



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ISAIAS VENANCIO DA LUZ FILHO

**ESTUDO DE BANANAS NANICA, MAÇÃ E PRATA POR  
ESPECTROMETRIA GAMA E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS  
X**

ISAIAS VENANCIO DA LUZ FILHO

**ESTUDO DE BANANAS NANICA, MAÇÃ E PRATA POR  
ESPECTROMETRIA GAMA E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS  
X**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina para a obtenção do título de Doutor em física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni.  
Co-Orientador: Prof. Dr. Avacir Casanova  
Andrello.

Londrina  
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

L979e Luz Filho, Isaias Venancio da.  
Estudo de bananas nanica, maçã e prata por espectrometria gama e fluorescência de raios X / Isaias Venancio da Luz Filho. – Londrina, 2014.  
197 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.

Coorientador: Avacir Casanova Andrello.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

Inclui bibliografia.

1. Física nuclear – Teses. 2. Técnicas e aplicações nucleares – Teses. 3. Banana – Efeito da radiação – Teses. 4. Fluorescência de raio X – Teses. 5. Espectrometria de raio gama – Teses. 6. Solos – Análise – Teses. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Andrello, Avacir Casanova. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU 539.146

ISAIAS VENANCIO DA LUZ FILHO

**ESTUDO DE BANANAS NANICA, MAÇÃ E PRATA POR  
ESPECTROMETRIA GAMA E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Londrina para a obtenção do título de Doutor em física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Cibele Bugno Zamboni  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
- IPEN

---

Prof. Dr. Rodrigo Oliveira Bastos  
Universidade Estadual do Centro-Oeste -  
UNICENTRO

---

Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Otavio Portezan Filho  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 18 de Dezembro de 2014.

**À minha esposa Cristiane, e ao meu filho Pedro.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a Deus, criador de tudo, por se fazer presente em minha vida e me amar como um filho mesmo sem eu merecer.

Agradeço a minha esposa Cristiane, por seu amor e carinho; por me apoiar e me incentivar e sempre fazer da minha vida, e de mim, melhor

Aos meus pais, Izaias e Ivete, por me amarem, por tudo o que me ensinaram e me ensinam, e porque sem vocês eu não seria quem hoje sou, sendo que o pouco que sou, devo a vocês, assim como lhes devo minha própria vida.

Agradeço também aos meus “pais emprestados”, Gabriel e Etel, por fazerem parte do que hoje sou, por também me amarem como filho mesmo sem eu merecer e por serem meu apoio e por ser, verdadeiramente, minha família.

Ao meu orientador, professor Appoloni, por todos os seus ensinamentos nesses oito últimos anos, por sua disponibilidade e paciência e por compartilhar comigo parte dos seus conhecimentos me ajudando e estimulando a crescer.

Ao meu co-orientador, professor Avacir, por toda a sua dedicação e disponibilidade para comigo e meu trabalho.

Aos colegas e professores do laboratório, especialmente ao Renato Akio, Tiago Galvão, Rodrigo Nagata e ao professor Paulo Parreira.

À CAPES pelo apoio financeiro.

**“Pois o salário do pecado é a morte, mas o presente gratuito de Deus é a vida eterna, que temos em união com Cristo Jesus, o nosso Senhor.”**

**Apóstolo Paulo**

LUZ FILHO Isaias Venancio da. **Estudo de bananas Nanica, Maçã e Prata por espectrometria gama e fluorescência de raios X.** 2014. 197f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

## RESUMO

A banana é a segunda fruta mais produzida no mundo e também no Brasil, que possui um consumo per capita anual de 31 kg aproximadamente. Analisou-se no presente trabalho amostras de banana nanica, prata e maçã produzidas na região da cidade de Londrina, Paraná, a fim de determinar o nível de radiação natural e a presença de metais e outros elementos nestas amostras. A espectrometria de raios gama foi aplicada usando um detector de HPGe com uma eficiência relativa de 60%. A fluorescência de raios X foi aplicada com um espectrômetro de bancada da Shimadzu modelo EDX-720. Desidratando-se as bananas dos dez cachos coletados, seis sub-amostras de cada tipo de banana foram preparadas para serem medidas por espectrometria de raios gama, totalizando 60 subamostras. Para as medições por fluorescência de raios X, 10 pastilhas cilíndricas foram preparadas com o pó de banana obtido da desidratação de cada um dos 10 cachos coletados, totalizando 100 pastilhas. Também foram analisadas amostras de solo do local de amostragem das bananas. Os resultados de fluorescência identificaram a presença de Fe, S, Si, Ca, K e P em todos os tipos de banana e ainda indicaram uma concentração média de potássio de 0,5 %. Analisando-se os solos, verificou-se que a maior concentração de K não implica em uma maior concentração deste elemento nas bananas. Os resultados obtidos por espectrometria gama mostraram que as atividades para o  $^{226}\text{Ra}$  nas amostras de banana variaram de 0,132 a 0,323 Bq/kg. Já o intervalo de atividade medida para o  $^{228}\text{Ra}$  nestas amostras foi de 0,258 a 0,568 Bq/kg. Para o  $^{40}\text{K}$  as atividades foram de 108,3 a 187,2 Bq/kg. A atividade mínima detectável para o  $^{137}\text{Cs}$  foi em média menor que 0,05 Bq/kg. Os resultados mostraram que a banana nanica tem uma maior concentração de potássio do que as demais analisadas. Os níveis destes radionuclídeos nessas amostras não são nocivos aos seres humanos, o que pode também ser expresso pelo fato de que a dose efetiva comprometiva devido à ingestão desta quantidade de radionuclídeos pelo consumo de bananas, é muito pequena se comparada os valores de referencia fornecido pelo UNSCEAR. Já os elementos medidos Fe, Ca, S, K e P são minerais importantes para a nutrição humana, não foram encontrados em quantidades que sejam prejudiciais.

**Palavras-chave:** Banana. Radioatividade. Potássio. Solos.

LUZ FILHO Isaias Venancio da. **Study of Dwarf, Silk and Chunkey bananas by gamma spectrometry and X-ray fluorescence.** 2014. 197p. Tese (Doctorate in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

### ABSTRACT

Banana is the second most widely produced fruit in the world and also in Brazil, a country that has an annual intake of 31 kg per inhabitant. "Dwarf" bananas (*Musa acuminata*) and "silk" bananas (*Musa sapientum*) produced in the region of Londrina (Parana state, southern Brazil), were sampled in order to determine their natural radiation levels and the heavy metals presence. Gamma ray spectrometry was performed employing a HP Germanium detector with 60% relative efficiency and an Ortec shield model HPLBS1. Dehydrating the ten banana bunches sampled, six sub-samples of each banana type were prepared to be measured by gamma spectrometry, totaling of 60 samples. For measurements by X-ray fluorescence, 10 cylindrical tablets were prepared with banana powder obtained by dehydrating each of the 10 bunches collected, totaling 100 tablets. Soil samples from the bananas sampling site were also analyzed. The X-rays fluorescence results identified the presence of Fe, S, Si, Ca, P and K in all kinds of banana and indicated an average Potassium concentration of 0.5%. The soil analyzes indicated that the highest concentration of K in the soil does not imply in a greater concentration of this element in bananas. The results by gamma spectrometry showed that the activities for  $^{226}\text{Ra}$  in banana samples ranged from 0.132 to 0.323 Bq/kg. The activity interval measured for  $^{228}\text{Ra}$  in these samples was from 0.258 to 0.568 Bq/kg. For the  $^{40}\text{K}$  activity a range of 108.3 to 187.2 Bq/kg was obtained. The minimum detectable activity for  $^{137}\text{Cs}$  was, on average, lower than 0.05 Bq/kg. The results showed that the "dwarf" banana has a higher potassium concentration than the other one analyzed. The levels of these radionuclides in these samples are not harmful to humans, which can also be expressed by the fact that the effective dose due to intake of the amount of radionuclide by the consumption of bananas is very small compared with reference values provided by UNSCEAR. Since the measured elements Fe, Ca, S, P and K are important minerals for human nutrition and were not found in quantities to concern.

