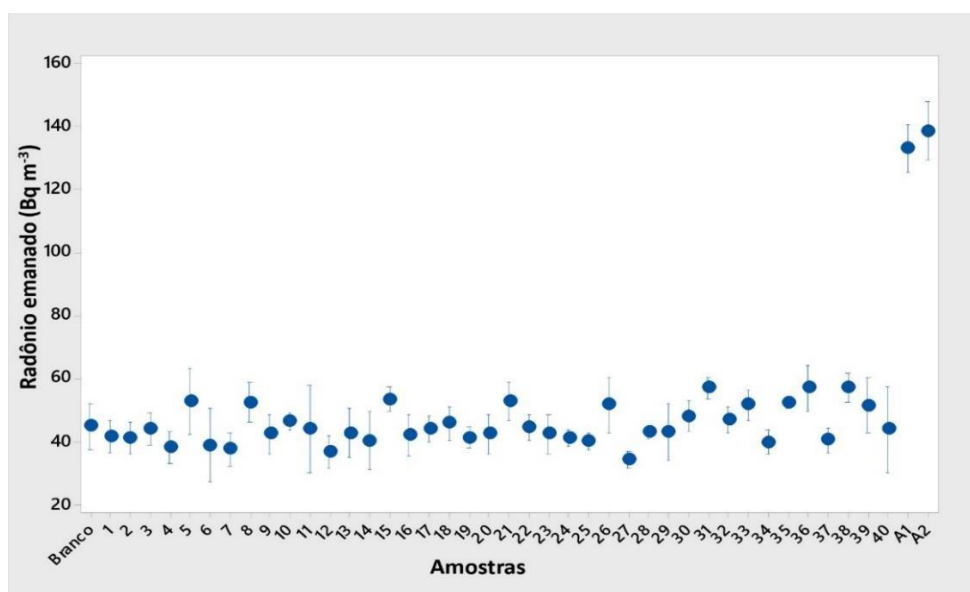
Como é observado na Figura 22, apenas 7,3% do material apresenta granulometria superior a 250 μm , o que indica que sua distribuição granulométrica está adequada para a utilização como material de referência. Materiais de referência certificados produzidos pela IAEA- *International Atomic Energy Agency* como o IAEA 407 (Tecido de peixe), IAEA 432 (Mexilhão) e o IAEA 336 (Lichen) apresentam tamanho de partículas em torno de 250 μm , já o NBS-19 (calcite) possui o tamanho de suas partículas variando de 200-300 μm (IAEA, 1993).

Pode-se observar ainda que 93% das partículas estão distribuídas numa faixa que varia de 250 μm a menor que 63 μm , indicando uma distribuição adequada do tamanho de partículas desse material, pois distribuições levam a diferentes tamanhos de partículas, que podem gerar uma segregação, interferindo na homogeneidade do material (KRAMER et al., 2003).

4.1.3 Estanqueidade

Com o objetivo de garantir a integridade das placas de Petri utilizadas nas análises radiométricas por espectrometria gama, foi realizada a análise de estanqueidade para avaliar a qualidade da vedação, evitando-se, assim, o desequilíbrio da série de decaimento por escape do radônio. A Figura 23 apresenta os resultados da análise de emissão de radônio em Bq m^3 para as 40 amostras seladas (1 até 40), além do branco analítico e de duas amostras não seladas (A1 e A2).

Figura 23 – Emissão de radônio para a garantia da integridade das amostras.



Fonte: O Autor.

Observa-se dispersão considerável para as amostras, provavelmente relacionada com a variabilidade ambiental de materiais, contendo ^{226}Ra presentes no laboratório utilizado para a realização das análises. A média dos resultados é cerca de 3 vezes inferior ao valor das cápsulas abertas A1 e A2. As amostras que apresentaram alta variabilidade não apresentaram tendência de aumento linear com relação ao tempo, descartando-se, assim, a possibilidade de escape de radônio.

4.2 ETAPA 2 – CARACTERIZAÇÃO E HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA

Os estudos proporcionados por esta etapa permitiram a comparação entre os sistemas de detecção, os tempos de medição e a determinação de urânio pelas técnicas EGAR e ICP-MS. Também foi estudada a homogeneidade da distribuição de ^{226}Ra e ^{228}Ra no candidato a RM.

4.2.1 Sistemas de detecção

O objetivo desta etapa foi comprovar que, mesmo em detectores com especificações diferentes, os resultados não são sistematicamente deturpados. Para o estudo, foram determinados os radionuclídeos ^{214}Pb e ^{228}Ac referentes aos radionuclídeos-pais ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente, nas 40 amostras preparadas conforme metodologia descrita anteriormente.

4.2.1.1 ^{226}Ra

Os resultados da ANOVA para o radionuclídeo ^{214}Pb estão apresentados na Tabela 11. O gráfico tipo *boxplot* da Figura 24 ilustra o resultado da ANOVA e comprova a hipótese de não haver diferença significativa entre os valores obtidos para os sistemas de detecção 1, 2 e 3. Os valores de concentração de atividade para o radionuclídeo ^{214}Pb estão apresentados na Tabela 12.

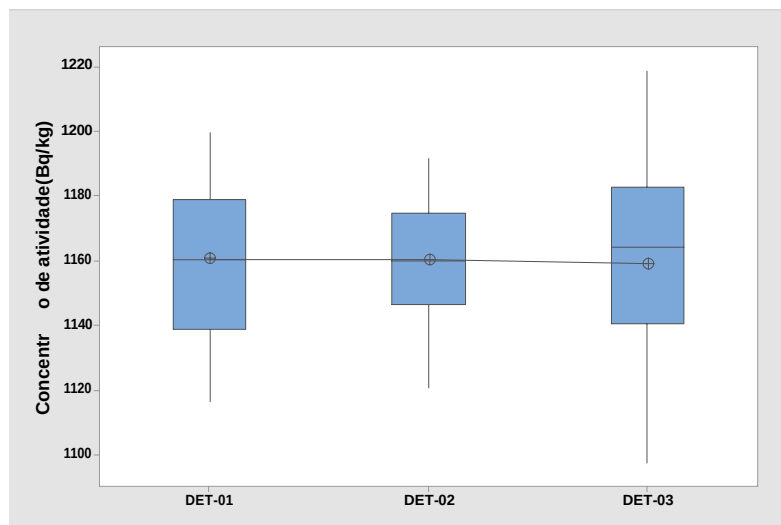
Tabela 11 - Dados da ANOVA para a avaliação dos sistemas de detecção. Dados obtidos por EGAR para o radionuclídeo ^{214}Pb (Energia: 351 keV).

	gl	SQ	QM	F _{analítico}	Valor-p	F _{crítico}
Detector	2	52,5	26,24	0,04	0,118	3,0718
Erro	117	69479,0	593,84			
Total	119	69531,5				

gl = graus de liberdade; SQ = Soma Quadrática; QM = Quadrados Médios; F = valor da estatística F de Fisher

Fonte: O Autor.

Figura 24 – Gráfico *boxplot* para a homogeneidade da distribuição do radionuclídeo ^{214}Pb nos detectores DET-01, DET-02, DET-03.



Fonte: O Autor.

Tabela 12 - Concentrações de atividade do radionuclídeo ^{214}Pb obtidas nos diversos sistemas gama empregados.

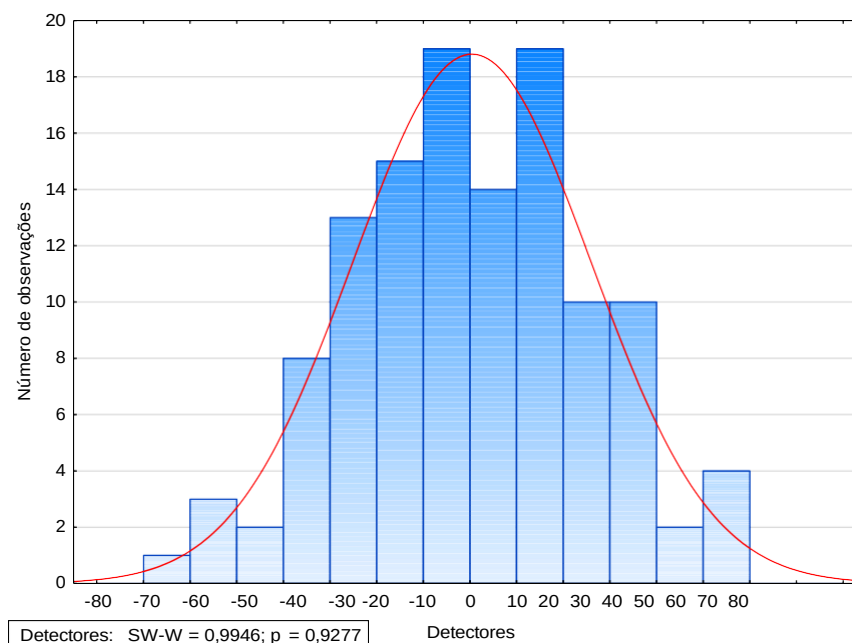
^{214}Pb			
Detector	n	Média (Bq kg ⁻¹)	CV%
DET-01	40	1167	2,49
DET-02	40	1176	1,42
DET-03	40	1159	2,53

n = número de amostras; CV% = Coeficiente de variação em %

Fonte: O Autor.

A normalidade dos resíduos para as concentrações de atividade de ^{214}Pb estão apresentados no histograma da Figura 25, cujo formato do histograma e os resultados do teste de Shapiro-Wilk confirmaram, em nível de 95% de confiança, a distribuição aproximada à normalidade dos resíduos.

Figura 25 – Histograma dos resíduos da ANOVA aplicada às concentrações de atividade de ^{226}Ra determinadas por diferentes sistemas de espectrometria gama (Energia = 351 keV)



Fonte: O Autor.

4.2.1.2 ^{228}Ra

Para o estudo, foram realizadas determinações dos radionuclídeos ^{228}Ac (Energia: 911 keV) nas 40 amostras anteriormente analisadas. Em seguida, a ANOVA foi realizada com o objetivo de analisar a congruência dos resultados entre os detectores DET-01, DET-02, DET-03. Os resultados da ANOVA para o radionuclídeo ^{228}Ac estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 13 - Dados da ANOVA para a avaliação dos sistemas de detecção. Dados obtidos por EGAR para o radionuclídeo Ac^{228} (Energia: 911 keV).

	gl	SQ	QM	F_{analítico}	Valor-p	F_{crítico}
Detetores	2	18,03	9,017	0,40	0,669	2,4472
Erro	117	2619,03	22,385			
Total	119	2637,07				

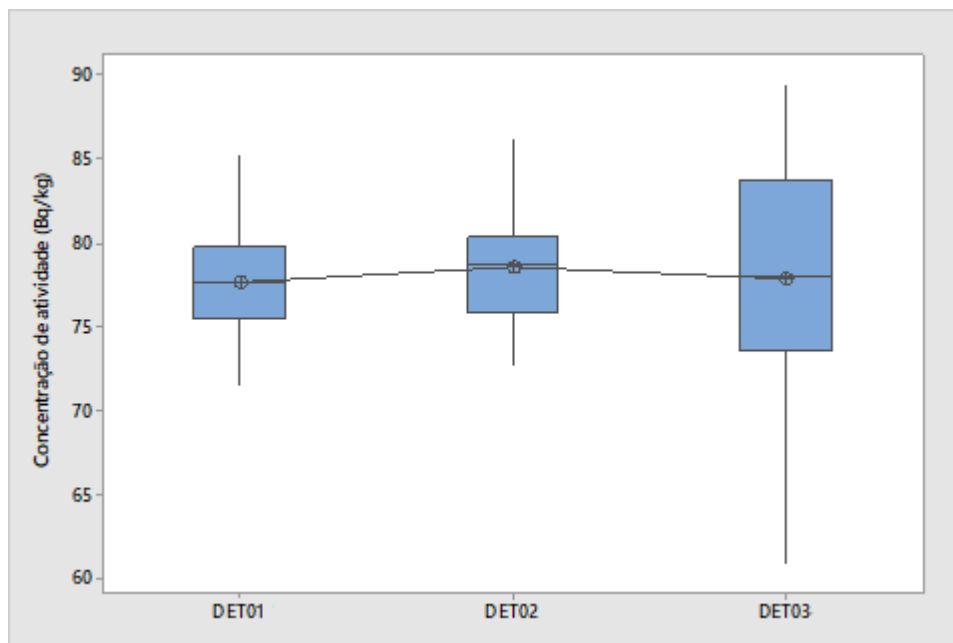
gl = graus de liberdade; SQ = Soma Quadrática; QM = Quadrados Médios; F = valor da estatística F de Fisher

Fonte: O Autor.

O boxplot da Figura 26 ilustra o resultado da ANOVA, comprovando-se a hipótese de não haver diferença significativa entre os valores obtidos para os detectores 1, 2 e 3 em nível

de 95% de confiança. Os valores de concentração para o radionuclídeo Ac^{228} estão apresentados na Tabela 14.

Figura 26 – Gráfico *boxplot* para as concentrações de atividade de ^{232}Th obtidas a partir dos detectores DET-01, DET-02, DET-03 (^{228}Ac ; Energia: 911 keV).



Fonte: O Autor.

Tabela 14 - Concentrações de atividade do radionuclídeo ^{228}Ac obtidas nos diversos sistemas gama empregados.

Detectores	Ac^{228}		
	n	Média (Bq kg^{-1})	CV%
DET-01	40	77,7	3,85
DET-02	40	78,6	4,21
DET-03	40	77,9	8,82

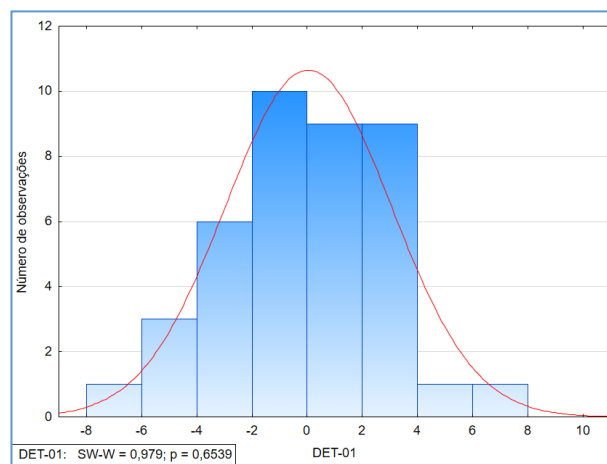
n = número de amostras;

CV% = Coeficiente de variação em %

Fonte: O Autor.

A avaliação da distribuição normal dos resíduos para as concentrações de ^{228}Ac está apresentada no histograma da Figura 27. O formato do histograma e os resultados do teste de Shapiro-Wilk confirmaram, em nível de 95% de confiança, a normalidade dos resíduos para as amostras analisadas nos três detectores empregados no estudo.