**Keywords:** Banana. Radioactivity. Potassium. Soils.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	– Representação do modelo atômico planetário de Bohr .....	24
<b>Figura 2</b>	– Diagrama de decaimento simplificado para o $^{40}\text{K}$ .....	37
<b>Figura 3</b>	– Importância relativa dos três tipos principais de interação da radiação eletromagnética com a matéria .....	47
<b>Figura 4</b>	– Representação esquemática da configuração dos componentes eletrônicos que compõem o sistema de detecção padrão para espectrometria de raios gama.....	64
<b>Figura 5</b>	– Módulo eletrônico que corresponde a fonte de alta tensão, ao amplificador e a placa analisadora multicanal do sistema de espectrometria gama .....	65
<b>Figura 6</b>	– (A) Foto do sistema de aquisição de dados para metodologia de espectrometria gama. (B) Amostra posicionada sobre o detector, dentro da blindagem. (C) Reservatório de Nitrogênio líquido para resfriamento do detector.....	67
<b>Figura 7</b>	– Espectrômetro de Fluorescência de raios X por dispersão em energia EDX-720 da Shimadzu.....	72
<b>Figura 8</b>	– Tela de resultados de uma medida no espectrômetro EDX-720.....	74
<b>Figura 9</b>	– Bananas fatiadas prontas para serem levadas à estufa .....	80
<b>Figura 10</b>	– Bananas fatiadas e desidratadas após passarem 14 dias na estufa a 70°C .....	80
<b>Figura 11</b>	– Banana desidratada em pó .....	81
<b>Figura 12</b>	– Porta amostras utilizado na espectrometria de raios gama .....	83
<b>Figura 13</b>	– Pastilha de banana desidratada produzida para a análise por fluorescência de raios X.....	86
<b>Figura 14</b>	– Exemplo de espectro obtido pela medida de uma amostra de banana nanica.....	112
<b>Figura 15</b>	– Exemplo de espectro obtido pela medida de uma amostra de banana maçã .....	112
<b>Figura 16</b>	– Exemplo de espectro obtido pela medida de uma amostra de banana prata.....	113
<b>Figura 17</b>	– Exemplo de espectro de fundo pela medida de um porta amostra vazio.....	113

<b>Figura 18</b> – Curva de calibração em eficiência para as amostras de bananas .....	114
<b>Figura 19</b> – Atividades dos radionuclídeos pertencentes à série do Urânio nas amostras de banana.....	123
<b>Figura 20</b> – Atividades dos radionuclídeos pertencentes à série do Tório nas amostras de banana .....	124
<b>Figura 21</b> – Curva de sensibilidade para o Ca para as amostras de banana.....	151
<b>Figura 22</b> – Curva de sensibilidade para o Fe para as amostras de banana .....	151
<b>Figura 23</b> – Curva de sensibilidade para o P para as amostras de banana .....	152
<b>Figura 24</b> – Curva de sensibilidade para o S para as amostras de banana .....	152
<b>Figura 25</b> – Curva de sensibilidade para o Si para as amostras de banana .....	153
<b>Figura 26</b> – Curva de sensibilidade para o Fe para as amostras de solo .....	158
<b>Figura 27</b> – Curva de sensibilidade para o K para as amostras de solo .....	159
<b>Figura 28</b> – Curva de sensibilidade para o P para as amostras de solo .....	159
<b>Figura 29</b> – Curva de sensibilidade para o raios X característico em função do número atômico .....	164

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Lista dos membros da cadeia do Urânio, com o modo de desintegração, meia-vida e a energia da partícula emitida .....	39
<b>Tabela 2</b>	– Lista dos membros da cadeia do Tório, com o modo de desintegração, meia-vida e a energia da partícula emitida .....	41
<b>Tabela 3</b>	– Resultados de concentração de atividade para o $^{40}\text{K}$ e $^{137}\text{Cs}$ em alimentos no Brasil em Bq/kg.....	52
<b>Tabela 4</b>	– Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos de interesse ambiental .....	56
<b>Tabela 5</b>	– A distribuição das amostras de bananas coletadas entre as propriedades analisadas .....	76
<b>Tabela 6</b>	– Controle das características das amostras de banana coletados do produtor A .....	82
<b>Tabela 7</b>	– Conversão da atividade específica em rochas para a concentração de radionuclídeos .....	94
<b>Tabela 8</b>	– Massa, em gramas, de RGTh-1, RGU-1 RGK-1 adicionada na preparação das amostras de calibração .....	98
<b>Tabela 9</b>	– Atividade em Becquerel por grama de $^{232}\text{Th}$ , $^{238}\text{U}$ e $^{40}\text{K}$ nos materiais de atividade certificada fornecidos pelo IAEA.....	100
<b>Tabela 10</b>	– Atividades de $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$ nas amostras calibradas preparadas no presente trabalho .....	101
<b>Tabela 11</b>	– Linhas gama (em keV) das amostras de calibração utilizadas para a construção da curva de eficiência e respectivos $P_{\gamma}$ .....	102
<b>Tabela 12</b>	– Coeficientes de dose efetiva comprometida (e (g)) por faixa etária por unidade de ingestão para membros do público .....	106
<b>Tabela 13</b>	– Ingestão anual e dose efetiva por ingestão para os radionuclídeos das séries do Tório e do Urânio .....	107
<b>Tabela 14</b>	– Tabela ANOVA referente ao ajuste linear, aplicados aos dados do gráfico da curva de calibração em eficiência .....	115
<b>Tabela 15</b>	– Atividades para o $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$ , medidas e previstas nas amostras de verificação da metodologia, e respectivos desvios com 95% de confiança.....	117

<b>Tabela 16</b> – Comparação entre $B_1$ e $B_2$ para a amostra de verificação da metodologia .....	118
<b>Tabela 17</b> – Comparação entre P (precisão) e LAP (limite aceitável para a precisão) para a amostra de verificação da metodologia	119
<b>Tabela 18</b> – Linhas gama em keV usadas para estimar as atividades dos respectivos radionuclídeos nas amostras de rotina .....	120
<b>Tabela 19</b> – Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança e o MDA para os radionuclídeos medidos nas amostras de banana .....	122
<b>Tabela 20</b> – Intervalo para os valores das atividades em Bq/kg, considerando os desvios com 95% de confiança pela estatística de Student, para os nuclídeos da série do Urânio .....	126
<b>Tabela 21</b> – Intervalo para os valores das atividades em Bq/kg, considerando os desvios com 95% de confiança pela estatística de Student, para os nuclídeos da série do Tório.....	127
<b>Tabela 22</b> – Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança para $^{226}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Ra}$ medidos nas amostras de banana .....	129
<b>Tabela 23</b> – Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança para $^{226}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Ra}$ medidos nas amostras de banana, agrupadas por tipo de banana .....	130
<b>Tabela 24</b> – Erro percentual no cálculo da atividade do $^{40}\text{K}$ devido à soma com o pico do $^{228}\text{Ac}$ .....	133
<b>Tabela 25</b> – Atividade (A) para o $^{40}\text{K}$ em Bq/kg, desvios com 95% de confiança segundo a distribuição de Student nas amostras de banana .....	134
<b>Tabela 26</b> – Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança para o $^{40}\text{K}$ medido nas amostras de banana, agrupadas por tipo de banana .....	135
<b>Tabela 27</b> – Doses efetivas comprometidas ( $D_{EC}$ ) por ingestão ( $\mu\text{Sv/ano}$ ) por faixa etária, referente ao consumo de banana no Paraná .....	137
<b>Tabela 28</b> – Concentrações de Urânio, Tório e Potássio nas amostras de banana .....	139
<b>Tabela 29</b> – Intensidades em contagens por segundo (cps) para o $^{214}\text{Bi}$ , $^{214}\text{Pb}$ e o $^{40}\text{K}$ , medidas nas amostras de solos .....	141

<b>Tabela 30</b> – Intensidades em contagens por segundo (cps) para o $^{208}\text{Tl}$ , $^{212}\text{Pb}$ e o $^{212}\text{Ac}$ , medidas nas amostras de solos .....	143
<b>Tabela 31</b> – Atividade mínima detectável referente ao Césio-137 em Bq/kg, e seus respectivos desvios com 95% de confiança nas amostras de banana .....	144
<b>Tabela 32</b> - Frequência da presença dos metais identificados nas amostras de banana analisadas .....	146
<b>Tabela 33</b> – Comparação da concentração de Potássio nas amostras de banana em ppm, calculada a partir do resultado da atividade do 40K e obtida pelo software que gerencia o espectrômetro de raios X.....	148
<b>Tabela 34</b> – Verificação da metodologia para as curvas de sensibilidades construídas a partir das amostras de verificação de banana .....	154
<b>Tabela 35</b> – Concentrações de Potássio (em ppm) nas amostras de bananas obtidas pela fluorescência de raios X, e comparação com concentração com as concentrações estimadas a partir dos resultados obtidos pela espectrometria gama.....	156
<b>Tabela 36</b> – Verificação da metodologia para as curvas de sensibilidades construídas a partir das amostras de verificação de solo .....	160
<b>Tabela 37</b> – Concentração de Fe, K e P em ppm nas amostras de solos das propriedades estudadas.....	161
<b>Tabela 38</b> – Valores estimados para as concentrações de Cr (em ppm) nas amostras de solo.....	165
<b>Tabela 39</b> – Dados da literatura para as atividades em amostras de bananas .....	166

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA</b> .....	21
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	23
3.1	RADIOATIVIDADE NATURAL .....	28
3.1.1	Decaimento Radioativo .....	29
3.1.1.1	Tipos de decaimento radioativo.....	32
3.1.1.2	Desintegração alfa .....	32
3.1.1.3	Desintegração beta .....	33
3.1.1.4	Captura eletrônica (ec).....	35
3.1.1.5	Desexcitação gama.....	36
3.1.2	Séries De Decaimento Radioativo.....	38
3.1.2.1	Desequilíbrio das séries .....	41
3.1.3	Interação Da Radiação Com A Matéria .....	43
3.1.3.1	Produção de pares .....	44
3.1.3.2	Espalhamento Compton .....	45
3.1.3.3	Efeito fotoelétrico.....	46
3.2	RADIOATIVIDADE EM AMOSTRAS ALIMENTARES.....	47
3.3	METAIS PESADOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS .....	54
3.4	DOSE EFETIVA COMPROMETIDA.....	59
3.5	METODOLOGIAS ANALÍTICAS EMPREGADAS.....	60
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	62
4.1	ESPECTROMETRIA GAMA.....	62
4.1.1	Detector.....	62
4.1.2	Eletrônica Nuclear .....	63
4.1.3	Blindagem Do Sistema De Detecção .....	65
4.1.4	Configuração Do Sistema De Detecção .....	67
4.1.5	Calibração Em Energia .....	67
4.1.6	Eficiência De Detecção .....	68

4.1.6.1	Tempo morto de um detector .....	70
4.1.7	Resolução Em Energia.....	70
4.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	71
4.3	AMOSTRAGEM .....	75
4.3.1	Descrição Das Amostras .....	75
4.3.2	Origem E Importância Das Amostras .....	75
4.3.3	Preparação Das Amostras .....	78
4.3.3.1	Preparação das amostras para a espectrometria gama.....	82
4.3.3.1.1	<i>Tempo de medida para a espectrometria gama.....</i>	84
4.3.3.2	Preparação das amostras para a fluorescência de raios X .....	86
4.3.4	Amostragem De Solo .....	87
4.3.4.1	Preparação das amostras de solo para a análise por espectrometria gama.....	88
4.3.4.1	Preparação das amostras de solo para a análise por fluorescência de raios X .....	88
4.4	ANÁLISE.....	89
4.4.1	Análises Para A Técnica De Espectrometria Gama .....	89
4.4.1.1	Expressão para o cálculo da atividade .....	89
4.4.1.2	Limite mínimo de detecção (LLD) e atividade mínima detectável (MDA).....	92
4.4.1.3	Cálculo das concentrações .....	94
4.4.1.4	Calibração em eficiência .....	95
4.4.1.5	Cerificação da metodologia .....	102
4.4.1.6	Dose efetiva comprometida.....	105
4.4.2	Análises Para A Técnica De Fluorescência De Raios X .....	108
4.4.2.1	Análise qualitativa .....	108
4.4.2.2	Análise quantitativa .....	109
4.4.2.3	Verificação da metodologia .....	109
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>111</b>
5.1	EXEMPLOS DE ESPECTROS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE BANANAS POR ESPECTROMETRIA GAMA .....	111
5.2	CURVA DE EFICIÊNCIA .....	114
5.3	VERIFICAÇÃO DA METODOLOGIA.....	116

5.4	ATIVIDADE DOS RADIONUCLÍDEOS.....	119
5.4.1	Atividade Dos Radionuclídeos Das Séries Do Urânio E Do Tório .....	121
5.4.2	Resultados Para $^{40}\text{K}$ Nas Amostras De Banana.....	131
5.4.2.1	Correção para a soma das linhas do $^{40}\text{K}$ (1460,8 keV) e do $^{228}\text{Ac}$ (1459,2 keV).....	132
5.4.2.2	Atividades para o $^{40}\text{K}$ .....	134
5.4.3	Dose Efetiva Comprometida.....	136
5.4.4	Cálculo Das Concentrações .....	138
5.4.5	Análises Das Amostras Dos Solos .....	140
5.4.6	Níveis De Césio Nas Amostras De Banana .....	144
5.5	RESULTADOS PARA A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	145
5.5.1	Análises Qualitativas Das Amostras De Banana.....	145
5.5.2	Análises Quantitativas Das Amostras De Banana.....	148
5.5.2.1	Verificação da metodologia .....	149
5.5.2.1.1	<i>Verificação da metodologia para as amostras de banana.....</i>	150
5.5.2.1.2	<i>Verificação da metodologia para as amostras de solo.....</i>	157
5.6	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM A LITERATURA .....	165
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>168</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>171</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>187</b>
	ANEXO I – Lista de equações .....	188
	ANEXO II – Parâmetros para distribuição de student.....	192
	ANEXO III– Tabela de valores nutricionais da banana.....	194
	ANEXO IV– Sites acessados.....	196

# 1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será feita uma introdução ao assunto tratado no presente trabalho. Também se falará sobre a importância das amostras estudadas, bem como a relevância e aplicações das análises que aqui se darão. Além disso, pontuaremos os objetivos e alvos deste trabalho, evidenciando os fatores que serviram de motivação para a realização do estudo.

## 1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Desde as primeiras décadas do século XX, quando foram descobertos os riscos que a radioatividade oferece aos homens e aos seres vivos em geral, esse tema tem sido uma constante preocupação, motivando assim trabalhos e pesquisas uma vez que a radioatividade se faz presente de várias formas em nossas vidas. Existe, por exemplo, a radioatividade no solo onde pisamos, a radioatividade no ar que respiramos e ainda, a radioatividade presente até mesmo nos alimentos que comemos e na água que bebemos.

A ingestão é uma das formas mais eficientes de entrada de radionuclídeos nos organismos vivos. Por isso muitos trabalhos se dedicam a estudar a radioatividade em alimentos e produtos que estão direta ou indiretamente ligados à dieta desses seres.

No que se refere aos produtos que compõem a dieta do homem, muitas pesquisas tem sido conduzidas com o intuito de monitorar a contaminação radiológica nos alimentos dos quais os homens tem se valido, já que os radionuclídeos, ao serem absorvidos pelo organismo humano, permanecem nele durante certo período de tempo. Principalmente após eventos radiológicos acidentais que aconteceram em escalas globais, cresceu o interesse em monitorar o nível de radioatividade em amostras alimentares orgânicas, como por exemplo, vegetais e frutas. Neste trabalho, optou-se por estudar o nível de radiação natural, bem como a concentração de metais, em amostras de bananas produzidas e comercializadas na região da cidade de Londrina, ao norte do estado do Paraná.

A banana é um produto de fundamental importância, pois além de prover alimento básico para milhões de pessoas, tem um excelente valor nutricional, sendo um dos alimentos mais facilmente digeríveis. Uma banana tem, em média, uma composição de 75% de água e 25% de matéria seca. Ela é fonte apreciável de vitamina A, vitamina C, fibras e Potássio, e também é responsável pelo provimento de alimento adequado para crianças e idosos, bem como para pessoas que sofrem de doenças intestinais. Por essas características e pelo seu potencial produtivo, que pode alcançar até 100 toneladas por hectare/ano, a cultura da banana representa papel estratégico na economia agrícola (SILVA NETO, 2011).

Tendo sua provável origem no sudeste da Ásia, as bananas são atualmente cultivadas em praticamente todas as regiões tropicais do Planeta, estando presentes em mais de 130 países.

O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo e o quarto maior produtor de banana, com um cultivo que atingiu cerca de 7 milhões de toneladas em 2009. A banana é a segunda fruta em maior produção no Brasil, ficando atrás apenas da laranja. No mundo, expressou uma produção de 95 milhões de toneladas em 2009, perdendo apenas para a produção de melancia. Além disso, a banana é o quarto alimento mais consumido em todo o mundo, ficando atrás apenas do arroz, trigo e milho, o que salienta ainda mais a sua relevância (FAO, 2011).

O consumo *per capita* dessa fruta no nosso país é relativamente alto, atingindo 31 kg por ano, enquanto a média mundial está em 10,38 kg por ano. Então, pode-se afirmar que o estudo das amostras analisadas no presente trabalho é de extrema relevância. (FAO, 2011)

Assim, decidiu-se analisar neste trabalho bananas nanica, prata e maçã, com o objetivo de determinar o nível de radionuclídeos naturais e de metais presentes nessas amostras, verificando se existe algum tipo de contaminação nas bananas, e determinando a dose de radiação ingerida devido ao consumo desse alimento neste contexto. Os três tipos de bananas escolhidos para a análise, são as mais consumidas em nossa região, o que justifica a escolha.

Para a determinação das atividades dos radionuclídeos nas amostras, aplicou-se a metodologia de espectrometria de raios gama de alta resolução. Para a determinação da concentração de metais nas bananas estudadas, utilizou-se a fluorescência de raios X por dispersão em energia. Tais análises foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) e no Laboratório Multiusuário de Análise de Raios X (LARX), ambos da Universidade Estadual de Londrina.

## 2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

Tchokossa, Olomo, Balogun e Adesanmi (2013) mediram a concentração de radioatividade de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{137}\text{Cs}$  em dezoito espécies de plantas do gênero alimentício nas áreas de produção de óleo e gás na Nigéria utilizando um sistema de detecção de germânio hiper-puro (HPGe). As atividades específicas principais para o potássio, o urânio, o tório e o céσιο variaram entre 36,48 - 68,02; 2,33 - 5,18; 1,26 - 2,98 e 0,27 - 2,47 Bq/kg respectivamente nos vegetais, enquanto nas frutas a atividade específica dos mesmos radionuclídeos variou entre 31,22 - 61,91; 1,17 - 2,67; 0,10 - 1,60 e 0,70 - 3,26 Bq/kg. Em tubérculos, a radioatividade específica variou entre 49,10 - 202,75; 9,58 - 17,78; 6,92 - 16,60 Bq/kg para o Potássio, o Urânio e o Tório, sendo que a radioatividade para o Césio foi abaixo do limite de detecção. Especificamente para a radioatividade em amostras de banana, o referido trabalho encontrou os seguintes valores: 48,77 e 1,56 Bq/kg respectivamente para o  $^{40}\text{K}$  e para o  $^{238}\text{U}$ .

Shanthi, Kumaran, Raj e Maniyan (2009) avaliaram a concentração de radioatividade em alimentos em áreas de altos níveis de radioatividade natural no sudoeste indiano. Para análise, foi utilizada a espectroscopia gama e estimada a ingestão anual dos radioisótopos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ . Os resultados encontrados foram: para o  $^{226}\text{Ra}$ , 0,001–1,87; para o  $^{228}\text{Ra}$ , 0,0023 –1,26, para o  $^{228}\text{Th}$ , 0,01 – 14,09 e para o  $^{40}\text{K}$ , 0,46 – 49,39 Bq/dia. Os autores concluem que a dose diária resultante da ingestão de radionuclídeos foi de 4,92  $\mu\text{Sv}/\text{dia}$  e a dose anual de 1,79 mSv/ano. Os radionuclídeos com o maior nível de consumo é, de acordo com o autor, o  $^{40}\text{K}$ . Na amostra de banana analisada no referido trabalho, os valores de atividade reportados para o  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{40}\text{K}$  foram, respectivamente  $0,094 \pm 0,020$ ;  $0,965 \pm 0,4$ ;  $0,12 \pm 0,04$  e  $136,2 \pm 41,1$  Bq/kg.