Figura 27- Histograma da distribuição dos resíduos de ^{228}Ac (Energia: 911 keV) e o valor de probabilidade p do teste de Shapiro-Wilk.



Fonte: O Autor.

4.2.2 Comparação entre tempos de medição

O tempo de medição é fundamental para a obtenção de resultados adequados por Espectrometria Gama. Contudo, amostras com altas atividades podem ser detectadas por menor tempo. Por isso, as amostras foram analisadas no detector DET-01 por tempos de contagem 1.200 segundos, 3.600 segundos e 80.000 segundos, sendo o último, o tempo normalmente empregado na análise radiométrica do SEAMB/CRCN-NE. Em seguida, ANOVA foi aplicada para os resultados nos diferentes tempos de medição de acordo com a Tabela 15. Os *boxplots* da Figura 28 ilustram o resultado da ANOVA e comprovam a hipótese de não haver diferença significativa entre os valores obtidos para as contagens 1.200, 3.600 e 80.000 segundos. O histograma dos resíduos e o teste de normalidade estão na Figura 29.

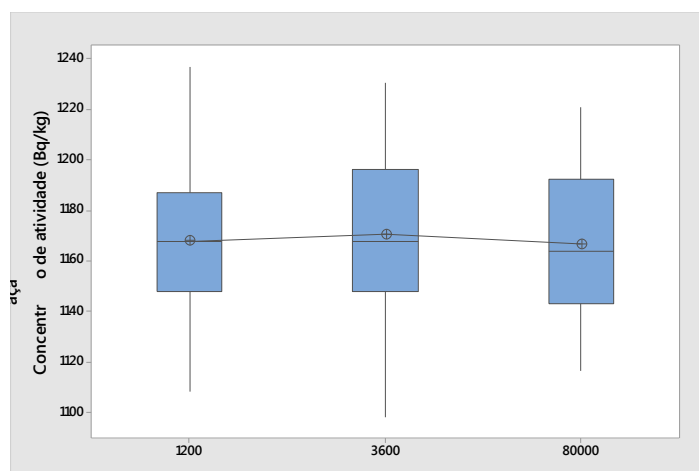
Tabela 15 - Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade do candidato a material de referência em diferentes tempos de medição.

	gl	SQ	QM	F _{analítico}	Valor-p	F _{crítico}
Detectores	2	2093	1046,4	1,17	0,313	2,4472
Erro	117	104291	891,4			
Total	119	106384				

gl = graus de liberdade; SQ = Soma Quadrática; QM = Quadrados Médios; F = valor da estatística F de Fisher

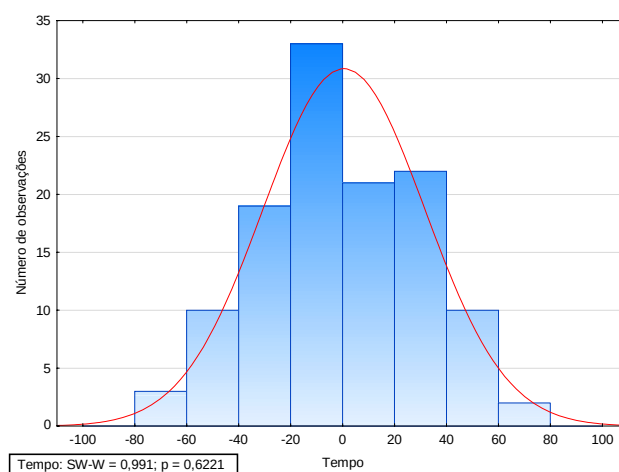
Fonte: O Autor.

Figura 28 – *Boxplot* para as concentrações de atividade do radionuclídeo ^{214}Pb nos diversos tempos de medição no detector DET-01.



Fonte: O Autor.

Figura 29 - Histograma da distribuição dos resíduos de ^{214}Pb (Energia: 911 keV) e o valor de probabilidade p do teste de Shapiro-Wilk.



Fonte: O Autor.

4.2.3 Homogeneidade inter-frascos

Para o estudo de homogeneidade inter-frascos das concentrações de urânio no candidato a material de referência, foram realizadas determinações dos radionuclídeos ^{214}Pb e ^{228}Ac nas 40 amostras preparadas conforme metodologia descrita anteriormente. ANOVA foi realizada com o objetivo de analisar a homogeneidade entre as 40 amostras seladas e divididas em 4 grupos, aleatoriamente.

4.2.3.1 ^{226}Ra

A linha espectral escolhida para o estudo de homogeneidade inter-frascos foi a linha 351,93 keV por apresentar maior probabilidade de emissão gama, favorecendo os resultados radiométricos na melhor condição de análise. Os resultados da ANOVA para cada detector estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade inter-frascos. Dados obtidos por EGAR para o radionuclídeo Pb^{214} (Energia = 351 keV).

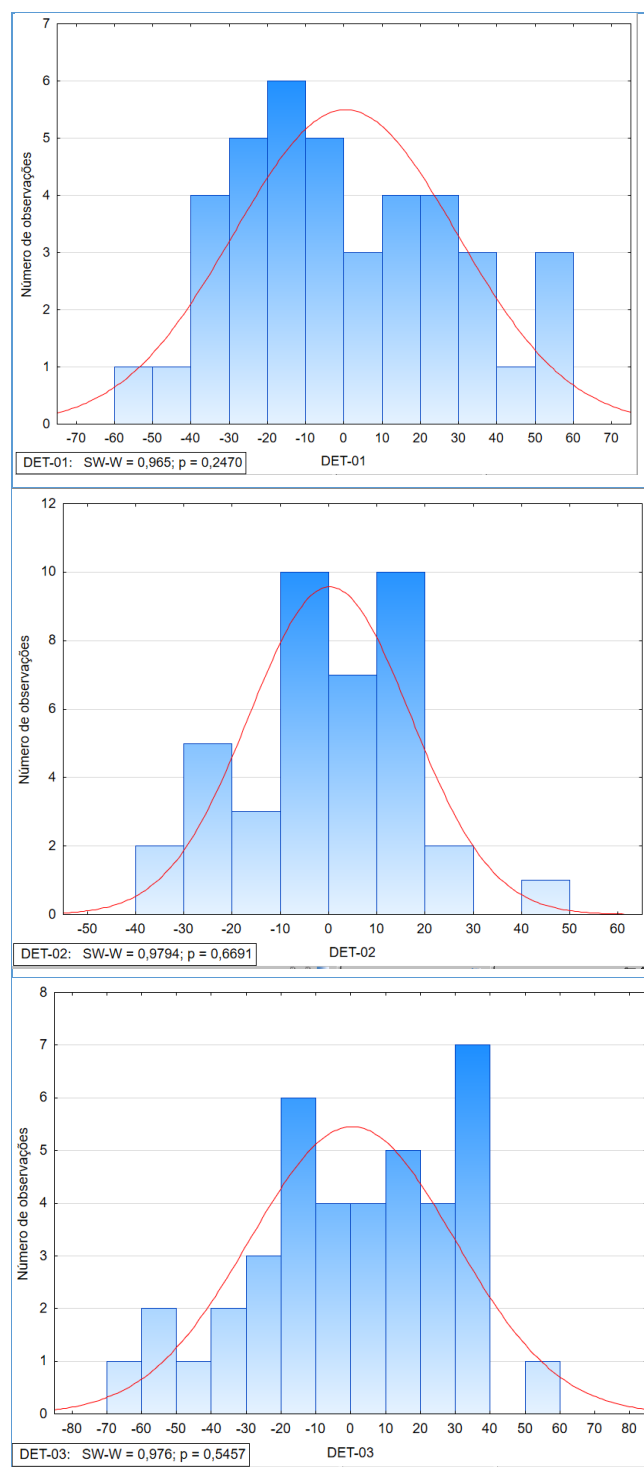
Detector		gl	SQ	QM	F _{obtido}	Média (Bq kg ⁻¹)	Valor-p	F _{crítico}
DET-01	Amostras	3	276,0	92,00	0,10	1167	0,959	2,8387
	Erro	36	32564,5	904,57				
	Total	39	32840,5					
DET-02	Amostras	3	206,2	68,73	0,23	1175	0,873	2,8387
	Erro	36	10641,3	295,59				
	Total	39	10847,5					
DET-03	Amostras	3	1373	457,7	0,51	1159	0,675	2,8387
	Erro	36	32043	890,1				
	Total	39	33416					

gl = graus de liberdade; SQ = Soma Quadrática; QM = Quadrados Médios; F = valor da estatística F de Fisher

Fonte: O Autor.

Como pré-requisito para a ANOVA, tem-se a condição de normalidade dos resíduos, que está apresentada no histograma da Figura 30. O formato do histograma e os resultados do teste de Shapiro-Wilk confirmaram, em nível de 95% de confiança, a normalidade dos resíduos para os três detectores empregados no estudo.

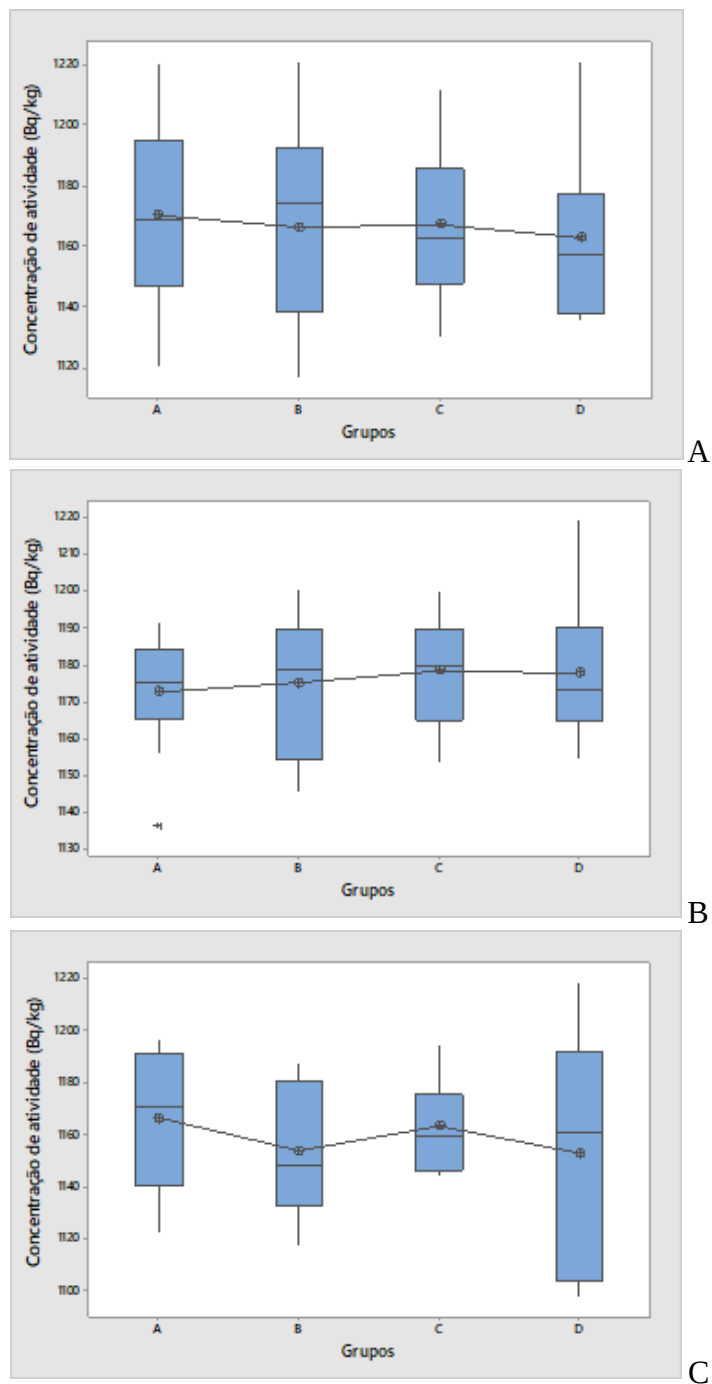
Figura 30 – Histogramas dos resíduos da ANOVA aplicada às concentrações de atividade de ^{226}Ra (Energia = 351 keV). A. DET-01. B. DET-02. C. DET-03.



Fonte: O Autor.

Os boxplots da Figura 31 ilustram o resultado da ANOVA, comprovando a hipótese de não haver diferença significativa ($\alpha = 0,05$) entre as médias obtidas para os frascos analisados nos detectores 1 (DET01), 2 (DET02) e 3 (DET03).

Figura 31 – *Boxplots* para a homogeneidade inter-frascos (Energia: 351 keV). A. DET-01. B. DET-02.
C. DET-03.



Fonte: O Autor.

4.2.3.2 ^{228}Ra

Embora o candidato a MR possua altas concentrações de atividade de ^{226}Ra , optou-se também por demonstrar a homogeneidade inter-frascos das concentrações de ^{228}Ra no candidato a material de referência. Similarmente, foram realizadas determinações do radionuclídeo Ac^{228} (Energia: 911 keV) nas 40 amostras preparadas conforme metodologia descrita no capítulo Material e Métodos. A linha espectral escolhida para o estudo de homogeneidade inter-frascos foi a linha 911,20 keV (Ac^{228}) pelo fato desse fotopico apresentar a maior emissão gama de acordo com os valores de probabilidade. Os resultados da ANOVA para cada detector estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade inter-frascos do candidato a material de referência. Dados obtidos por EGAR para o radionuclídeo ^{228}Ac (Energia: 911 keV).