Sanches, Anjos e Mosquera (2008) realizaram medidas de concentração de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{40}\text{K}$  para diferentes espécies de plantas tropicais herbáceas e lenhosas, tais como a mandioca (*Manihot esculenta*), a bananeira (*Musa paradisíaca*), o mamoeiro (*Carica papaya*), a goiabeira (*Psidium guajava*) e a mangueira (*Mangifera indica*). Os pesquisadores analisaram amostras de solo,

raízes (e tubérculos, no caso da mandioca), caules, galhos, brotos, folhas e frutos, através da técnica de espectroscopia da radiação gama. Essas análises foram feitas com a utilização de detectores de NaI(Tl) e HPGe. As amostras estudadas neste trabalho provêm de um sítio em Goiânia nas proximidades do local onde aconteceu o acidente radiológico com Césio em 1987. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{40}\text{K}$  foram maiores nas cascas, brotos, folhas e frutos do que na parte interna do caule principal para as árvores lenhosas (mandioqueiras, goiabeiras e mangueiras). No caso das plantas herbáceas (bananeiras e mamoeiros), os resultados foram inversos, com as concentrações de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{40}\text{K}$  sendo maiores no caule principal. A atividade específica para o  $^{40}\text{K}$  na amostra de banana analisada por Sanches (2008) foi  $481 \pm 70$  Bq/kg.

Zagatto, Medina, Okuno e Umisedo (2007) analisou amostras de bananas prata e nanica que foram colhidas do Vale do Ribeira em São Paulo. Foi utilizada a técnica de espectrometria gama com um detector de NaI(Tl) e mediu-se a atividade do  $^{40}\text{K}$  presente nas amostras. Para as quatro amostras de bananas nanicas, os resultados para a atividade do  $^{40}\text{K}$  foram 282; 320; 360 e 297 Bq/kg. Já para as três amostras de banana prata as atividades deste radionuclídeo foram 433; 236 e 181 Bq/kg. O autor conclui, considerando um consumo médio per capita de banana ao ano no Brasil de 31,2 kg e o valor de atividade específica do  $^{40}\text{K}$  de 295 Bq/kg, que a contribuição para a dose interna total anual de  $^{40}\text{K}$  é de, aproximadamente,  $1,8 \mu\text{Sv}$ . A partir dos resultados obtidos por Zagatto, foi possível observar que a planta absorve apenas uma parte do potássio do fertilizante através do solo.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

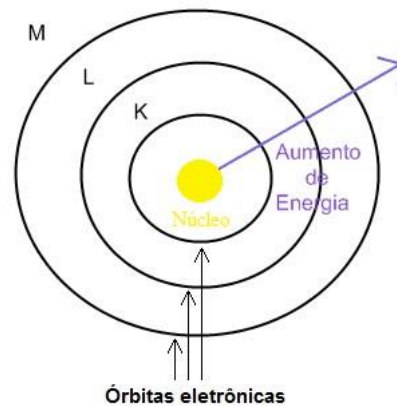
Quase toda a ciência surge da tentativa de responder perguntas fundamentais. Com o objetivo de entender e explicar do que as coisas são formadas, introduziu-se a ideia daquilo que hoje conhecemos como átomo. Alguns filósofos da Grécia Antiga, como Leucipo e Demócrito, já admitiam, desde o quinto século antes de Cristo, que toda e qualquer matéria seria formada por minúsculas partículas indivisíveis denominadas átomos. Anos mais tarde, em 1803, o cientista inglês John Dalton, com base em inúmeras experiências, conseguiu provar cientificamente a ideia do átomo. (HARVEY, 2014)

Esse conceito, porém, foi completamente reformulado em 1897 quando o físico Joseph John Thomson descobriu o elétron, por meio de experimentos envolvendo raios catódicos. Thomson propôs que o átomo era, portanto, divisível em partículas carregadas positiva e negativamente. O átomo consistiria de vários elétrons incrustados e embebidos em uma grande partícula positiva, como passas em um pudim. (The Columbia Electronic Encyclopedia, 2012)

O modelo proposto por Thomson, conhecido como “pudim de passas”, permaneceu em voga até 1911 quando Ernest Rutherford, a partir de experimentos realizando bombardeio de lâminas de ouro com partículas alfa, chegou à conclusão irrevogável de que o átomo possuía um espaço vazio e uma massa positiva muito pequena em seu centro. Rutherford propunha então que o átomo consistia em um núcleo dotado de carga elétrica positiva – os prótons, e era envolvido por uma nuvem de cargas elétricas negativas – os elétrons.

Dois anos depois de Rutherford ter criado o seu modelo, o cientista dinamarquês Niels Bohr o completou, criando o que hoje é chamado modelo planetário.

Figura 1 – Representação do modelo atômico planetário de Bohr



**Fonte:** o próprio autor

Para Bohr, os elétrons giravam em órbitas circulares, ao redor do núcleo e tinham tanto mais energia quanto mais longe do núcleo sua órbita se localizava. Outra faceta de suma importância proposta neste modelo é a natureza quantizada da energia das órbitas eletrônicas.

O modelo que representa o átomo como tendo uma parte central chamado núcleo, contendo prótons e nêutrons, serve para explicar um grande número de observações sobre os materiais. As preposições do modelo planetário vieram ao encontro das explicações propostas para fenômenos recentes à época, quais sejam, os raios X e a radioatividade. Podemos dizer que, historicamente, foram as descobertas dos raios X e da radioatividade que deram início à física nuclear, e por isso, merecem destaque.

A descoberta dos raios X ocorreu em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, fato esse que lhe rendeu o prêmio Nobel de física em 1901. A denominação “raios X” foi usada porque ele não conhecia a natureza desta radiação. A descoberta ocorreu quando Röntgen estudava o fenômeno da luminescência produzida por raios catódicos em um tubo de Crookes. Todo o aparato foi envolvido por uma caixa com um filme negro em seu interior e guardado numa câmara escura. Próximo à caixa, havia um pedaço de papel recoberto de platinocianeto de bário, material capaz de emitir uma fosforescência quando

submetido a uma radiação. Ele percebeu que quando fornecia energia cinética aos elétrons do tubo, esses emitiam uma radiação que marcava a chapa fotográfica. Intrigado, resolveu colocar entre o tubo de raios catódicos e o papel fotográfico alguns corpos opacos à luz visível. Assim, observou que vários materiais opacos à luz diminuía, mas não eliminavam a chegada desta estranha radiação até a placa de platinocianeto de bário. Isso indicava que a radiação possuía alto poder de penetração.

Após exaustivas experiências com objetos inanimados, Röntgen pediu à sua esposa que posicionasse a mão entre o dispositivo e o papel fotográfico. O resultado foi uma foto que revelou a estrutura óssea interna da mão humana. Essa foi a primeira radiografia, nome dado pelo cientista à sua descoberta em 8 de novembro de 1895. (MARTINS, 1998)

Hoje se sabe que os raios X são uma radiação eletromagnética subatômica produzida quando elétrons que estão localizados em órbitas mais externas efetuam uma transição ocupando o espaço deixado por elétrons em órbitas mais internas. Como tais transições acontecem de órbitas mais energéticas para órbitas menos energéticas, como pode ser observado na Figura 1, os elétrons liberam energia ao realizá-las, emitindo uma radiação eletromagnética, os raios X. Tal processo de emissão de raios X por parte do elétron é chamado de Fluorescência. Os raios X também podem ser produzidos na desaceleração de elétrons com energias da ordem de keV. Neste caso, tal radiação é conhecido como *Bremsstrahlung*. (VIEIRA, 2010)

O valor da energia dos raios X emitidos em cada uma das possíveis transições para qualquer átomo, é um valor único. Desta forma, o valor da energia dos raios X é como que uma assinatura do átomo. Podendo-se então determinar a energia dos raios X emitidos, é possível saber qual, ou quais elementos, se fazem presentes no material que o emitiu. Nisso se baseia a técnica analítica denominada Fluorescência de Raios X. (NASCIMENTO FILHO, 1999)

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como

estabelecer a concentração em que cada elemento se encontra presente na amostra. A referida técnica é aplicada no presente trabalho com o objetivo de determinar a concentração de metais pesados nas amostras estudadas. Por esse motivo, a fluorescência de raios X será descrita mais detalhadamente nos itens 3.5 e 4.2.

A descoberta dos raios X teve um grande impacto na comunidade científica da época. A partir dessa importante descoberta, um físico francês iniciou um estudo para tentar relacionar a emissão de raios X com a fluorescência de algumas substâncias. No ano de 1896, Antoine Henri Becquerel (1852-1908) descobriu que o sulfato duplo de Potássio e uranila emitia raios desconhecidos, capazes de sensibilizar chapas fotográficas após atravessar o papel negro. Esses raios foram nomeados, inicialmente, como “raios Becquerel”. (MARTINS, 1990)

A descoberta de Becquerel interessou muito a um casal de cientistas, Marie Sklodowska Curie (1867-1934) e Pierre Curie (1859-1906). Com o desenvolvimento de suas pesquisas o casal acabou descobrindo que todos os compostos que possuíam Urânio tinham a propriedade de emitir esses raios, ou seja, que este era o elemento responsável por emitir os raios desconhecidos. Assim, o casal nomeou o fenômeno como radioatividade, que significa emitir raios (do latim *radius*).