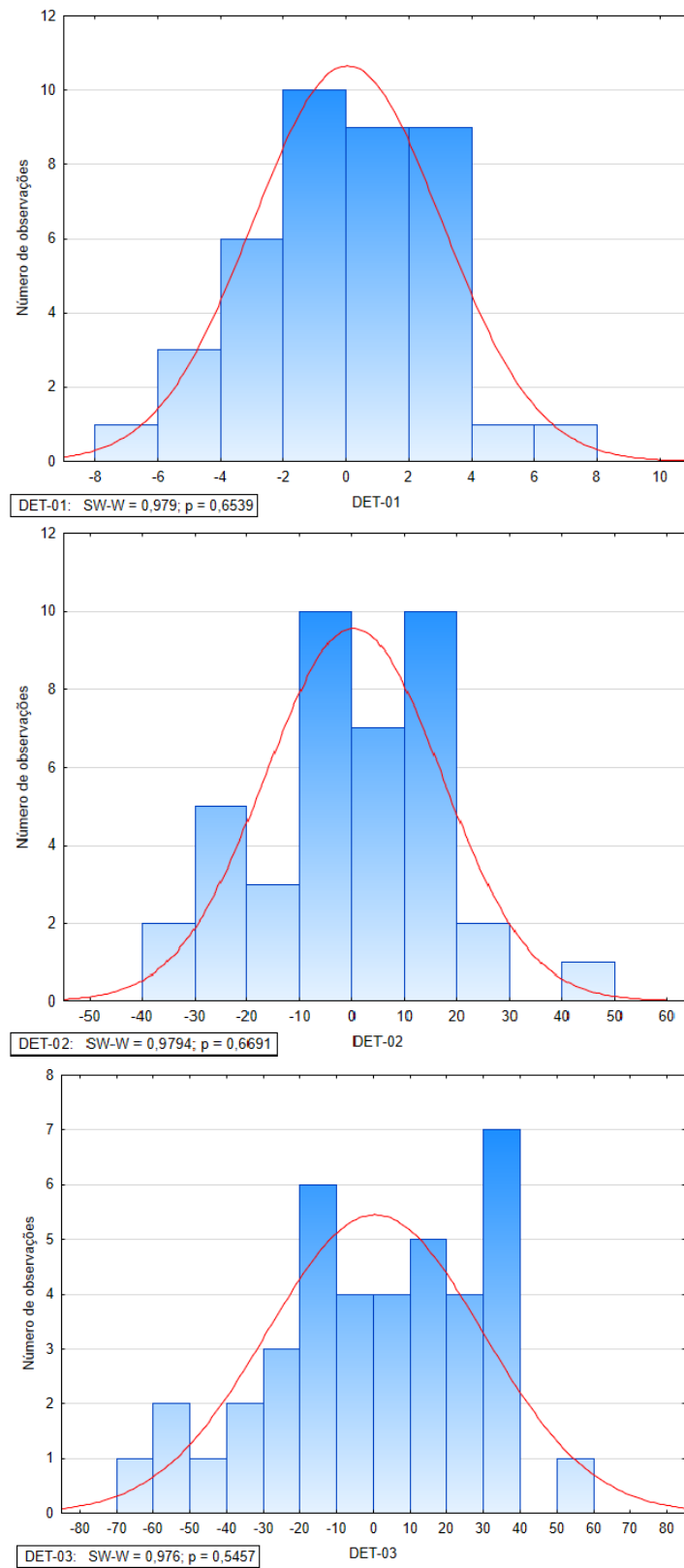
Detector		gl	SQ	QM	F _{analítico}	Média (Bq kg ⁻¹)	Valor-p	F _{crítico}
DET-01	Amostras	3	7,797	2,599	0,27	77,6	0,844	2,8387
	Erro	36	342,194	9,505				
	Total	39	349,991					
DET-02	Amostras	3	65,83	21,94	2,18	78,4	0,108	2,8387
	Erro	36	362,74	10,08				
	Total	39	428,57					
DET-03	Amostras	3	136,9	45,63	0,96	77,5	0,420	2,8387
	Erro	36	1703,6	47,32				
	Total	39	1840,5					

gl = graus de liberdade; SQ = Soma Quadrática; QM = Quadrados Médios; F = valor da estatística F de Fisher

Fonte: O Autor.

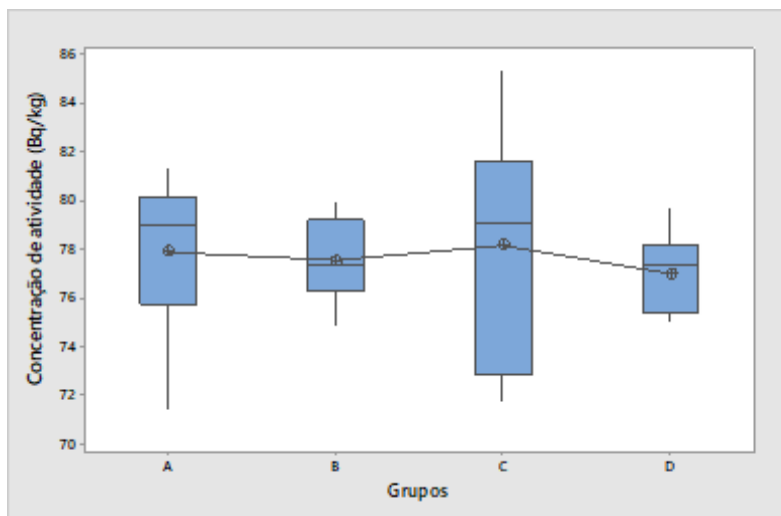
O histograma dos resíduos e o teste de normalidade estão mostrados na Figura 32, comprovando-se a normalidade da distribuição dos resíduos em nível de 95% de confiança de acordo com os resultados do teste de Shapiro-Wilk. Os *boxplots* da Figura 33 ilustram o resultado da ANOVA e comprovam a hipótese de não haver diferença significativa em nível de 95% de confiança entre os valores obtidos para os frascos analisados nos detectores 1, 2 e 3.

Figura 32 – Histograma dos resíduos da ANOVA para ^{228}Ra (Energia = 911 keV).

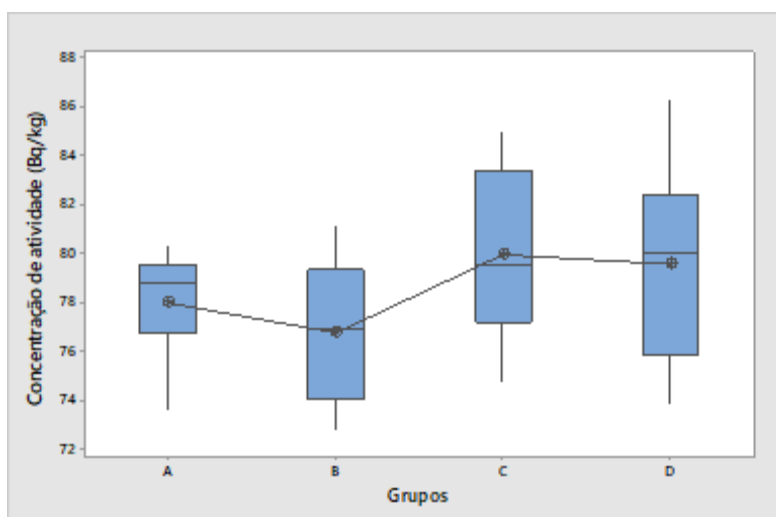


Fonte: O Autor.

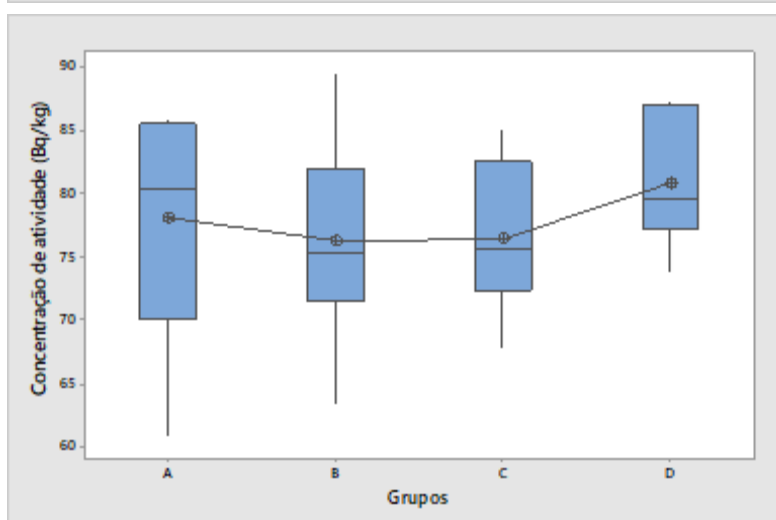
Figura 33 - Boxplots para as médias inter-frascos para o radionuclídeo ^{228}Ac (Energia: 911 keV). A. DET-01. B. DET-02. C. DET-03.



A



B



C

Fonte: O Autor.

4.2.4 Caracterização radiométrica

A caracterização radiométrica envolveu a determinação dos radionuclídeos Ra-226, Ra-228, Th-228 e U-238 por EGAR e a quantificação de urânio natural por ICP-MS após o tratamento químico das amostras. Porém, por se tratar de caracterização radiométrica, foi essencial o emprego de materiais de referência para a garantia da qualidade do procedimento analítico.

4.2.4.1 Qualidade do procedimento analítico - EGAR

Os resultados da avaliação da qualidade do procedimento analítico das determinações de radionuclídeos nas amostras do candidato a material de referência a partir das análises dos materiais de referência IAEA 312 *Soil* e IAEA 314 *Stream Sediment* produzidos pela Agência Internacional de Energia Atômica estão nas Tabelas 18 e 19. Os Números E_n estiveram entre -1 e 1, indicando o controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança (Tabela 18).

Tabela 18 - Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-312 para todos os sistemas de detecção empregados.

Nuclídeo	Valor de referência (Bq kg ⁻¹)	Detector 1		Detector 2		Detector 3	
		Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	E_n	Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	E_n	Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	E_n
²²⁶ Ra	269,0 ± 10,5	265,7 ± 44,6	-0,06	265,6 ± 50,5	-0,06	270,5 ± 89,5	0,02
²²⁸ Ra	372,5 ± 41,0	412,5 ± 30,8	-0,82	433,8 ± 54,5	-0,78	417,1 ± 74,1	-0,81
²²⁸ Th	372,5 ± 41,0	404,4 ± 49,6	-0,83	440,9 ± 98,2	-0,77	412,5 ± 57,1	-0,82

Fonte: O Autor.

Tabela 19 - Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-314 para todos os sistemas de detecção empregados.

Nuclídeo	Valor de referência	Det-01	$E_n(1)$	Det-02	$E_n(2)$	Det-03	$E_n(3)$
	(Bq kg ⁻¹)	(Bq kg ⁻¹)		(Bq kg ⁻¹)		(Bq kg ⁻¹)	
²²⁸ Th	72,4 ± 4,1	79,1 ± 23,4	-0,87	77,3 ± 30,3	-0,89	76,8 ± 45,8	-0,89
²²⁸ Ra	72,4 ± 4,1	77,5 ± 26,6	-0,88	76,3 ± 34,2	-0,90	72,7 ± 27,2	-0,94
²²⁶ Ra	732 ± 54,5	693,7 ± 41,2	-0,97	729,7 ± 70,3	-0,93	694,0 ± 36,4	-0,98
²³⁸ U	732 ± 54,5	795,1 ± 113	0,38	780,2 ± 242	0,16	nd	

nd = não determinado

Fonte: O Autor.

4.2.4.2 Qualidade do procedimento analítico – ICP-MS

Para a técnica de ICP-MS, foi empregado o material de referência certificado SRM 694 – *Western Phosphate Rock*, cujos valores das frações de massa obtidos, valores de referência nos certificados de análise e Números E_n calculados estão apresentados na Tabela 20 para garantir a qualidade do procedimento analítico para a determinação de urânio nas amostras do candidato a material de referência. O valor obtido de Número E_n encontra-se no intervalo entre -1 e 1 (Tabela 19), faixa considerada adequada em nível de 95% de confiança.

Tabela 20 - Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e valor dos Números E_n para U determinado no material de referência certificado NIST

SRM 694 – *Western Phosphate Rock*, analisados por ICP-MS

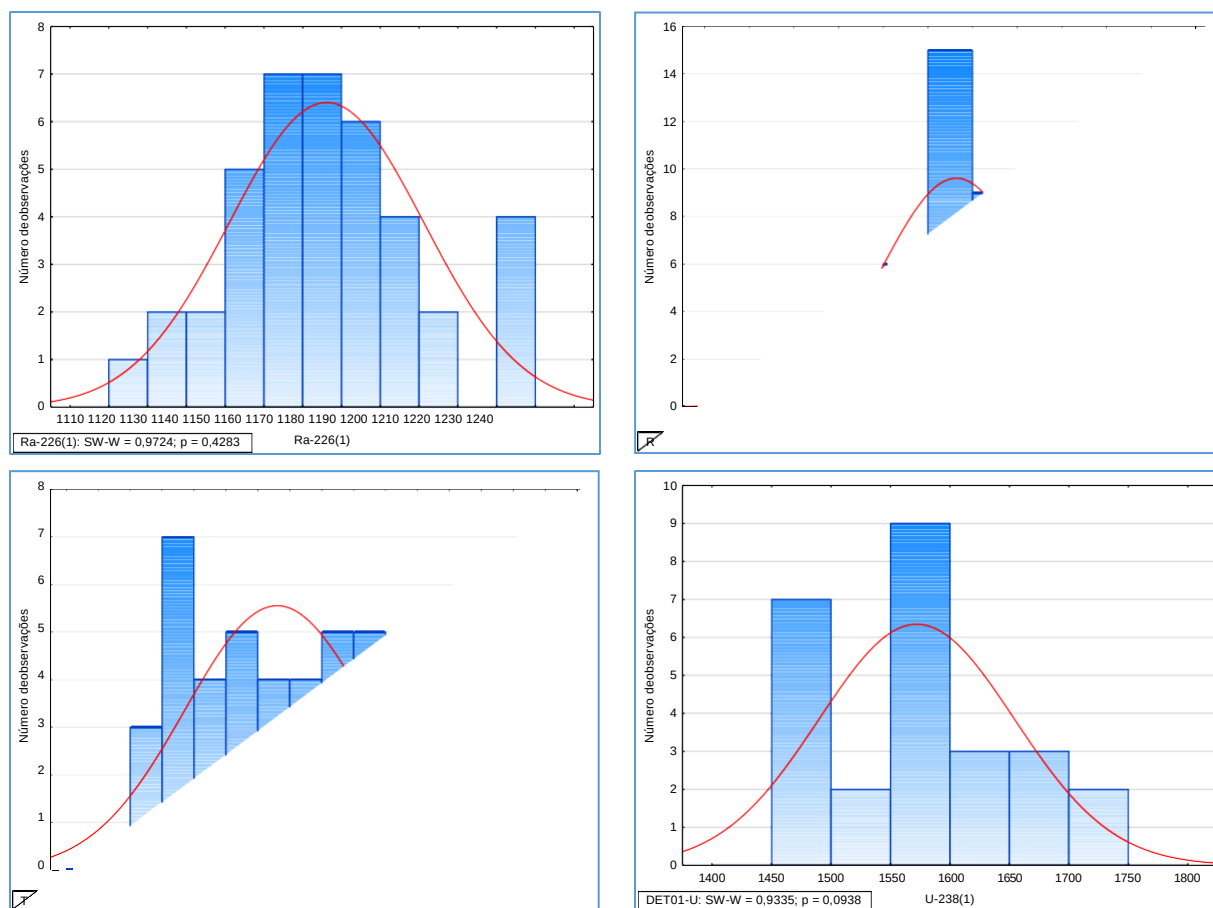
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	E_n
U	140,6 ± 8,3	141,4 ± 9,5	-0,26

Fonte: O Autor.

4.2.4.3 Ra-226, Ra-228, Th-228 e U-238 por EGAR

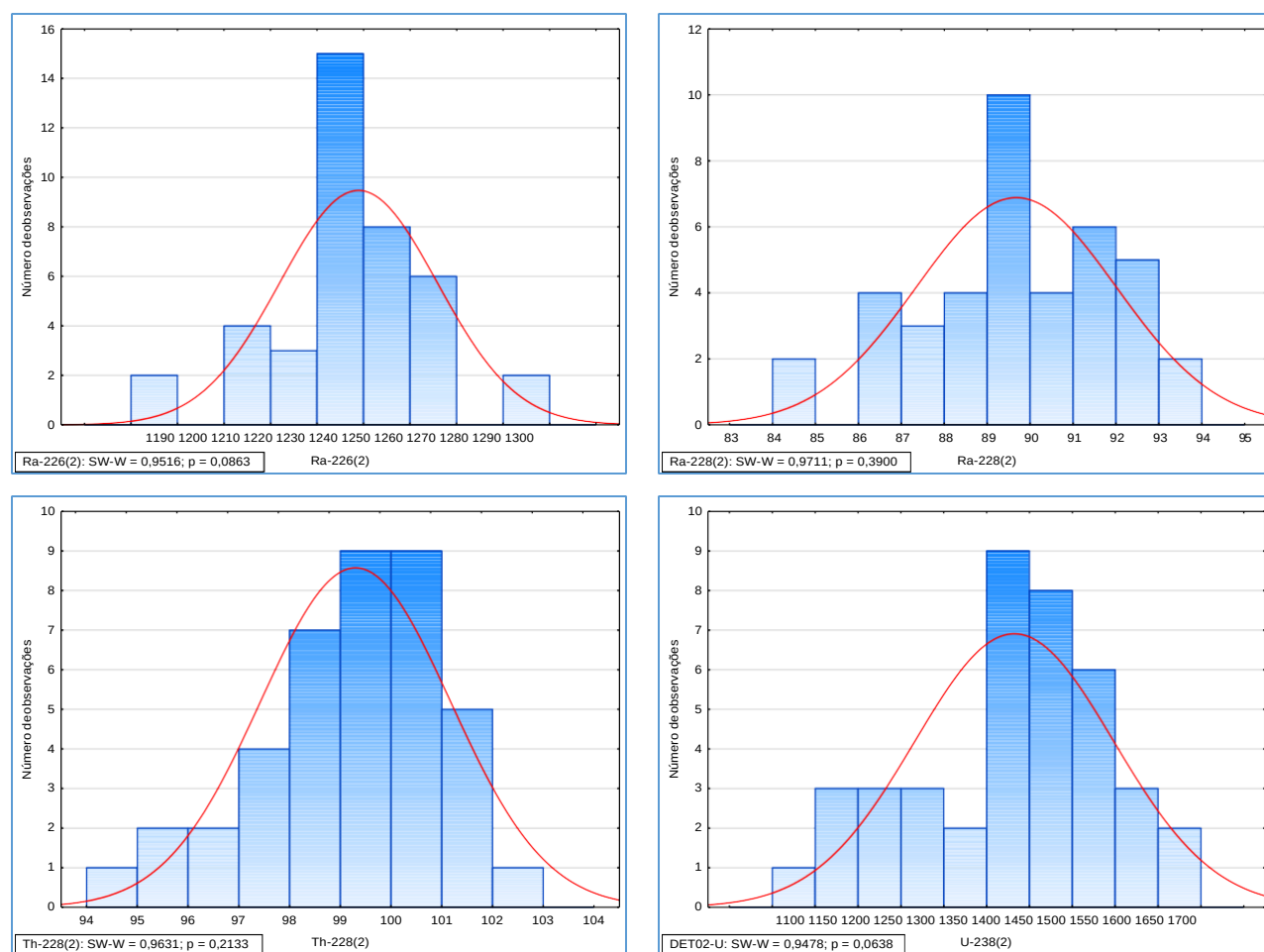
As quarenta amostras de candidato a material de referência foram analisadas em três sistemas de detecção diferentes (EGAR) para os radionuclídeos naturais ^{226}Ra , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{238}U . A normalidade das concentrações dos radionuclídeos determinadas pelos sistemas de detecção 1, 2 e 3 está ilustrada nas Figuras 34, 35 e 36, enquanto os gráficos de z-score encontram-se nas Figuras 37, 38 e 39. Como os valores de z-score estiveram entre -2 e 2, as análises por EGAR foram também consideradas satisfatórias para a precisão das técnicas.

Figura 34 – Histogramas para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U quantificados pelo sistema gama 1.



Fonte: O Autor.

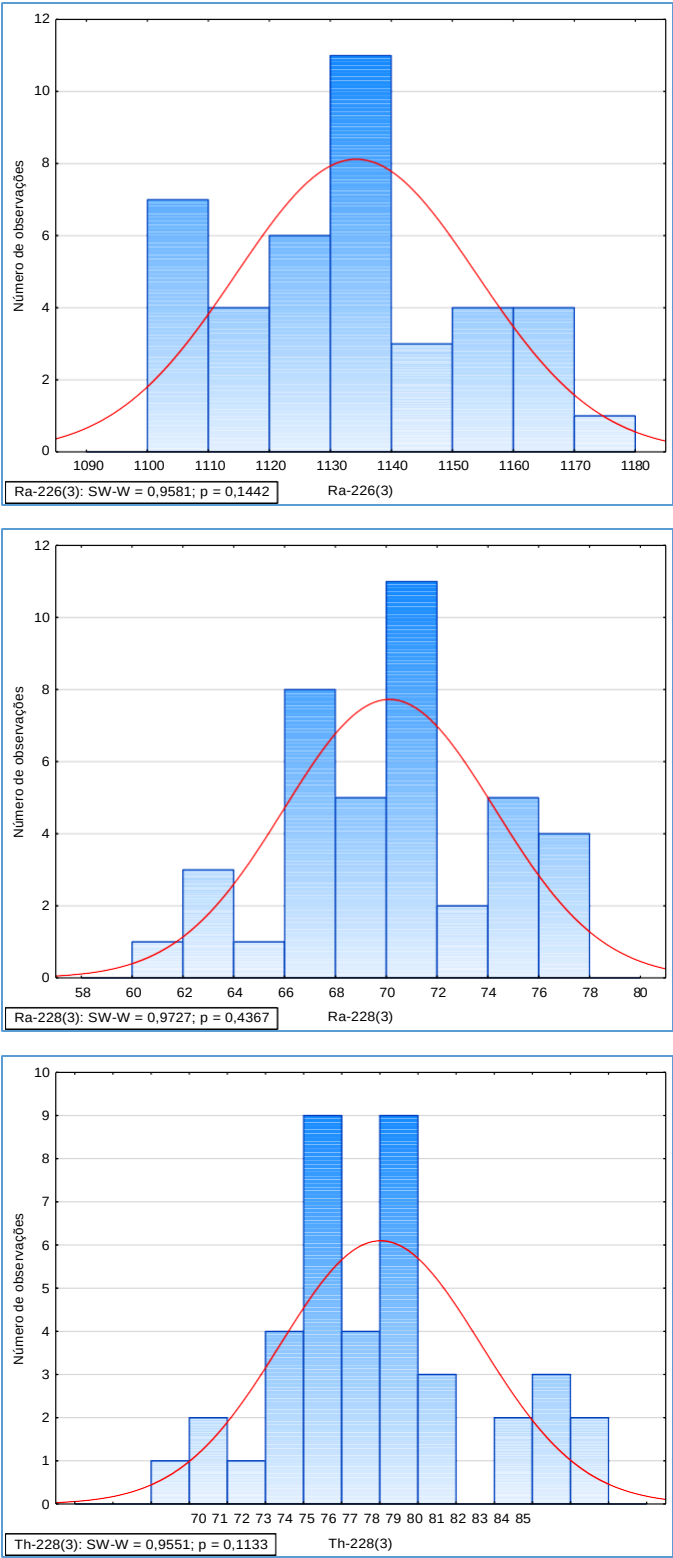
Figura 35 – Histogramas para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U quantificados pelo sistema gama 2.



Fonte: O Autor.

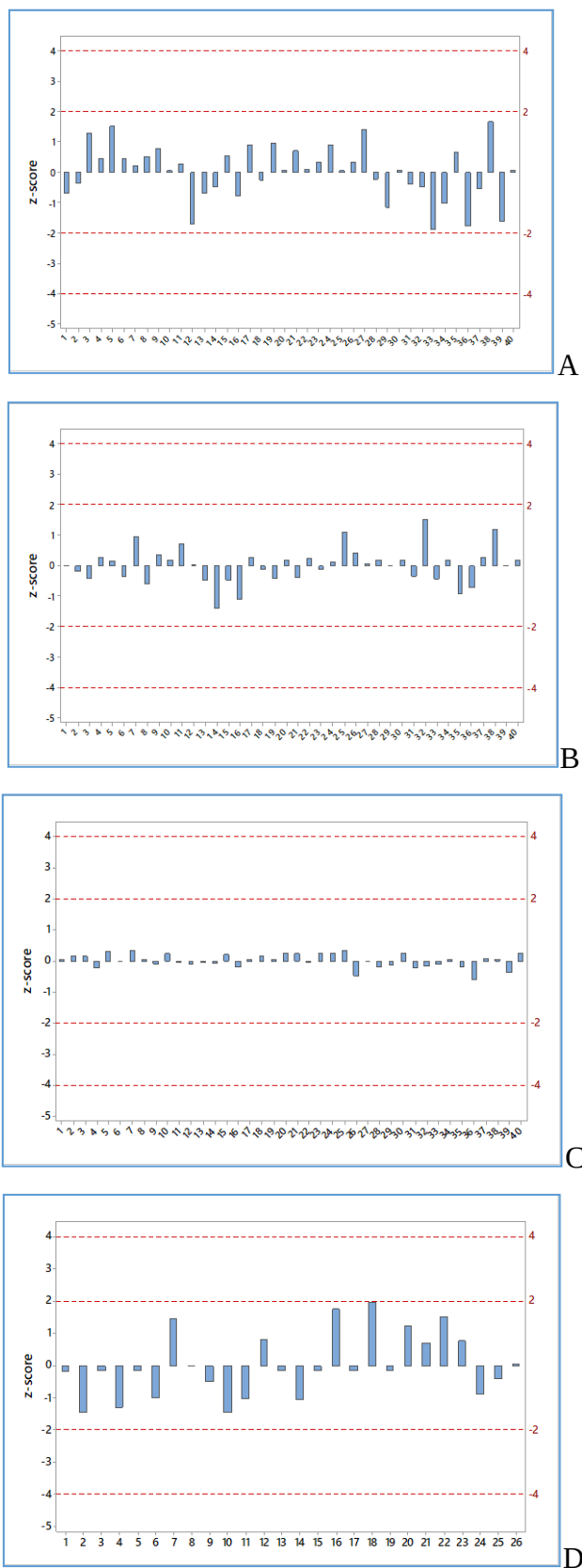
Devido à baixa eficiência, o sistema de espectrometria gama 3 não possibilitou a determinação de ^{238}U pelo fotopico 1001 keV do $^{234}\text{Pa}_m$, por isso apenas ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th puderam ser quantificados.

Figura 36 – Histogramas para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th quantificados pelo sistema gama 3.



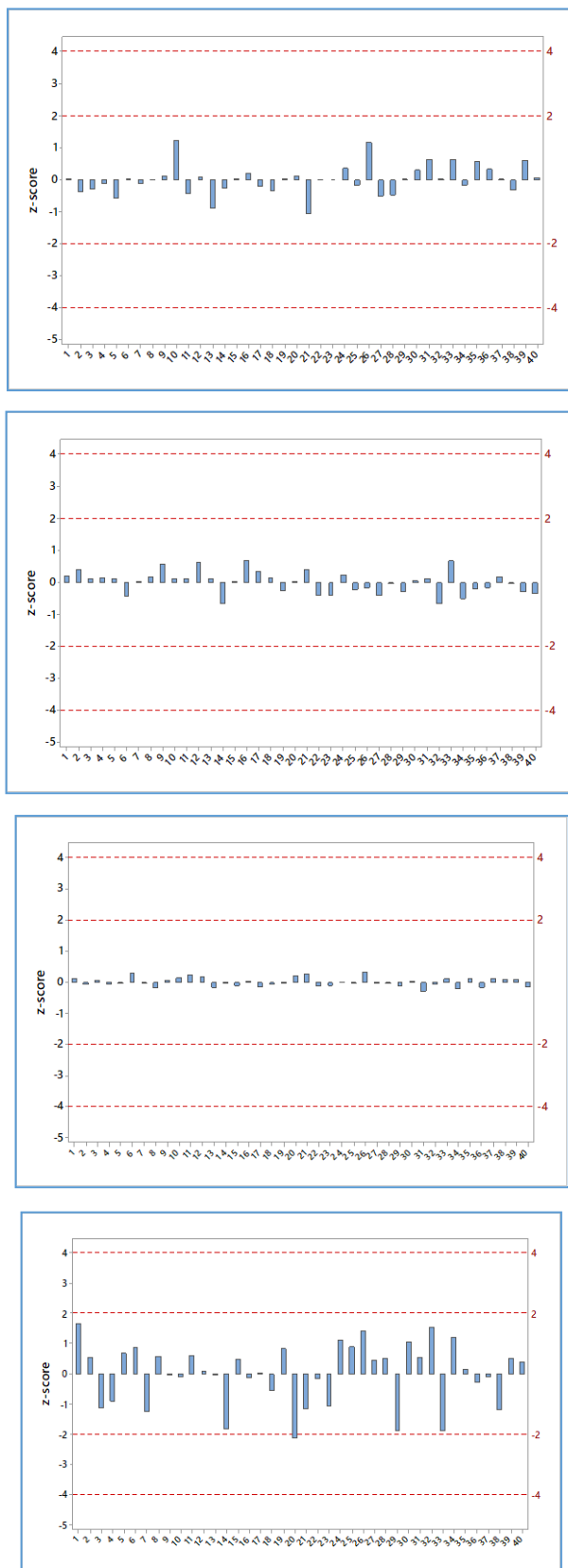
Fonte: O Autor.

Figura 37 – Gráficos de índice z para os radionuclídeos ^{226}Ra (A), ^{228}Ra (B), ^{228}Th (C) e ^{238}U (D) quantificados pelo sistema gama 1.