Quando o casal Curie estudava um minério de Urânio, mais uma descoberta inesperada aconteceu. Verificou-se que uma das partes de impureza extraídas do minério era muito mais radioativa do que o próprio urânio puro. Assim, o casal desconfiou que houvesse outro elemento radioativo desconhecido. Em 1898, eles descobriram um elemento que era 400 vezes mais radioativo do que o urânio, o elemento foi denominado Polônio. (MARTINS, 1990)

Mesmo com a descoberta do polônio, o casal não cessava as suas pesquisas. Acabaram por descobrir outro elemento mais radioativo que o polônio, nomeado de Rádio. O Rádio é um elemento que produz intensas emissões, capazes de atravessar as camadas de chumbo. Tal capacidade não pertence aos raios X.

Diferentemente dos raios X, a radioatividade é uma radiação emitida pelo núcleo atômico. Os núcleos atômicos são formados por partículas fundamentais, os prótons e os nêutrons. Os núcleos capazes de emitir radiação no processo da radioatividade são chamados de radionuclídeos ou radioisótopo.

As emissões se dão porque alguns núcleos são instáveis por possuírem excesso de energia ou de massa. Dessa forma, esses núcleos tendem a procurar estabilidade, e para isso se “livram” do excesso com a emissão de radiação no fenômeno denominado como radioatividade. Neste evento, a radiação emitida pode ser então corpuscular, quando há a emissão de massa, ou eletromagnética, quando o núcleo emite apenas energia. Como o núcleo atômico é caracterizado e definido pelo número de partículas que o compõe, quando emite uma radiação corpuscular o emissor se torna um novo núcleo. Por exemplo, o núcleo de Urânio, como o  $^{238}\text{U}$ , após perder massa por emitir uma radiação corpuscular converte-se em núcleo de Tório, o  $^{234}\text{Th}$ . Assim, o processo de emissão de radiação nuclear é também chamado de decaimento ou desintegração.

Os tipos de radiação radioativa foram descobertos, pois se percebeu que um campo elétrico ou magnético podia separar as emissões em três tipos de raios. Por falta de melhores termos, os raios foram designados alfabeticamente como alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ), o que se mantém até hoje. As partículas  $\alpha$  e  $\beta$  são os tipos de emissões corpusculares e os raios  $\gamma$  não possuem massa.

Enquanto a emissão alfa foi apenas observada nos elementos mais pesados (de número atômico 52, como o Telúrio, ou maiores), os outros dois tipos de radiação foram observados em todos os elementos radioativos. As betas são partículas que possuem, em módulo, a mesma carga e massa de um elétron. Ou seja, quando um núcleo emite uma radiação beta, estará emitindo um elétron ou um pósitron. As alfas são bem mais pesadas, já que são constituídas por dois prótons e dois nêutrons. (MARTINS, 1990)

Os processos de emissão de radiação alfa, beta e gama serão explicados com mais detalhes no item 3.1.

### 3.1 RADIOATIVIDADE NATURAL

As teorias sobre a origem dos elementos químicos no Universo indicam as estrelas como os locais onde se desenvolvem os processos de síntese desses elementos. As estrelas, compostas inicialmente por hidrogênio, conseguem formar muitos elementos químicos por meio de reações nucleares de fusão, induzidas por temperaturas altíssimas, na faixa de  $10^7$  a  $10^{10}$  K, e provocadas por contrações gravitacionais de suas massas. A produção em larga escala de elementos químicos ocorre na fase de “explosão de supernova” e nesse evento catastrófico, de duração média de 2 segundos, é sintetizada a maioria dos núcleos conhecidos (TAUHATA et al., 2003).

Em decorrência do processo de captura rápida de nêutrons durante a explosão de supernova, a maioria dos núcleos dos elementos químicos sintetizados é instável. Porém muitos deles se estabilizam rapidamente através da emissão de radiação. Outros núclídeos que se mantêm instáveis por muito mais tempo, acabaram por fazer parte da composição do nosso planeta. Isso, porque conforme indicam as teorias mais aceitas, o material que teria formado a Terra, é justamente proveniente dos resultados de explosões estelares.

Dessa forma, pode-se dizer que a radioatividade é naturalmente observada em nosso planeta, uma vez que quando a Terra foi formada, diversos radionuclídeos estavam presentes na composição da massa original – os chamados radionuclídeos primordiais. Desde então, esses veem passando pelo processo de desintegração e dando origem a outros núcleos radioativos. Destaca-se a contribuição do  $^{40}\text{K}$ , do  $^{238}\text{U}$ , do  $^{235}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$  que, juntamente com os radionuclídeos originados pelos seus decaimentos e os radionuclídeos cosmogênicos, compõem a radioatividade natural da crosta terrestre.

Os radionuclídeos cosmogênicos são aqueles formados através da interação dos raios-cósmicos de alta energia com os átomos presentes na atmosfera. Dentre eles, os principais são:  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$  e  $^{85}\text{Kr}$  (TAUHATA et al., 2003).

Podemos destacar o fato de que quase todos os organismos vivos tem em sua composição grande quantidade de carbono e hidrogênio. Assim, eles terão certo percentual de material radioativo referente aos isótopos cosmogênicos citados acima.

Além dos radionuclídeos primordiais, bem como os produtos dos seus decaimentos e os radionuclídeos cosmogênicos, pode-se encontrar hoje na natureza alguns radionuclídeos que foram produzidos pelo próprio homem. O vazamento em reatores nucleares, e testes ou explosões de bombas nucleares propiciaram o surgimento de vários elementos radioativos. Esses radionuclídeos são chamados de artificiais. Dentre os artificiais se destaca o  $^{137}\text{Cs}$ , um isótopo radioativo do Césio formado como um dos produtos mais comuns de fissão do  $^{235}\text{U}$  e outros isótopos em reatores nucleares e armas nucleares. Ele está entre os mais problemáticos dos produtos de fissão, porque facilmente se move e se espalha na natureza, devido à alta solubilidade em água dos compostos químicos mais comuns de césio, que são os sais. (Scheibel, 2006)

Por isso, embora o objetivo do presente trabalho seja determinar o nível de radioatividade natural presentes nas amostras, também se deve investigar a concentração do radioanuclídeo  $^{137}\text{Cs}$  em tais amostras.

Como os três tipos de radionuclídeos – primordiais, cosmogênicos e artificiais – podem ser encontrados no solo, na atmosfera e na água em nosso planeta, eles certamente poderão estar presentes nas plantas e alimentos. A presença de radioisótopos em alimentos será discutida no item 3.2 deste trabalho.

### 3.1.1 Decaimento Radioativo

O núcleo atômico é caracterizado pelo seu número atômico,  $Z$ , que é o número de prótons que o núcleo possui e pelo seu número de massa,  $A$ , que é a soma do número de prótons com o número de nêutrons do núcleo. São essas duas grandezas que determinam as características físicas e químicas dos elementos.

Conforme mencionado anteriormente, quando um núcleo emite uma radiação corpuscular, acaba por alterar seu número atômico ou seu número de massa, transformando-se assim em um novo núcleo. Então, se temos uma dada amostra com certa quantidade de átomos radioativos, esta quantidade variará com o tempo já que os nuclídeos vão decaindo para outros. A equação que rege o processo de decaimento nuclear é a seguinte:

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

onde  $N_t$  é o número de átomos presentes após um dado tempo  $t$ ,  $N_0$  é o número de átomos presentes no instante  $t = 0$  s e  $\lambda$  a constante de decaimento do radionuclídeo que é a probabilidade de um núcleo decair por unidade de tempo. (KAPLAN, 1972)

Matematicamente, a Equação 1 mostra que a quantidade de amostra presente inicialmente diminui com o passar do tempo, já que a quantidade primária de átomos,  $N_0$ , está multiplicado por uma exponencial onde o coeficiente de  $t$  é negativo. Assim sendo, a Equação 1 apresenta o número de átomos restantes após transcorrer-se um dado tempo  $t$ .

Quando multiplicamos a constante de decaimento pelo número de átomos presentes,  $\lambda \cdot N$ , o resultado é o número de desintegrações realizadas a cada segundo. Este conceito é justamente a definição do conceito de atividade de uma amostra, e sua unidade de medida é o Becquerel (Bq), que é o número de decaimentos por segundo. Então, ao se multiplicar ambos os lados da Equação 1 por  $\lambda$ , o resultado apresentará a variação da atividade com o tempo.

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

onde  $A_t$  é atividade em um dado tempo  $t$ ,  $A_0$  é a atividade inicial, quando  $t = 0$ ,  $\lambda$  é a constante de decaimento do radionuclídeo ( $s^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo em segundos. Como acontece com o número de átomos radioativos existentes em uma amostra, a atividade também vai diminuindo com passar do tempo.