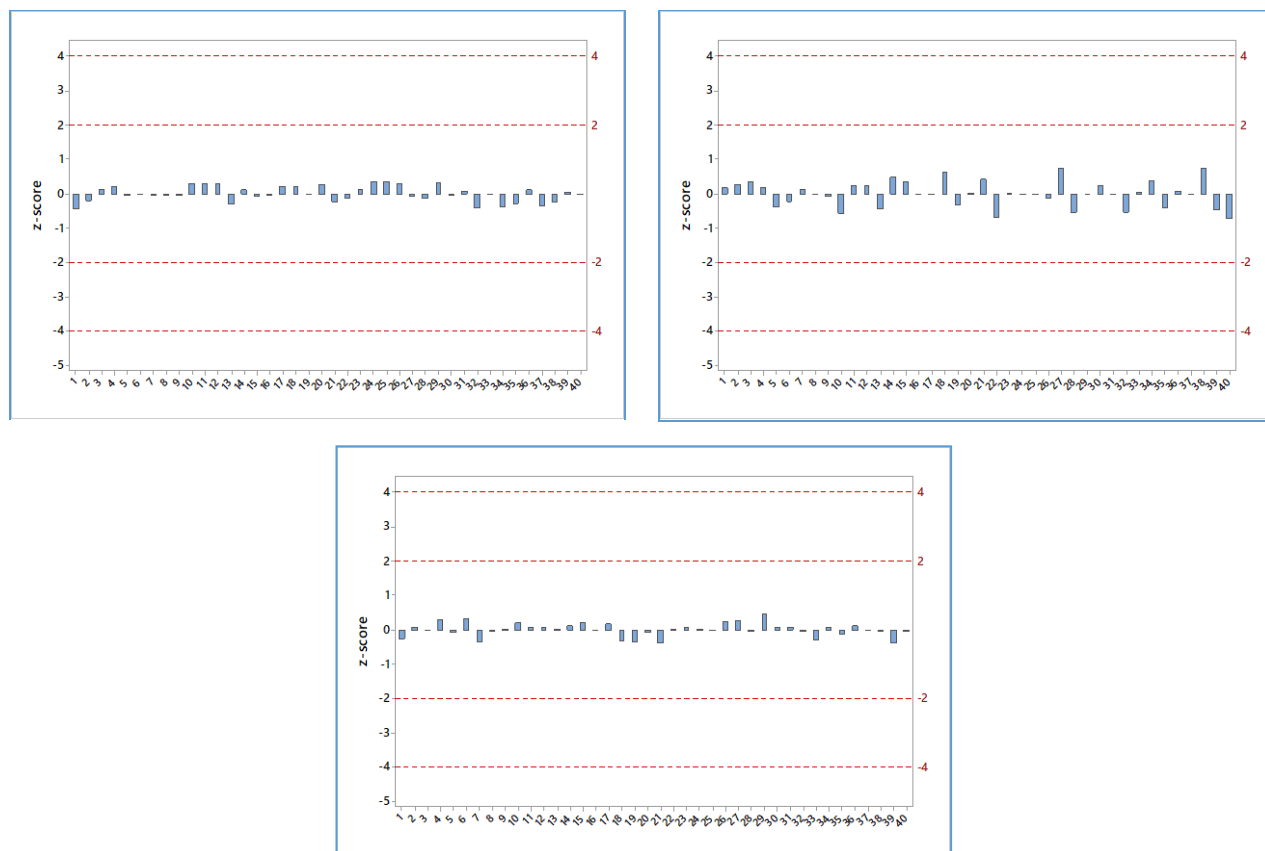
Fonte: O Autor.

Figura 38 – Gráficos de índice z para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U quantificados pelo sistema gama 2.



Fonte: O Autor.

Figura 39 – Gráficos de índice z para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th quantificados pelo sistema gama 3.



Fonte: O Autor.

Foi observado no candidato a material de referência que, para os radionuclídeos naturais ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U , as amostras estiveram dentro do intervalo adequado de -2 a 2 (nível de 95% de confiança), para os detectores 1, 2 e 3. Para estes radionuclídeos, foram observadas distribuições simétricas em forma de sino, indicando a distribuição normal dos valores obtidos nas análises por EGAR. Os valores de concentração de atividade e suas respectivas incertezas são apresentadas na Tabela 21, assim como os p-valores obtidos por meio do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, atestando a normalidade dos resíduos em nível de 95% de confiança.

Tabela 21 - Concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Th e ^{228}Ra e as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança quantificadas por três sistemas de detecção independentes (DET-01, DET-02 e DET-03).

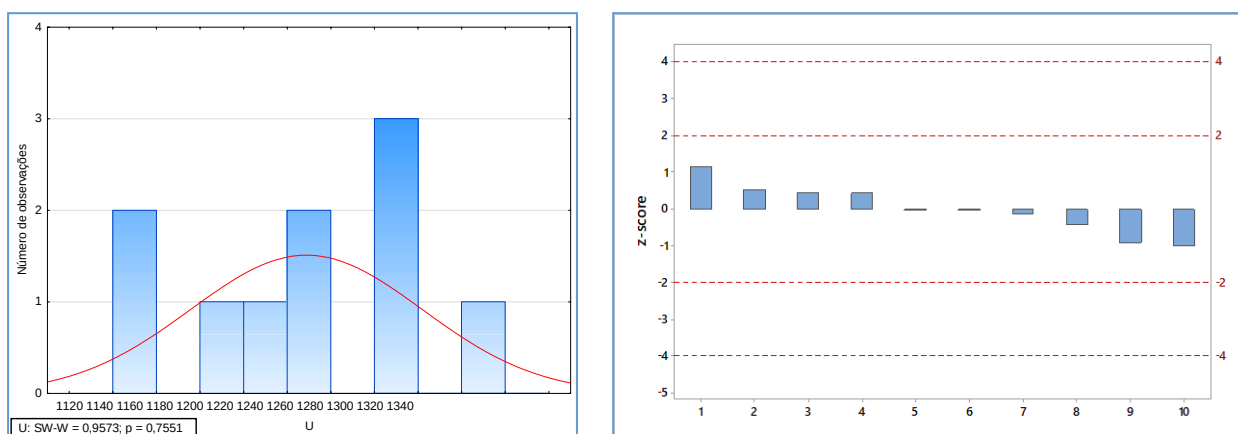
Sistema de detecção	Concentração de atividade (Bq kg^{-1})		
	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th
Det-01	1174 ± 55	86 ± 15	85 ± 26
Det-02	1248 ± 73	89 ± 11	100 ± 24
Det-03	1136 ± 175	70 ± 21	79 ± 26

Fonte: O Autor.

4.2.4.4 Urânio natural por ICP-MS

Dez porções do candidato a material de referência foram analisadas por ICP-MS, para quantificação de urânio. A repetitividade das medições é apresentada na Figura 40 a partir de gráficos de z-score, na qual também é apresentado o histograma dos valores obtidos. Os valores de z-score variaram entre -2 e 2, obtendo-se valores satisfatórios em nível de 95% de confiança.

Figura 40 - Histograma e gráfico de z-score referente aos valores de urânio obtidos por ICP-MS.



Fonte: O Autor.

Os resultados obtidos por análise ICP-MS apresentaram uma incerteza expandida de 7,5 %. A concentração de atividade média de urânio convertida a partir dos resultados da análise por ICP-MS foi $1228 \pm 91 \text{ Bq kg}^{-1}$.

4.3 ETAPA 3 – CARACTERIZAÇÃO E HOMOGENEIDADE DA DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERÊNCIA

Para o estudo de homogeneidade inter-frascos, foram realizadas determinações dos elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr em 18 sub-porções analíticas referentes a seis sub-amostras escolhidas aleatoriamente dentre as pertencentes ao lote de amostras utilizadas nas análises gama.

4.3.1 Estudo de homogeneidade inter-frascos

ANOVA foi realizada com o objetivo de confirmar a homogeneidade inter-frascos do candidato a material de referência. Os histogramas apresentados na Figura 41 refletem a distribuição normal dos resíduos, cujas formas foram semelhantes a um sino com simetria (BINGHAM; FRY, 2010).

Para os elementos químicos, foram observadas distribuições normais. O teste de Shapiro-Wilk também apresentou p-valor maior que 0,05, atestando a normalidade dos dados em nível de confiança de 95%. Portanto, a condição de normalidade dos resíduos, indispensável para a realização da ANOVA, não está sendo violada.

Figura 41 - Histograma da distribuição dos resíduos para Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr e o valor de probabilidade do teste de Shapiro-Wilk para normalidade dos resíduos.

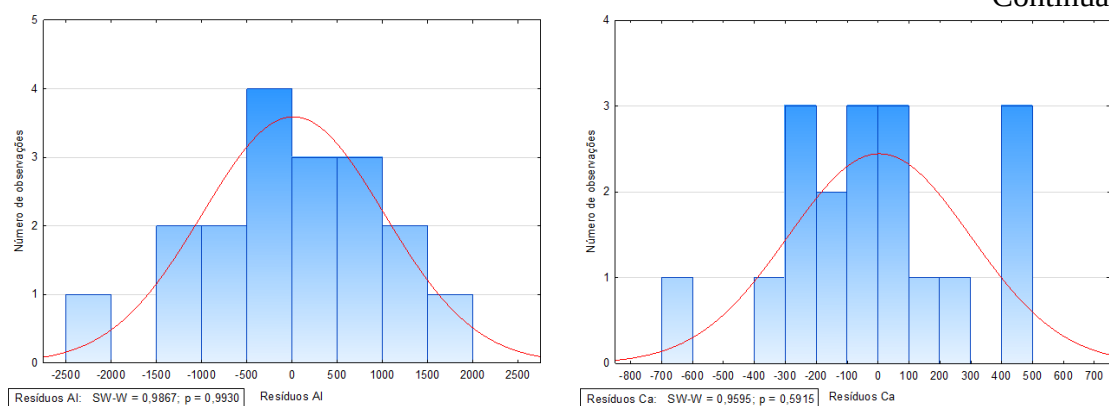
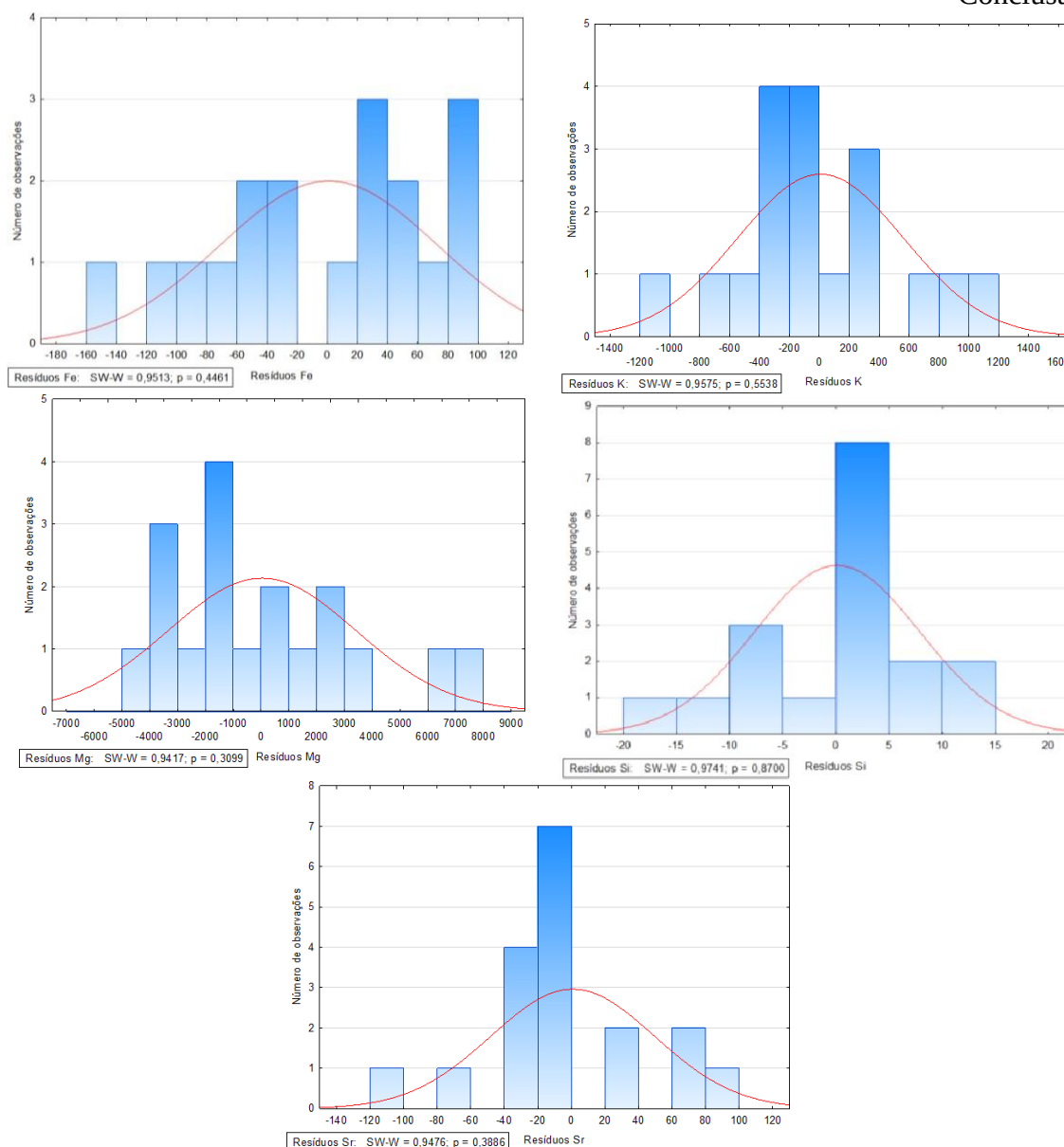


Figura 41 - Histograma da distribuição dos resíduos para Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr e o valor de probabilidade do teste de Shapiro-Wilk para normalidade dos resíduos.

Conclusão



Fonte: O Autor.

Para avaliar a homogeneidade da distribuição dos elementos químicos nos frascos das amostras, foi realizada análise de variância com fator único no nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), considerando-se valor crítico de $F_{5,12}(\alpha = 0,05) = 3,106$ e o valores calculados da estatística $F_{\text{crítico}}$ (Tabela 22). Os resultados médios estão elucidados na Figura 42.

Tabela 22 - Dados da ANOVA fator único para o estudo de homogeneidade inter-frascos do candidato a material de referência. Dados obtidos por EDXRF.

Elemento		gl	SQ	QM	F _{calculado}	Média (mg kg ⁻¹)	Valor-p	F _{crítico}
Al	Amostras	5	21289444	4257889	3,010	58200	0,055	3,106
	Erro	12	16993333	1416111				
	Total	17	38282778					
Ca	Amostras	5	1931667	386333	0,310	84500	0,899	3,106
	Erro	12	15093333	1257778				
	Total	17	17025000					
Fe	Amostras	5	313333	62667	0,510	21900	0,762	3,106
	Erro	12	1466667	122222				
	Total	17	1780000					
K	Amostras	5	17028	3406	0,470	6400	0,794	3,106
	Erro	12	87600	7300				
	Total	17	104628					
Mg	Amostras	5	704444	140889	0,330	5200	0,888	3,106
	Erro	12	5200000	433333				
	Total	17	5904444					
Si	Amostras	5	110671111	22134222	1,380	232000	0,299	3,106
	Erro	12	192420000	16035000				
	Total	17	303091111					
Sr	Amostras	5	369,7	73,94	0,870	150	0,529	3,106
	Erro	12	1020,2	85,02				
	Total	17	1389,9					

gl = graus de liberdade; SQ = Soma Quadrática; QM = Quadrados Médios; F = valor da estatística F de Fisher

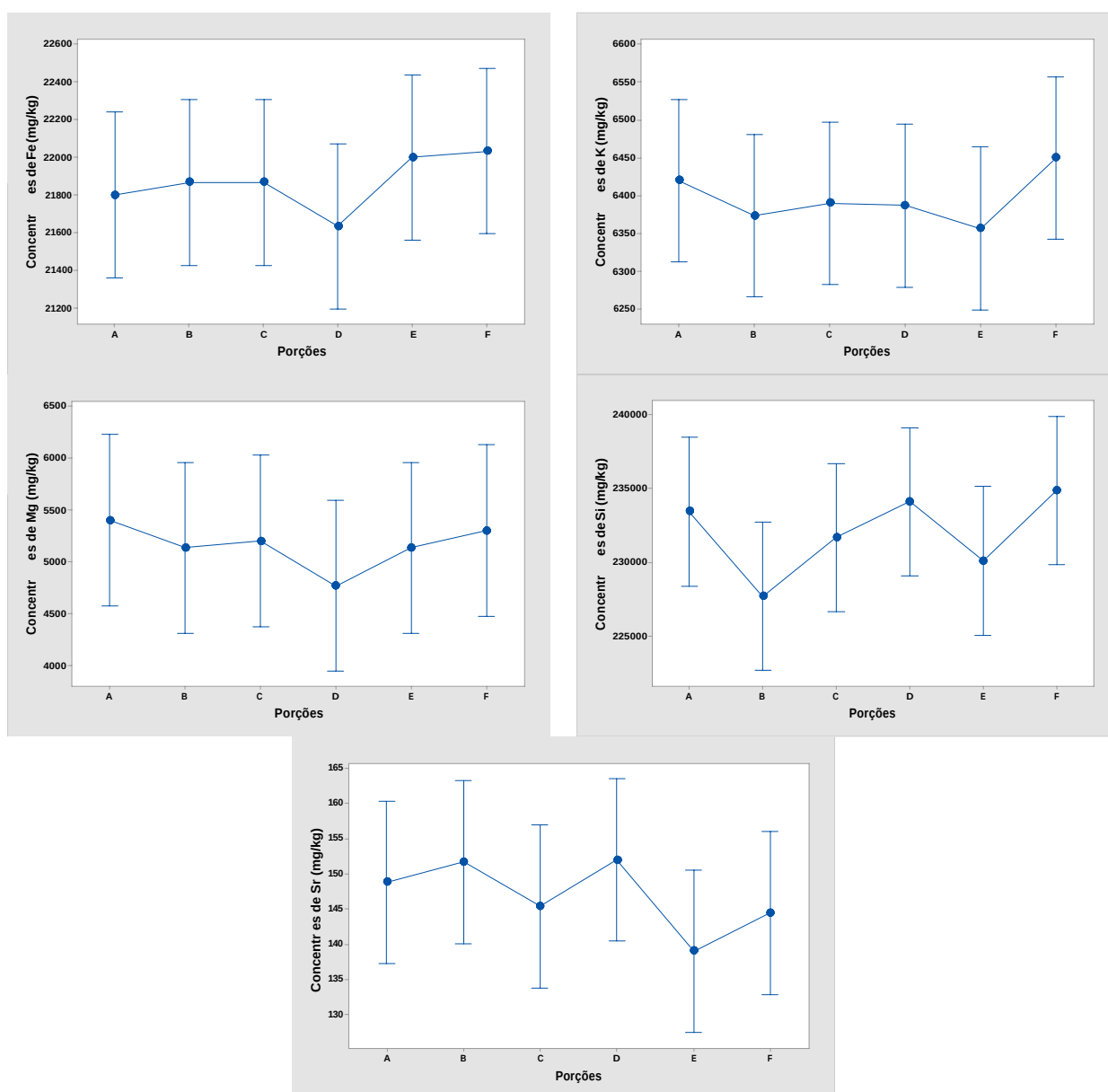
Fonte: O Autor.

4.3.2 Caracterização química

4.3.2.1 Qualidade do procedimento analítico

Os valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para os elementos químicos analisados no material de referência SRM 2709 - *San Joaquin Soil* por EDXRF estão apresentados na Tabela 23.

Figura 42- Intervalos de confiança para as médias representando a homogeneidade inter-frascos para Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr.



Fonte: O Autor.

Tabela 23 - Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinado no material de referência SRM 2709 analisado por

EDXRF (n = 5).

Analito	Concentração (mg kg ⁻¹)		E _n
	Valor obtido	Valor certificado	
Al	79600 ± 4600	75000 ± 600	0,9
Ca	18700 ± 1000	18900 ± 500	-0,1
Fe	33300 ± 1400	35000 ± 1100	-0,9
K	19500 ± 1500	20300 ± 600	-0,5
Mg	12900 ± 2160	15100 ± 500	-0,9
Si	277500 ± 2900	296600 ± 2300	-0,6
Sr	240 ± 11	231 ± 2	0,5

Fonte: O Autor.

Os valores do Número E_n estiveram dentro do intervalo entre -1 e 1 para os materiais de referência analisados, indicando controle da qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança. Ao considerar-se uma incerteza analítica expandida de 20% (valor máximo admitido para a maior parte dos elementos químicos constantes dos certificados de análise dos materiais de referência), os resultados mostram-se satisfatórios, atestando a qualidade do procedimento analítico.

Para a técnica de AAS, foi empregado o material de referência certificado NIST SRM 694 – *Western Phosphate Rock*, cujo valor das frações de massa obtidos, valores de referência nos certificados de análise e números E_n calculados estão apresentados na Tabela 24 para garantir a qualidade do procedimento analítico para a determinação de fósforo nas amostras do candidato a material de referência. O valor obtido encontra-se no intervalo entre -1 e 1 (Tabela 24), faixa considerada adequada em nível de 95% de confiança.

Tabela 24 - Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e valor do Número E_n para P determinado no material de referência certificado NIST SRM

694 – *Western Phosphate Rock*, analisados por FAAS.

Elemento	Valor obtido (mg kg⁻¹)	Valor certificado (mg kg⁻¹)	E_n
P	144000 ± 24000	131800 ± 1300	0,62

Fonte: O Autor.

4.3.2.2 Elementos químicos

Dezoito porções do candidato a material de referência foram analisadas por EDXRF, para quantificação dos elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si e Sr. A Tabela 24 apresenta as médias das concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas porções analíticas do candidato a MR por EDXRF e suas respectivas incertezas.

Tabela 25 - Concentração dos elementos químicos obtidos por EDXRF e suas respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança.

Elemento	Média (mg kg⁻¹)	Max (mg kg⁻¹)	Min (mg kg⁻¹)	n
Al	58200	60200	55800	18
Ca	84500	86200	82000	18
Fe	21900	22500	21300	18
K	6400	6540	6240	18
Mg	5200	6600	4300	18
Si	232000	236800	223800	18
Sr	150	158	122	18

Max = concentração máxima; Min = concentração mínima; n = número de amostras

Fonte: O Autor.

Vinte porções do candidato a material de referência foram analisadas por FAAS, para quantificação de fósforo. Os resultados obtidos por análise FAAS apresentaram uma incerteza expandida de 10,4 %. A concentração média de fósforo no candidato a material de referência obtida por FAAS foi 41.750 ± 4350 mg kg⁻¹. Os valores foram semelhantes aos obtidos por Souza (2006) com 56.400 mg kg⁻¹ para o fosforito e 37.400 mg kg⁻¹ para o fosforito arenoso.

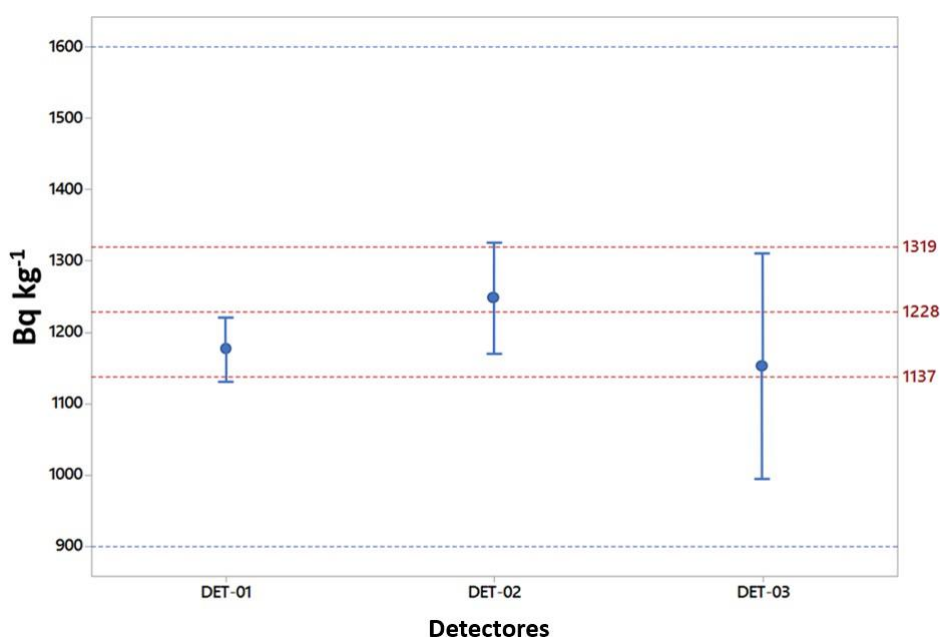
4.4 ETAPA 4 – COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS

A Etapa 4 envolveu o tratamento estatístico dos resultados obtidos dos radionuclídeos naturais e elementos químicos por diversas técnicas analíticas para a consolidação das médias dos analitos quantificados no candidato a MR.

4.4.1 Valor “certificado”

As concentrações de urânio foram determinadas pelas técnicas analíticas EGAR e ICP-MS. Assumindo-se equilíbrio secular, optou-se por utilizar as concentrações de atividade obtidas para ^{226}Ra devido à melhor estimativa de incerteza analítica. Os resultados obtidos por análise ICP-MS apresentaram uma incerteza expandida de 7,5 %. A concentração de atividade média de urânio convertida a partir dos resultados da análise por ICP-MS foi $1228 \pm 91 \text{ Bq kg}^{-1}$. A Figura 44 apresenta os valores de concentração de atividade do urânio obtida nos detectores 1, 2 e 3 e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança. As médias de concentração de atividade de urânio obtidas para os três detectores encontram-se dentro dos limites de incerteza para os valores de concentração de atividade obtidos para urânio na análise por ICP-MS. Obviamente, a menor eficiência do sistema de detecção 1 proporcionou resultados com incerteza analítica maior que os demais sistemas de detecção (Figura 43).

Figura 43- Comparação entre os resultados obtidos para urânio.



Fonte: O Autor.

4.4.2 Valores “recomendados”

Os valores de concentração de atividade do candidato a material de referência analisado EGAR para quantificação dos radionuclídeos ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{226}Ra estão compilados na Tabela 26, que apresenta as médias das concentrações de atividade (Bq kg^{-1}) e suas respectivas incertezas.

Tabela 26 - Concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th .

Radionuclídeo	Concentração de atividade (Bq kg^{-1})	Incerteza* (Bq kg^{-1})
^{226}Ra	1231	134
^{228}Th	90	25
^{228}Ra	85	21

*Incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança

Fonte: O Autor.

4.4.3 Valor de “referência”

Os valores de concentração do candidato a material de referência analisado por EDXRF, e por FAAS para quantificação dos elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Sr e P estão compilados na Tabela 27, que apresenta as médias das concentrações (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas.

Tabela 27 - Concentração dos elementos químicos.

Elemento	Média (mg kg^{-1})	Incerteza* (mg kg^{-1})
Al	58200	4600
Ca	84500	1000
Fe	21900	1400
K	6400	1560
Mg	5200	1200
Si	232000	29400
Sr	150	10
P	41750	4350

*Incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança

Fonte: O Autor.

4.4.4 Certificado de análise

O leiaute do certificado de análise contempla os valores certificados, recomendados e de referência para o candidato a MR de solo naturalmente enriquecido em radionuclídeos naturais, assim como as recomendações de uso do material de referência.

Certificado de Análise

CRCN-NE-RAD-1 - Solo Naturalmente Enriquecido de Radionuclídeos

Data de emissão: agosto de 2019.

Valores Recomendados

(Baseado no peso seco)

Data de referência: 30 de agosto de 2017

Radionuclídeo	Valor certificado (Bq kg ⁻¹)	Incerteza analítica (Bq kg ⁻¹)	n
²³⁸ U	1228	91	10
Radionuclídeo	Valor recomendado (Bq kg ⁻¹)	Incerteza analítica (Bq kg ⁻¹)	n
²²⁶ Ra	1231	134	120
²²⁸ Th	90	25	120
²²⁸ Ra	85	21	120
Elemento	Valor de referência (mg kg ⁻¹)	n	
Al	58200	18	
Ca	84500	18	
Fe	21900	18	
K	6400	18	
Mg	5200	18	
Si	232000	18	
Sr	150	18	
P	41750	20	

Os valores acima indicados foram estabelecidos com base em resultados estatisticamente válidos apresentados pelo SEAMB/CRCN-NE em 2019.

Uso pretendido

Esta cápsula destina-se a ser utilizada como material de referência para a medição de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Th e ^{228}Ra em amostras de regiões anômalas. Também pode ser usado como material de controle de qualidade para avaliação do trabalho analítico de um laboratório, para a validação de métodos analíticos e para garantia de qualidade dentro de um laboratório.

Origem e preparação do material

A amostra de solo naturalmente enriquecido de radionuclídeos foi coletada na área de ocorrência de afloramento de fosforito uranífero, no Litoral Norte de Pernambuco, no Brasil. O material foi seco em estufa e depois triturado para passar através de peneira com 0,060 mm de abertura e, em seguida, homogeneizado.