Quando, após um dado tempo  $t$ , a quantidade inicial de átomos se reduz pela metade, esse tempo  $t$  é chamado de meia vida do radionuclídeo e é escrito como  $t_{1/2}$ . (KAPLAN, 1972)

Considerando-se que se mediu o número de desintegrações ocorridas em uma dada fonte radioativa durante certo período de tempo  $t$ , pequeno se comparado com a meia-vida da fonte. Ao tentar repetir a medida do número de desintegrações da fonte em outro período igual de tempo  $t$ , observar-se-ia uma flutuação no valor de desintegrações entre a primeira e a segunda medida.

Isto se deve ao fato de que o decaimento radioativo tem uma natureza estatística. Dessa forma, o número exato de desintegrações sofridas por uma dada fonte nunca pode ser determinado com exatidão; pode-se apenas determinar a probabilidade de um evento acontecer.

Para estimar a probabilidade  $P$  de que uma fonte, que tem uma média de contagens no período  $t$  igual a  $m$ , sofra  $n$  desintegrações no mesmo período de tempo  $t$ , usa-se a distribuição de Poisson, conforme mostrado pela Equação 3 (LEO, 1994):

$$P(n) = \frac{m^n}{n!} e^{-m} \quad (3)$$

O desvio padrão da distribuição é então, como é característico da estatística de Poisson.

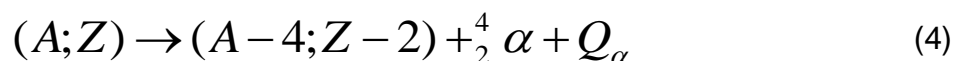
### 3.1.1.1 Tipos de decaimento radioativo

Conforme já mencionado anteriormente, existem vários processos diferentes de decaimento radioativo, dentre os quais se podem destacar: a desintegração beta, a desintegração alfa, a captura eletrônica e a desexcitação gama. Neste item, será feita uma breve descrição desses processos.

### 3.1.1.2 Desintegração Alfa

Este tipo de emissão geralmente é proveniente de núcleos pesados, que possuem maiores quantidades de nucleons, que é como são chamadas as partículas intranucleares. A partícula alfa ( $\alpha$ ) é um núcleo de hélio ( ${}^4\text{He}$ ) constituída de dois prótons e dois nêutrons. Devido à alta energia de ligação das partículas, é energeticamente mais vantajoso para o núcleo a emissão de um agrupamento de nucleons, como é o caso da partícula alfa. (BASTOS, 2008)

Na emissão de uma partícula alfa altera-se de uma vez o número atômico ( $Z$ ) e o número de massa ( $A$ ) do núcleo emissor. Assim, a desintegração alfa pode ser descrita pela Equação 4, onde  $(A;Z)$  é a representação do núcleo pai e  $Q_\alpha$  é a energia da emissão:



Então o núcleo emissor tem seu número de massa reduzido em 4 unidades já que perde quatro nucleons e tem o seu número atômico reduzido em 2 unidades já que perde dois prótons.

Como um processo que envolve dois corpos, o espectro de energia da emissão alfa é monoenergético e apresenta energia em um intervalo de 4 a 9 MeV, sendo que as partículas mais energéticas correspondem a núcleos com maior probabilidade de decair. Por isso a maioria das transições alfa ocorre de um estado excitado diretamente para o estado fundamental do núcleo filho, uma vez que esse processo envolve uma grande quantidade de energia; contudo, a transição de ou para um estado excitado também seja possível.

Devido ao fato de serem providas com uma carga dupla  $+2e$  (referente aos dois prótons), as partículas alfa possuem uma alta perda de energia na matéria. Assim, mesmo as mais energéticas, não conseguem percorrer um longo caminho até perder toda a sua energia, sendo então pequeno o seu alcance. Por exemplo, uma partícula alfa que possua energia da ordem de 5 MeV, terá um alcance no ar da ordem de poucos centímetros.

Um exemplo de desintegração alfa, é quando o núcleo  $^{232}\text{Th}$  decai para o núcleo do  $^{228}\text{Ra}$ , como está descrito na equação seguinte.



### 3.1.1.3 Desintegração Beta

O processo de desintegração beta se dá quando o núcleo decai por emissão de radiação corpuscular emitindo uma partícula beta. As betas são partículas carregadas, em módulo, com a mesma carga e massa de um elétron. Elas podem ser então um elétron ou um pósitron, que possui a mesma massa e a mesma carga de elétron, porém positiva. (PESSOA, 1978)

Uma vez que a massa do elétron é muito pequena se comparada à do núcleo, a massa nuclear é alterada por uma quantidade muito pequena quando um radionuclídeo se desintegra emitindo uma partícula beta.

As partículas beta são resultantes de interações que ocorrem no interior do núcleo com os nêutrons ou com os prótons, dependendo do nucleon que o núcleo possui em excesso. A partir disso, o decaimento beta pode ser subdividido em beta mais ( $\beta^+$ ) e beta menos ( $\beta^-$ ).

O decaimento  $\beta^+$  se dá quando o núcleo possui excesso de prótons ( $p$ ). Neste, o próton pode se transformar em um nêutron ( $n$ ), como mostra a Equação 6.



Nessa reação são emitidos um pósitron ( $e^+$ ) e um neutrino ( $\nu$ ), que é uma partícula subatômica sem carga elétrica. Como um próton converteu-se em um nêutron, conforme mostrado na Equação 6, o número atômico do núcleo emissor diminui uma unidade após sofrer um decaimento beta mais, já que perdeu um próton.

A Equação 7 mostra um exemplo de desintegração beta mais, quando o núcleo do  $^{22}\text{Na}$  decai para o  $^{22}\text{Ne}$ .



O decaimento  $\beta^-$  acontece com o núcleo rico em nêutrons ( $n$ ), onde esse nucleon se converte em um próton ( $p$ ), por um processo inverso ao do decaimento  $\beta^+$ , conforme é descrito pela equação seguinte:



Neste caso,  $e^-$  é um elétron e  $\bar{\nu}$  é um antineutrino, em que ambos são emitidos durante a reação. Como após o decaimento  $\beta^-$  o núcleo ganha um próton, o seu número atômico é aumentado em uma unidade.

Um exemplo de desintegração beta menos ocorre quando um núcleo do  $^{208}\text{Tl}$  decai para o  $^{208}\text{Pb}$ . Essa reação é mostrada a seguir.



Como no processo de decaimento beta estão envolvidos três corpos, as partículas são emitidas em um espectro contínuo de energia, sendo a energia máxima do espectro igual a  $Q_\beta$ . O decaimento beta tem sido explicado pela força fraca do núcleo.

#### 3.1.1.4 Captura Eletrônica (EC)

Este tipo de decaimento radioativo é uma alternativa ao processo de desintegração beta mais. Nesse processo um núcleo rico em prótons pode decair a partir da captura de um dos elétrons dos orbitais atômicos, sendo que o elétron capturado é normalmente da camada K, embora exista uma pequena probabilidade

do núcleo capturar um elétron da camada L. Após a captura, no interior do núcleo transforma-se o elétron e um próton em um nêutron, emitindo um neutrino, conforme mostra a Equação 10. (PESSOA, 1978)



onde  $p$  é o próton,  $e^{-}$  é o elétron capturado,  $n$  é o nêutron e  $\nu$  é o neutrino emitido no processo. Assim, dadas as conhecidas dificuldades em se detectar um neutrino, a captura eletrônica é uma reação que parece muito difícil de ser observada (LEO, 1994). Contudo, a vacância deixada na camada eletrônica pela retirada do elétron capturado é preenchida com outro elétron, dando origem à emissão de um raios X característico ou um elétron Auger, que são radiações mais facilmente detectadas e podem ser usadas para indicar que ocorrera a captura eletrônica.

### 3.1.1.5 Desexcitação Gama

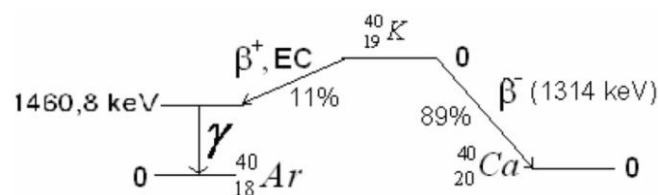
A emissão de radiação gama é uma das formas mais comuns de decaimento radioativo, e se dá através da desexcitação de algum estado nuclear. A maioria dos estados excitados dos núcleos pode decair para estados menos excitados por emissão espontânea de radiação eletromagnética. Essa radiação emitida durante a desexcitação nuclear está localizada na região do espectro eletromagnético onde se denomina radiação gama. Por isso, esse processo recebe o nome de desexcitação gama. A energia da radiação emitida no decaimento é igual à diferença de energia entre o estado nuclear inicial e o final, e a separação dos níveis nucleares tem uma energia da ordem de MeV (mega elétrons-volts). (BASTOS, 2008)

A emissão de radiação gama normalmente se dá após o núcleo passar por uma desintegração  $\beta$  ou  $\alpha$ . Após um nuclídeo decair por alfa ou beta, o seu núcleo é, em geral, deixado em um estado excitado, e este então faz a transição para um estado menos excitado através da emissão de um ou mais raios  $\gamma$  (gama) até atingir o estado fundamental.

A emissão de radiação  $\gamma$  é o principal processo de liberação de energia em excesso presente no núcleo de um átomo que, como mostrado teoricamente na mecânica quântica e verificado experimentalmente, é feita na forma de radiação eletromagnética com energia bem definida. Na verdade, o valor da energia do raio gama emitido no processo de desexcitação é único, sendo assim possível identificar o núcleo emissor determinando-se o valor da energia do gama emitido. É também nisso que se baseia a metodologia de espectrometria de raios gama, que será mais bem discutida no item 3.4.