Homogeneidade

A homogeneidade dos radionuclídeos no material encapsulado foi avaliada pela determinação dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Th e ^{228}Ra utilizando espectrometria gama de alta resolução. A variabilidade entre e dentro das cápsulas foi avaliada (com base no teste F, com nível de confiança de 95%) e indicou que a contribuição devido à heterogeneidade do material era pequena e, portanto, o material pode ser utilizado.

Instruções de uso

Não é aconselhável a abertura das cápsulas. As cápsulas devem ser colocadas diretamente sobre o detector.

Instruções legais

O SEAMB-CRCN-NE não oferece garantias, expressas ou implícitas, com respeito aos dados contidos nesta folha de referência e não será responsável por qualquer dano que possa resultar do uso de tais dados.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho desenvolveu diversas etapas necessárias para a preparação, caracterização das propriedades físicas e químicas e certificação de um material de referência para radionuclídeos naturais em solo. A partir deste estudo, conclui-se que:

1. O candidato a material de referência atingiu nível adequado para a granulometria, obtendo-se um material com tamanho de partículas adequado para o emprego na rotina analítica de laboratórios;
2. Os valores de umidade residual do candidato a material de referência indicaram a qualidade e confiabilidade na preparação do material;
3. A análise de estanqueidade dos recipientes das amostras foi apresentada no trabalho como uma ferramenta inovadora que garantiu a qualidade do processo de envase das amostras, diminuindo erros analíticos decorrentes do escape do gás radônio;
4. O estudo de homogeneidade com o emprego da Espectrometria Gama de Alta Resolução demonstrou um material estatisticamente homogêneo para os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ac ;
5. A caracterização dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{238}U pelas técnicas de Espectrometria Gama de Alta Resolução e Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente apresentaram resultados satisfatórios devido à validação realizada com materiais de referência certificados, demonstrando a capacidade analítica SEAMB-CRCN-NE. O controle estatístico da qualidade demonstrou um protocolo analítico robusto, o que minimiza a ocorrência de erros sistemáticos até em análises rotineiras;
6. A comparação dos tempos de medição demonstrou a possibilidade de obtenção de bons resultados mesmo com tempos de 1.200 segundos, permitindo maior rapidez de análise para o usuário;
7. Conseguiu-se obter um material estatisticamente homogêneo quanto à distribuição dos elementos químicos alumínio, cálcio, ferro, potássio, magnésio, estrôncio e silício;
8. A caracterização dos elementos químicos alumínio, cálcio, ferro, potássio, magnésio, estrôncio e silício, por EDXRF e a determinação de fósforo por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS foram adequadas devido à validação realizada com materiais de referência certificados;

9. Foi possível a certificação das concentrações de atividade de urânio realizada adequadamente pela comparação dos seus resultados obtidos em diferentes técnicas analíticas;

O candidato a material de referência de solo naturalmente enriquecido de radionuclídeos mostrou-se totalmente adequado a produção e distribuição, possibilitando diminuir uma deficiência nacional e contribuir para o enriquecimento científico.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência - Guia 34**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

AKSOY, A.; AHMED, M.; MATTER, W. S. A.; EL-NAGGAR, Z. R. Gamma-ray spectroscopic and PIXE analysis of selected samples from the phosphorite deposits of Northwestern Saudi Arabia. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 253, p.517–5213, 2002.

ALMEIDA, M. G. **Estudo para o aproveitamento do urânio como sub-produto da fosforita do Nordeste do Brasil**. Dissertação. (Mestrado em Química) - Instituto de Química da USP, São Paulo, 1974, 78p.

AMARAL, R. S. **Dose na população da Região Urano-Fosfática Pernambucana devida à presença de urânio e ^{226}Ra nos cultivares**. Tese. (Doutorado em Tecnologias Nucleares) - IPEN/USP, São Paulo, 1994, 109p.

AMARAL, R. S. **Determinação de urânio na fosforita por meio de medidas radiométricas e análise por ativação**. Dissertação. (Mestrado em Ciências e Tecnologia Nuclear) - UFPE, Recife, 1987, 143 p.

AQUINO R. R. **Avaliação da radioatividade natural nas areias das praias da grande Vitória, Espírito Santo**. Dissertação. (Mestrado em Tecnologias Nucleares) - IPEN/USP, São Paulo, 2010, 79p.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia para Qualidade em Química Analítica: Uma Assistência a Acreditação**. 1.ed. – Brasília: ANVISA, 2004.

BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. D.; FRANÇA, E. J. A semiempirical approach for the determination of HPGe detector photopeak efficiency aiming at k0-INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, p.209-215, 2000.

BAYLE, S.; AZÉMA, N.; BERHO, C.; POUET, M. F.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; THOMAS, O. Study of heterogeneous suspensions: A new quantitative approach coupling laser granulometry and UV-vis spectrophotometry. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 262, p.242–250, 2005.

BERETKA, J.; MATHEW, P. J. Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. **Health Physics**, v.48, p.87-95, 1985.

BHARTI, R. R.; KALIMUTHU, R.; RAMAKRISHNAN, D. Spectral pathways for exploration of secondary uranium: An investigation in the desertic tracts of Rajasthan and Gujarat, India. **Advances in Space Research**, v.56, p.1613-1626, 2015.

BINGHAM, N. H.; FRY, J. M. **Regression Linear Models in Statistics**. London: Springer-Verlag Limited, 2010. Disponível em: <https://rufiismada.files.wordpress.com/2012/02/regression_linear_models_in_statistics.pdf>Acesso em: 19 jan. 2019.

BOURDON, G. M.; HENDERSON, C. C.; LUDSTROM S.P.; TURNER. P. **Reviews in mineralogy & geochemistry. Uranium Series Geochemistry**, v.52, Chantilly, Virginia: Mineralogical Society of America, 2003, 656p.

CABRAL, P. **Erros e Incertezas nas Medições**. IEP – Instituto Electrotécnico Português, Laboratório de Metrologia e Ensaios & ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto, Departamento de Física. Portugal, 2004.

CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e tecnologia dos alimentos**. São Paulo: Manole, 2015, 548 p.

CANBERRA. **Germanium detectors**. Meriden, 2003. 99 p.

CANBERRA. **Genie 2000 2.3**. Customization tools manual. Meriden: Canberra, 2009. 587p.

CARDOSO, M. H. W. M.; NÓBREGA, A. W.; VITAL, H. C.; ABRANTES, S. Preparação de um material de referência certificado para controle de agrotóxicos em hortifrutigranjeiros: estudo da homogeneidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2, p.429-438, 2010.

CID, S. A. **Evolução temporal da incorporação de $^{137}\text{Cs}^+$, K^+ e Na^+ em plantas frutíferas tropicais e suas correlações com a fisiologia vegetal**. Dissertação de Mestrado em Física, Rio de Janeiro, UFF, 2011, 71p.

CIOROIANU, T. M.; BUNUS, F.; FILIP, G. **Environmental considerations on uranium and radium from phosphate fertilizers**. 1998. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/051/32051590.pdf> Acesso em: 19 jan. 2019.

COMAR. **International Database for Certified Reference Materials**. Disponível em: <<http://www.comar.bam.de/en/>>. Acesso em: 31 out. 2019.

COSTA JÚNIOR, C. E. O.; SILVA, E. B.; AMARAL, A.; SILVA, C. M.; SANTOS JÚNIOR, J. A. Pb-210 irradiation dose estimation for inhabitants living in high natural background areas on Pernambuco/Brazil. **International Journal of Low Radiation**, v.9, p.12-22, 2013.

DIAS DA CUNHA, K. M. A. **Contribuições ao estudo da exposição ocupacional ao tório no Brasil**. Tese. (Doutorado em Ciências Biofísicas) - UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

DIMOVA, N.; KINOVA, L.; VELEVA, B.; SLAVCHEV, B. Radiochemical procedures for determination of naturally occurred uranium isotopes in environmental samples. **Geology and Geophysics**, v. 46, p. 241-246, 2003.

DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfato no Brasil**. Dissertação. (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014, 107 p.

EL AFIFI, E.M.; AWWAD, N.S. Characterization of the TE-NORM waste associated with oil and natural gas production in Abu Rudeis, Egypt. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 82, p. 7-19, 2005.

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

ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. (Eds). **Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, 3^{ed}, 2012. Disponível em: <www.eurachem.org>. Acesso em: 06 nov. 2018.

EMONS, H.; FAJGELJ, A.; VAN DER VEEN, A. M. H.; WATTERS, R. New definitions on reference materials. **Policies and Concepts**, v. 10, p. 576-578, 2006.

FARIAS, E. E. G. **Determinação de ^{238}U e ^{232}Th em amostras ambientais por espectrometrias alfa e gama**. Dissertação. (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - UFPE, Recife, 2011, 87 p.

FARIAS, E. E. G. **Exalação de radônio-222 em solos: parâmetros para modelagem e métodos de determinação**. Tese. (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - UFPE, Recife, 2016, 171 p.

FERNANDES, E. A. N.; GONZAGA, C. L.; SARRIÉS, G. A.; BACCHI, M. A.; SARRIES, S. R. V.; KATO, L. S.; REYES, A. E. L. Revalidation and long-term stability of soybean reference material IAEA-361. In: **13TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL REFERENCE MATERIALS (BERM 13)**, Vienna, 2012.

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

HAZIN, C. A.; M. H. P. GAZINEU; H. J. KHOURY ; S. V. SILVEIRA . Natural radionuclides in mineral sand products from a processing plant in Northeastern Brazil. **AIP Conference Proceedings**, v. 1034, p. 303-306, 2008.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **TECDOC-825. Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1993, 159p.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Development and use of reference materials and quality control materials**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2003a, 113p.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. TECDOC-1363. **Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data**. Vienna, International Atomic Energy Agency, 2003b, 179p.

IRD - INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA. **Relatório 2000-2010**. Disponível em: <<http://memoria.cnen.gov.br/doc/pdf/Relatorios/IRD%20-%20RELATORIO%20-%202000-2010.pdf>> Acesso em: 30 dez. 2018.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/IEC Guide 43:1997 Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes and Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies**, Geneva, Switzerland, 1997.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. Geneva, Switzerland, ISO, 2005. 66p.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO Guide 35 -. Reference materials – General and statistical principles for certification**. Geneva, Switzerland, 2006.

JACKSON, K.W. **Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry**, Chichester: John Wiley & Sons Ltda, 1999, 484p.

JANSSENS, K.; VINCZE L.; ADAMS F.; JONES K. W. Synchrotron radiation induced X-ray micro analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.283, 98p., 1993.

KRAMER. K. J. M.; KRAMER, G. N.; MUNTAU, H. **Practical manual for the production of laboratory reference materials**. Bergen: Mermayde, 2003.

KRUG, F. J., NOBREGA, J. A., OLIVEIRA, P. V. Espectrômetro de absorção atômica Parte 1. **Fundamentos e atomização com chama**. Apostila, Universidade de São Paulo, 2004. 40p.

LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J. M.; PEARLMAN, I. **Table of Isotopes**, 6.ed. New York, John Wiley, 1967. 594p.

LIU, G.; LUO, Q.; DING, M.; FENG, J. Natural radionuclides in soil near a coal-fired power plant in the high background radiation area, South China. **Environmental Monitoring and Assessment**, 187: 356, 2015.

LLAURADÓ, M.; TORRES, J. M. TENT, J.; SAHUQUILLO, A.; MUNTAU, H.; RAURET, G. Preparation of a soil reference material for the determination of radionuclides. **Analytica Chimica Acta**, v.445, p.99-106, 2001.

LOBATO, L. M.; PIMENTEL, M. M.; CRUZ, S. C. P.; MACHADO, N.; NOCE, C. M.; ALKMIM, F. F. U–Pb geochronology of the Lagoa Real uranium district, Brazil: Implications for the age of the uranium mineralization. **Journal of South American Earth Sciences**, v.58, p.129-140, 2015.

MACIEL, J. A. N. **Avaliação de radionuclídeos primordiais em solos nativos com diferentes atividades agrícolas no Estado de Pernambuco**. Tese. (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - UFPE, Recife, 2017, 83p.

MALANCA, A.; PESSINA, V.; DALLARA, G. Assessment of the natural radioactivity in the Brazilian State of Rio Grande do Norte. **Health Physics**, v.65, p. 298-302, 1993.

MALCZEWSKI, D.; TEPER, L.; DORDA, J. Assessment of natural and anthropogenic radioactivity levels in rocks and soil in the environs of Swieradow Zdroj in Sudetes, Poland, by in situ gamma-ray spectrometry. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.73, p. 233-245, 2004.

MAGALHÃES, M. R. L. **Concentrações naturais de elementos químicos da classe insecta do fragmento florestal de Mata Atlântica Reserva Charles Darwin**, Dissertação. (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - UFPE, Recife, 2015, 98p.

MARISCO E. T. **Bioacumulação de ^{210}Po e ^{210}Pb em pescado**. Tese de Doutorado em Higiene Veterinária e processamento Tecnológico de Produtos de Origem Animal, Rio de Janeiro, UFF, 2005, 155p.

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

MOURA, C. L.; ARTUR, A. C.; BONOTTO, D. M.; GUEDES, S.; MARTINELLI, C. D. Natural radioactivity and radon exhalation rate in Brazilian igneous rocks. **Applied Radiation and Isotopes**, v.69, p.1094–1099, 2011.

NORDSTROM, D. K.; MCNUTT, R. H.; PUIGDOMENECH, I.; SMELLIE, J. A. T.; WOLF, M. Ground water chemistry and geochemical modeling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and the Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v.45, p.249-287, 1992.

NUNES, J. A. **Desenvolvimento de método para determinação de Ag, As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb e Se em sangue por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) utilizando diluição das amostras em meio alcalino**. Dissertação. (Mestrado em Toxicologia) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP, Ribeirão Preto, 2009. 77 p.

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

OKUMURA, F; CAVALHEIRO, E T. G.; NOBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Química Nova**, v.27, p.832-836, 2004.

PAIVA, J. D. S.; SOUSA, E. E.; FARIAS, E. E. G.; CARMO, A. M.; SILVA FILHO, C. A.; DE FRANÇA, E. J. Applied tools for determining low-activity radionuclides in large environmental samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.306, p. 631-636, 2015.

PANITZ, M. A. **Dicionário técnico: português-inglês**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2003. p. 227.

PANTUZZO, F. L. **Modelo para correlação de litologias complexas utilizando perfis de espectrometria de raios gama naturais**. Dissertação. (Mestrado em Ciências Geofísicas Geológicas) - UFPA, Belém, 1996, 114p.