Como exemplo, apresenta-se a seguir um esquema simplificado do decaimento radioativo no núcleo do  $^{40}\text{K}$ , um dos mais importantes para a radioatividade natural.

Figura 2 - Diagrama de decaimento simplificado para o  $^{40}\text{K}$



Fonte: Durrance (1986)

Neste esquema mostra-se que o  $^{40}\text{K}$  tem uma probabilidade de 89% de decair por beta menos para o  $^{40}\text{Ca}$ , e 11% de decair ou por beta mais, ou por captura eletrônica, para o  $^{40}\text{Ar}$ . Porém, ao final desse último processo o  $^{40}\text{Ar}$  é achado em um estado excitado e por isso emite um raio gama, efetuando transição para um estado fundamental. É através da detecção deste raio gama, de energia

igual 1460,8 MeV, que a Espectrometria Gama identifica e quantifica o  $^{40}\text{K}$  nas amostras analisadas.

### 3.1.2 Séries de Decaimento Radioativo

Conforme discutido previamente no item 3.1.1, quando um núcleo radioativo emite uma radiação corpuscular ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), acaba por alterar seu número atômico ou seu número de massa, transformando-se então em um novo núcleo. O núcleo emissor é chamado de pai e o obtido com o resultado da desintegração é chamado de filho. Se o núcleo filho for instável, ele também poderá desintegrar-se gerando outro núcleo e assim sucessivamente, criando uma cadeia de desintegrações que perdurará até que se obtenha como núcleo-filho um núcleo estável. Essas cadeias de reações de desintegrações são chamadas de séries de decaimento radioativo. (KAPLAN, 1963)

Na natureza, temos três séries de decaimento. Assim, com exceção dos radionuclídeos artificiais e cosmogênicos, todos os isótopos radioativos naturais, que se desintegram espontaneamente na natureza, são provenientes destas três séries; ou ainda, podemos dizer que são provenientes apenas de três radionuclídeos, os que encabeçam as séries.

O radioisótopo que dá início a uma série radioativa é chamado de pai da série, e a série acaba levando o seu nome. As três séries naturais são a série do  $^{238}\text{U}$ , a do  $^{232}\text{Th}$  e a do  $^{235}\text{U}$ . A série do urânio 235 é também denominada **série do actínio**, porque antigamente acreditava-se que o primeiro elemento dessa família fosse o actínio. As duas mais importantes e significativas, devido sua abundância na natureza, são a série do Urânio e a série do Tório, que possuem respectivamente uma abundância natural de 99,27% e 100%. A série do Actínio, que começa com o  $^{235}\text{U}$ , tem em abundância natural apenas 0,7%.

A Tabela 1 traz a série de decaimento do Urânio completa, apresentando o tipo e a energia de cada uma das transições do radionuclídeos que compõem a série.

**Tabela 1** - Lista dos membros da cadeia do Urânio, com o modo de desintegração, meia-vida e a energia da partícula emitida.

Radionuclídeo	Desintegração	Meia-vida	Energia/Partícula
${}_{92}\text{U}^{238}$	$\alpha$	$4,5 \times 10^9$ a	4,2 MeV
${}_{90}\text{Th}^{234}$	$\beta$	24,1 d	190 KeV
${}_{91}\text{Pa}^{234}$	$\beta$	1,18 min 6,7 h	$\alpha$ 2,32 MeV $\beta$ 1,13 MeV
${}_{92}\text{U}^{234}$	$\alpha$	$2,5 \times 10^5$ a	4,768 MeV
${}_{90}\text{Th}^{230}$	$\alpha$	$8 \times 10^4$ a	4,68 MeV
${}_{88}\text{Ra}^{226}$	$\alpha$	1620 a	4,777 MeV
${}_{85}\text{Rn}^{222}$	$\alpha$	3,82 d	5,486 MeV
${}_{84}\text{Po}^{218}$	$\alpha, \beta$	3,05 min	$\alpha$ : 5,998 MeV
${}_{82}\text{Pb}^{214}$	$\beta$	26,8 min	700 keV
${}_{85}\text{At}^{218}$	$\alpha$	1,5-2 s	6,63 MeV
${}_{83}\text{Bi}^{214}$	$\alpha, \beta$	19,7 min	$\alpha$ : 5,51 MeV $\beta$ : 3,17 MeV
${}_{84}\text{Po}^{214}$	$\alpha$	$1,64 \times 10^{-4}$ s	7,683 MeV
${}_{81}\text{Tl}^{210}$	$\beta$	1,32 min	1,9 MeV
${}_{82}\text{Pb}^{210}$	$\beta$	19,4 a	17 KeV
${}_{83}\text{Bi}^{210}$	$\beta$	5 d	1,155 MeV
${}_{84}\text{Po}^{210}$	$\alpha$	138,3 d	5,3 MeV
${}_{81}\text{Tl}^{206}$	$\beta$	4,2 min	1,51 MeV
${}_{82}\text{Pb}^{206}$	Estável		

Fonte: (KAPLAN, 1963; FIRESTONE, 1999).

Essa cadeia começa com o decaimento do pai da série para o nuclídeo  $^{234}\text{Th}$ , e seu último nuclídeo é o  $^{206}\text{Pb}$ , que é estável.

A última coluna da tabela apresenta as energias com que a partículas são emitidas. Para o caso de emissão beta, tais energias correspondem à energia máxima do espectro.

A série do Tório tem como pai o  $^{232}\text{Th}$  que decai para o  $^{228}\text{Ra}$  dando início à cadeia. O radionuclídeo final desta série é o  $^{208}\text{Pb}$ , que é estável.

Apresenta-se a seguir uma tabela para os nuclídeos da série do Tório similar à Tabela 1, apresentando também o tipo de partícula emitida e a energia dela, além da meia-vida de cada radionuclídeo.

**Tabela 2** - Lista dos membros da cadeia do Tório, com o modo de desintegração, meia-vida e a energia da partícula emitida

Elemento	Desintegração	Meia-vida	Energia/Partícula
${}_{90}\text{Th}^{232}$	$\alpha$	$1,39 \times 10^{10}$ a	4,007 MeV
${}_{88}\text{Ra}^{228}$	$\beta$	6,7 a	40 keV
${}_{80}\text{Ac}^{228}$	$\beta$	6,13 h	2,18 MeV
${}_{90}\text{Th}^{228}$	$\alpha$	1,91 a	5,423 MeV
${}_{88}\text{Ra}^{224}$	$\alpha$	3,64 d	5,681 MeV
${}_{86}\text{Rn}^{220}$	$\alpha$	51,5 s	6,28 MeV
${}_{84}\text{Po}^{216}$	$\alpha, \beta$	0,16 s	6,774 MeV
${}_{82}\text{Pb}^{212}$	$\beta$	10,6 h	580 keV
${}_{85}\text{At}^{216}$	$\alpha$	$3 \times 10^{-4}$ s	7,79 MeV
${}_{83}\text{Bi}^{212}$	$\alpha, \beta$	60,5 min	$\alpha$ : 6,086 MeV $\beta$ : 2,25 MeV
${}_{84}\text{Po}^{212}$	$\alpha$	$3 \times 10^{-7}$ s	8,78 MeV
${}_{81}\text{Tl}^{208}$	$\beta$	3,1 min	1,79 MeV
${}_{82}\text{Pb}^{208}$	estável		

**Fonte:** (KAPLAN, 1963; FIRESTONE, 1999).

### 3.1.2.1 Desequilíbrio das séries

Quando em uma série de decaimento, um dado radionuclídeo filho é retirado ou adicionado completa ou parcialmente dela, essa cadeia apresenta-se em desequilíbrio radioativo. Por outro lado, quando uma cadeia de decaimento se encontra em equilíbrio, a atividade de qualquer um dos filhos deve ser igual à atividade do núcleo pai da série.

Quando um radionuclídeo é parcialmente removido de uma série por qualquer razão que seja, a sua atividade e a dos que o seguem, será menor que a atividade do pai da série e dos filhos que dantes vieram. Se um filho for adicionado a uma amostra onde se encontra sua respectiva série, a atividade desse filho e dos demais membros da série que o seguem será maior que a atividade do pai e dos outros filhos da série. Assim, nas duas situações, a série se encontra em desequilíbrio. Depois de um período de tempo suficientemente maior que o tempo de meia-vida do núcleo filho que foi retirado ou adicionado à série, ela tende a voltar à situação de equilíbrio. Contudo, dependendo do radionuclídeo envolvido, isso pode levar até milhões de anos. (aSCHEIBEL, 2006)

O desequilíbrio na série do Urânio e Tório pode ocorrer na natureza por várias razões. Muitos processos geológicos, como intemperismo e precipitação mineral, não representam sistemas fechados para trocas geoquímicas do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , e seus filhos, podendo causar grandes desequilíbrios.

Além disso, processos químicos e físicos, como o recuo do núcleo após uma emissão alfa, difusão, dissolução química da matriz mineral por águas subterrâneas e processos da absorção, que continuamente agem em materiais geológicos, podem também ser a causa de desequilíbrios radioativos observados nas séries do Urânio e do Tório.