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

PAYE, H. S. **Teor e distribuição de elementos terras raras e comparação de métodos de extração de elementos traço em solos brasileiros**. Dissertação. (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1980, 95p.

PHAM, M. K.; LA ROSA, J.; LEE, S. H.; POVINEC, P. P. **Report on the Worldwide Intercomparison IAEA-414: Radionuclides in Mixed Fish from Irish Sea and the North Sea**, IAEA/AL/145, IAEA/MEL/73, 2004.

POGGI, C. M. B.; FARIAS, E.G, SILVEIRA, P. B, SILVA FILHO, C. A.; FRANÇA, E. J.; GAZINEU, M. H. P.; HAZIN, C. A. ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K in scales from boilers of industrial installations. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.305, p.667-672, 2015.

POGGI, C. M. B. **Radionuclídeos em incrustações formadas por caldeiras de instalações industriais de Pernambuco: caracterização química e radiométrica**. Tese. (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - UFPE, Recife, 2016, 129p.

RACHKOVA, N. G.; SHUKTOMOVA, I. I.; TASKAEV, A. I. The State of Natural Radionuclides of uranium, radium, and thorium in soils. **Eurasian Soil Science**, v.43, p.651-658, 2010.

RAGHEB, M.; KHASAWNEH, M. Uranium fuel as by product of phosphate fertilizer production. **1st International Nuclear and Renewable Energy Conference (INREC10)**, Amman, Jordânia, 2010. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/224137243_Uranium_fuel_as_byproduct_of_phosphate_fertilizer_production > Acesso em: 12 jun. 2018.

RAMACHANDRAN, T. V. Environmental thoron (^{220}Rn): A review. **Iran Journal of Radiation Research**, v.8, p.129-147, 2010.

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

SAAD, S. **Aspectos econômicos do aproveitamento do urânio associado aos fosfatos do Nordeste**. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Boletim n.7, 1974.

SANTOS, A. M. P.; SANTOS, L. O.; BRANDÃO, G. C.; LEÃO, D. J.; BERNEDO, A. V. B.; LOPES, R. T.; LEMOS, V. A. Homogeneity study of a corn flour laboratory reference material candidate for inorganic analysis. **Food Chemistry**, v. 178, p. 287-291. 2015.

SANTOS JÚNIOR, J. A. **Avaliação radiométrica do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em uma área anômala do agreste de Pernambuco**. Tese. (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - UFPE, Recife, 2009, 216p.

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

SHAKHASHIRO, A.; DOHERTY, P.; LOGAR, J. K.; VODENIK, B.; VERHEYEN, L.; TAGGART, M. New certified reference materials and proficiency test for environmental radioactivity measurements. **Accreditation and Quality Assurance**, v.21, p.351–360, 2016.

SILVA FILHO, C. A.; FRANÇA, E. J. ; SOUZA, E. M. ; RIBEIRO, F. C. A. ; SANTOS, T. O.; FARIAS, E. E. G. ; ARRUDA, G. N. ; SOUZA NETO, J. A. ; HONORATO, E. V. ; HAZIN, C. A. . Radioactive risk evaluation of mineral water in the Metropolitan Region of Recife, Northeastern Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 1215-1220, 2012.

SILVA NETO, J. C. **Metrologia e controle dimensional: conceitos, normas e aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 264 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. Ed. São Paulo. Bookman, 2002, 836p.

SMODIŠ, B., ŠTOK, M., ČERNE, M.; PLANINSEK, P.; BENEDIK, L. Radioanalytical techniques for the determination of ^{238}U , ^{226}Ra and ^{210}Pb in the environment. **Radiochimica Acta**. v.101, p.519-524, 2013.

SOUZA, E. M. **Levantamento radiométrico das unidades estratigráficas da Bacia Paraíba**. Dissertação. (Mestrado em geologia) - UFPE, Recife, 1999. 152p.

SOUZA, E. M. **Estratigrafia da sequência clástica inferior (andares Coniaciano-Maastrichtiano inferior) da Bacia da Paraíba e suas implicações paleogeográficas**. Tese. (Doutorado em geologia) - UFPE, Recife, 2006. 351p.

STEPHENS, J. L. **Schauen'an outline of theory and problems of beginning statistics**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1998, 432p.

STRACHNOV, V.; VALKOVIC, V.; ZEISLER, R.; DEKNER, R., Report on the Intercomparison Run IAEA-312: ^{226}Ra , Th and U in Stream Sediment. **IAEA/AL/036**, IAEA, Vienna, Austria, 1991a.

STRACHNOV, V.; VALKOVIC, V.; ZEISLER, R.; DEKNER, R., Report on the Intercomparison Run IAEA-314: ^{226}Ra , Th and U in Stream Sediment. **IAEA/AL/038**, IAEA, Vienna, Austria, 1991b.

TEIXEIRA, J. B. G.; SILVA, M. G.; MISI, A.; CRUZ, S. C. P.; SILVA SÁ, J. H. Geotectonic setting and metallogeny of the northern São Francisco craton, Bahia, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v.30, p.71-83, 2010.

TSOULFANIDIS, N.; LANDSBERGER, S. **Measurement and detection of radiation**. Flórida: CRC Press, 2015, 606p.

ULRICH, J. C. **Preparação e caracterização de um material de referência de peixe**. Tese. (Doutorado em Tecnologias Nucleares) - IPEN/USP, São Paulo, 2011, 129p.

UNSCEAR - UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. **General Assembly reports and resolutions**. Disponível em: <http://www.unscear.org/unscear/en/general_assembly_all.html> Acesso em: 23 mai. 2015.

UNSCEAR - UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. **Sources and effects of ionizing radiation**. United Nations, New York, 2000.

VASCONCELOS, D.C. **Estudo da radioatividade natural em areias de praias do extremo sul da Bahia utilizando métodos de análises nucleares**. Tese. (Doutorado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010, 213 p.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. **Modern methods for trace element determination**. West Sussex: John Wiley & Sons, 1997, 330 p.

VERÍSSIMO, C U. V.; SANTOS, R. V.; PARENTE, C. V.; OLIVEIRA, C. G.; CAVALCANTI, J. A. D.; NOGUEIRA NETO, J. A. The Itataia phosphate-uranium deposit (Ceará, Brazil) new petrographic, geochemistry and isotope studies. **Journal of South American Earth Sciences**, v.70, p.15-144, 2016.

JCGM. **International vocabulary of metrology**: Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3. ed. Paris, 2012. (JCGM 200: 2012). Disponível em: <http://www.bipm.org/utis /common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2018.

WALENCIK-ŁATA A.; KOZŁOWSK A.; MIETELSKI B. J. W.; FREIRE F. D.; SOUZA S. O. The study of natural and artificial radionuclides incorporation in teeth and head bones of animals lived nearby Caetité uranium mine, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.162-163, p.39-44, 2016.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: VCH, 1999, 964 p.

WHITE, M. G. Uranium in the marine phosphate deposits neat Recife, State of Pernambuco, Northeast Brazil. **Engenharia Mineração e Metalurgia**, v.160, p.209–210, 1958.

ANEXO A

Fotopicos da série de decaimento do ^{238}U .

Radionuclídeo	Energia (keV)	Intensidade gama (%)	Observação
^{234}Th	63,290	4,471	Todos os fotopicos com intensidade gama baixa; a linha 92,8 keV é confiável se a deconvolução do espectro estiver adequada.
Meia-vida = 24,1 dias	92,380	2,599	
Incerteza = 39,34%	92,800	2,562	
	112,310	2,560	
^{234}Pa	131,290	20,00	Somente 0,13% dos ramos de decaimento ocorre por meio deste estado isomérico. Maior parte das linhas não recomendadas se o teor de ^{238}U é baixo.
Meia-vida = 6,7 horas	883,240	12,00	
Incerteza = 60,02%	733,220	8,600	
	152,690	6,700	
	698,850	4,600	
	898,650	4,100	
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,030	0,390	Boa concordância entre os fotopicos, mas com baixa intensidade gama.
Meia-vida = 1,17 minutos	766,360	0,207	
Incerteza = 28,46%			
^{230}Th	67,672	0,376	Este pico pode ser empregado para avaliação de desequilíbrio se precisão suficiente for obtida, principalmente ao utilizar detectores do tipo planar.
Meia-vida = 75380 anos			
Incerteza = 16,41%			
^{226}Ra	186,210	3,50	Este fotopico do ^{226}Ra tem baixa intensidade gama e interferência espectral com um fotopico de grande intensidade do ^{235}U .
Meia-vida = 1600 anos			
Incerteza = 3,00%			
^{214}Pb	351,921	35,80	Numerosas ramificações beta promovem diversas linhas gama; muitas causam interferência na determinação de outros radionuclídeos. Concordância apreciável entre os fotopicos e as medições de ^{214}Bi .
Meia-vida = 26,8 minutos	295,213	18,50	
Incerteza = 7,28%	241,981	7,500	
	53,226	1,110	
	339,030	0,630	
	258,790	0,550	
	487,080	0,440	
	274,530	0,350	
	580,150	0,350	
^{214}Bi	609,312	44,791	Fotopicos de alta energia úteis para calibração. Boa concordância entre fotopicos. Com ^{210}Pb , os fotopicos são utilizados para medições de ^{222}Rn e ^{226}Ra , dependendo se a amostra medida está selada ou não (emanação de ^{222}Rn).
Meia-vida = 19,9 minutos	1120,287	15,357	
Incerteza = 4,60%	1238,110	14,797	
	204,210	5,359	
	768,356	4,859	
	1377,669	4,799	
	934,061	3,919	
	1509,228	3,029	
	1661,280	2,120	
^{210}Pb	46,520	4,05	Recomenda-se detectores planares ou com janela de berílio para melhor sensibilidade e acurácia.
Meia-vida = 22,3 anos			
Incerteza = 10,18%			

Fonte: Modificado de Oddone et al. (2008).

ANEXO B

Fotopicos da série de decaimento do ^{235}U .

Radionuclídeo	Energia (keV)	Intensidade gama (%)	Observação
^{235}U Meia-vida = $7,038 \times 10^8$ anos Incerteza = 3,72%	185,770	57,50	Interferência de difícil resolução devido ao ^{226}Ra no fotopico de 186 keV. Boa concordância entre os fotopicos.
	143,760	10,90	
	163,330	5,00	
	109,160	1,50	
	202,110	1,00	
	182,710	0,40	
^{231}Th Meia-vida = 25,52 horas Incerteza = 10,82%	84,214	20,00	O fotopico de 84 keV está no meio de uma região com diversos fotopicos (raios-X e raios-gama). Cálculo manual pode ser necessário. O fotopico de 25 keV requer detector específico.
	25,640	12,00	
^{231}Pa Meia-vida = 32,760 anos Incerteza = 40,00%	300,020	2,39	Difícil detecção
	27,360	9,30	
	283,670	1,60	
	302,650	1,60	
	330,060	1,31	
^{227}Th Meia-vida = 18,718 dias Incerteza = 10,72%	235,970	11,20	Difícil detecção
	50,140	8,50	
	256,240	1,20	
	329,840	8,50	
	79,720	6,70	
^{223}Ra Meia-vida = 11,434 dias Incerteza = 4,42%	269,390	13,60	Difícil detecção
	154,130	5,59	
	323,880	3,90	
	338,280	2,78	
	444,940	1,27	
	122,130	1,19	
^{219}Rn Meia-vida = 3,96 segundos Incerteza = 10,40%	271,130	9,90	Difícil detecção
	401,700	6,64	

Fonte: Modificado de Oddone et al. (2008)

ANEXO C

Fotopicos da série de decaimento do ^{232}Th .

Radionuclídeo	Energia (keV)	Intensidade gama (%)	Observação
^{228}Ac Meia-vida = 6,15 horas Incerteza = 5,24%	911,205 968,971 338,322 964,770 463,005 794,947 209,253 270,243 1588,210 327,995 129,065 409,456 835,710 772,291 99,497	26,60 16,173 11,252 5,107 4,442 4,336 3,884 3,431 3,272 2,953 2,447 1,936 1,676 1,503 1,277	Concordância excelente entre fotopicos.
^{228}Th Meia-vida = 1,913 ano Incerteza = 3,72%	215,985 131,613 166,411	0,263 0,135 0,107	Difícil detecção
^{224}Ra Meia-vida = 3,66 dias Incerteza = 2,98%	240,987	3,97	Um fotopico com baixa intensidade gama posicionado em uma região de quatro fotopicos. Bons resultados quando U e Th possuem igual teor na amostra.
^{212}Pb Meia-vida = 10,64 horas Incerteza = 4,84%	238,633 300,087 115,176	43,648 33,44 0,591	Concordância adequada com os fotopicos de ^{228}Ac ($^{232}\text{Th}^*$) e ^{212}Bi .
^{212}Bi Meia-vida = 60,55 minutos Incerteza = 4,34%	727,180 1620,560 785,420 1078,620	6,647 1,509 1,107 0,535	Boa concordância entre as linhas gama.
^{208}Tl Meia-vida = 3,053 minutos Incerteza = 0,26%	2614,533 583,191 510,770 860,564 277,358 763,130	99,16 84,484 22,608 12,425 6,307 1,815	Corresponde a somente 33% da série de decaimento; atividades são cerca de 1/3 dos demais membros da série radioativa do ^{232}Th .

Fonte: Modificado de Oddone et al. (2008).

ANEXO D

Interferentes espectrais.

Energia (keV)	Intensidade gama (%)	Radionuclídeo
79-115	-	Th raios-x e γ
131,29	20,0	^{234}Pa
131,613	0,135	^{228}Th
143,76	10,90	^{235}U
144,18	3,96	^{226}Ra
185,715	57,5	^{235}U
186,100	3,5	^{226}Ra
235,970	11,2	^{227}Th
238,633	43,648	^{212}Pb
240,987	3,97	^{224}Ra
241,981	7,50	^{214}Pb
269,39	13,60	^{223}Ra
270,243	3,431	^{228}Ac
271,13	9,90	^{219}Rn
274,53	0,35	^{214}Pb
277,358	6,307	^{208}Tl
295,213	18,50	^{214}Pb
300,020	2,39	^{231}Pa
300,037	3,344	^{212}Pb
302,650	1,60	^{231}Pa
338,23	2,78	^{223}Ra
338,322	11,252	^{228}Ac
510,77	22,608	^{208}Tl
511,00	-	Aniquilação
580,15	0,35	^{214}Pb
583,191	84,484	^{208}Tl
763,13	1,315	^{208}Tl
766,36	0,207	$^{234\text{m}}\text{Pa}$
768,356	4,799	^{214}Bi
785,42	1,107	^{214}Bi
785,91	0,85	^{214}Pb
1459,30	0,81	^{232}Th
1460,832	10,67	^{40}K

Fonte: Modificado de Oddone et al. (2008).