A série do  $^{238}\text{U}$  é especialmente susceptível a desenvolver desequilíbrios, pois conta com vários radionuclídeos quimicamente distintos e com grandes meias-vida como o  $^{234}\text{U}$ , o  $^{230}\text{Th}$  e o  $^{226}\text{Ra}$ . Estudos tem mostrado que esses radionuclídeos podem acabar sendo separados durante intemperismo, lixiviação e outros processos de alteração. Uma significativa fonte de desequilíbrio nessa série acontece quando o  $^{226}\text{Ra}$  decai para o  $^{222}\text{Rn}$ . O filho, radônio, é um gás nobre, não encontrado quimicamente nos materiais onde seus pais residem (Turner, 1995). Por estar na forma gasosa o  $^{222}\text{Rn}$  é altamente móvel e pode facilmente escapar para a atmosfera.

Na série do Tório, um possível desequilíbrio pode acontecer entre o  $^{232}\text{Th}$  e o  $^{228}\text{Ra}$ , pois o último possui uma meia-vida de aproximadamente seis anos.

Contudo, se esse desequilíbrio acontecer e o sistema novamente se fechar quimicamente, o equilíbrio na série será restabelecido em aproximadamente 48 anos. Outro desequilíbrio possível em um sistema geoquímico aberto se dá entre o  $^{228}\text{Ra}$  e o  $^{228}\text{Th}$  que possui uma meia-vida de 2 anos. Porém, normalmente a constatação da existência de um equilíbrio entre o  $^{228}\text{Ra}$  e o  $^{228}\text{Th}$  fornece fortes indicações de que toda a série do Tório deve se encontrar em equilíbrio radioativo (BASTOS, 2008).

Trabalhos como Sheppard (2008) e Chao (2007), têm mostrado fortes indícios de existir nas plantas um desequilíbrio na série do Tório entre o  $^{232}\text{Th}$  e o  $^{228}\text{Th}$ . Tal desequilíbrio seria devido ao efeito de recuo alfa ou do crescimento do  $^{228}\text{Ra}$  nas plantas, o que aumentaria a disponibilidade de  $^{228}\text{Th}$ .

No presente trabalho, além da atividade do  $^{40}\text{K}$ , mediremos essencialmente a radioatividade de radionuclídeos da série do Urânio e do Tório em amostras de bananas. E por se tratarem de amostras ambientais, o equilíbrio das séries não é esperado pelas razões acima mencionadas neste item.

### 3.1.3 Interação Da Radiação Com A Matéria

Quando a radiação se propaga na matéria, vários efeitos e eventos podem ocorrer. O conhecimento e entendimento desses processos são de fundamental importância para a física nuclear experimental, pois neles estão as bases dos dispositivos de detecção e deles dependem características importantes de um sistema de medida, como por exemplo, a sensibilidade e eficiência do detector, que são grandezas definidas e discutidas no capítulo 4.

A radiação corpuscular tem várias formas de interagir com a matéria. As partículas que possuem cargas normalmente têm uma alta taxa de perda de energia na matéria. Diferentemente, as radiações gama e raios X, tema de estudo do presente trabalho, por não possuírem carga, não podem sofrer múltiplas colisões

como as partículas. Essas radiações são mais penetrantes por terem uma menor seção de choque, que é a medida da probabilidade de que alguma interação aconteça.

Primeiramente podemos destacar o efeito de absorção sofrido por um feixe de fótons ao passar por um dado material de certa espessura. Neste caso, a intensidade inicial do feixe sofrerá uma redução exponencial proporcional ao coeficiente de atenuação do material atravessado. A medida da redução na intensidade do feixe é dada pela lei de Bio-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (11)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear,  $x$  é a espessura do material,  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente e  $I$  é a intensidade do feixe após atravessar o material. Nesse processo, apesar do feixe ter sua intensidade diminuída, ele não degrada em energia, pois os fótons atenuados são removidos inteiramente do feixe. Assim, o número de fótons em relação ao feixe inicial é reduzido, mas a energia dos que atravessam o material permanece a mesma. (DAVISSON, 1979)

Apesar de ser conhecido um grande número de mecanismos de interação de radiação com a matéria, somente três deles tem um papel importante na faixa de energia da radiação considerada neste trabalho: Produção de Pares, Espalhamento Compton e Efeito Fotoelétrico.

### 3.1.3.1 Produção de pares

A produção de pares consiste na transformação de um fóton em um par elétron-pósitron. Para que se conserve o momento angular, este procedimento ocorre apenas na presença de um terceiro corpo, geralmente um núcleo, e ainda o pósitron e o elétron são emitidos na mesma direção e em sentidos opostos. Devido à

aniquilação do pósitron, dois fótons são normalmente produzidos como produtos secundários desta interação (KNOLL, 2000).

Tal processo é predominante para radiação com alta energia, pois para que ele seja energeticamente possível no campo do núcleo, a energia do fóton precisa ser maior que duas vezes a massa de repouso do elétron, de 1,022 MeV. A produção de pares pode ocorrer no campo de um elétron atômico, mas para isso a energia mínima do fóton deve ser de quatro massas de repouso do elétron, ou seja, 2,044 MeV, e a probabilidade de que isso aconteça é muito menor.

As duas partículas resultantes transferem a sua energia cinética para o meio material, sendo que o pósitron volta a se combinar com um elétron do meio e dá origem a 2 fótons de direções opostas, cada um com energia de 511 keV que é igual à energia de repouso de um elétron, esse fenômeno é chamado de reação de aniquilação (KNOLL, 2000; LEO, 1994)

### 3.1.3.2 Espalhamento Compton

Este efeito é predominante para energias que não são, nem estão próximas à energia de ligação do elétron e nem muito superiores a 1 MeV. Então, para o fóton incidente, os elétrons do material podem ser considerados como livres, já que a energia do fóton é bem maior que a energia de ligação. Neste espalhamento, a radiação incidente interage com um elétron no material absorvedor, sendo defletido através de um ângulo  $\theta$  com respeito a sua direção original.

O fóton defletido tem uma energia menor que a incidente, já que ele transfere uma parte de sua energia para o elétron, e esse então, recua. Tal energia transferida é igual à diferença entre a energia inicial e a final do fóton. Como todos os ângulos são possíveis, a energia transferida para o elétron pode variar de zero até grandes frações da energia da radiação incidente.

A relação entre a energia transferida e o ângulo de espalhamento do fóton ( $\theta$ ) para uma interação é dada por:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \left(\frac{h\nu}{m_0c^2}\right)(1 - \cos\theta)} \quad (12)$$

onde  $m_0c^2$  é a energia de repouso do elétron (0,511 MeV),  $h\nu'$  a energia do fóton espalhado e  $h\nu$  a energia do fóton incidente. A Equação 12 pode ser derivada das equações de conservação de momento linear e energia. (KAPLAN, 1972)

Como foi visto, a energia transferida para o elétron depende do ângulo de espalhamento do fóton. Assim, a energia máxima que pode ser transferida neste efeito acontece quando o ângulo de espalhamento é igual a  $180^\circ$ , que é uma colisão frontal conhecida como *Compton edge*.

### 3.1.3.3 Efeito Fotoelétrico

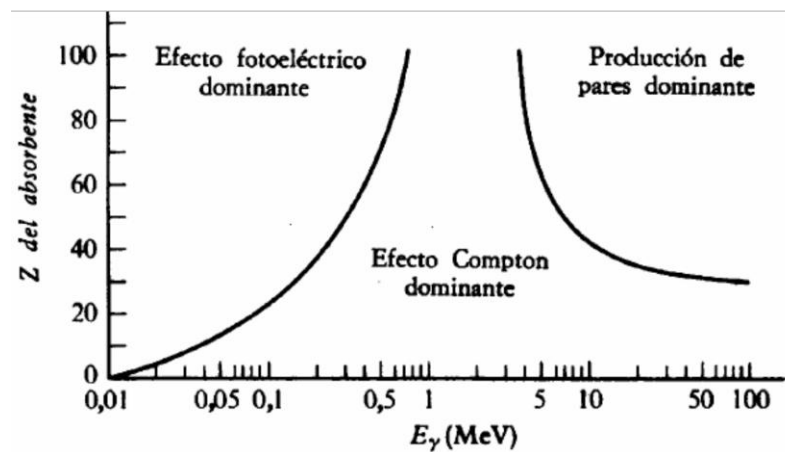
O efeito fotoelétrico acontece quando um fóton de frequência suficientemente alta incide sobre um material sendo absorvido por um elétron ligado. Esse efeito só ocorre com os elétrons ligados dos átomos (geralmente da camada K) para que se conserve o momento. Após o elétron absorver totalmente o fóton, é ejetado. A energia com que o elétron é ejetado, é dada por:

$$E = h\nu - \phi \quad (13)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente e  $\Phi$  é a energia de ligação do elétron ao núcleo. Tal efeito acontece predominantemente com fótons que possuem energia na faixa equivalente à energia de ligação do elétron. (DAVISSON, 1979)

A Figura 3 ilustra a importância relativa desses três principais tipos de interação de interação.

Figura 3 – Importância relativa dos três tipos principais de interação da radiação eletromagnética com a matéria.



Fonte: BURCHAM, 1974

Dentre os três processos de interação da radiação com a matéria, descritos anteriormente, a Produção de Pares não será relevante no presente trabalho devido ao seu elevado limiar de energia (1,022 MeV). Desta forma, o Efeito Fotoelétrico e o Espalhamento Compton, se tornam os efeitos predominantes para as radiações envolvidas nos processos estudados.

### 3.2 RADIOATIVIDADE EM AMOSTRAS ALIMENTARES

Segundo o que foi discutido no item 3.1, a presença de radionuclídeos cosmogênicos, artificiais e das séries de decaimento dos radionuclídeos primordiais na crosta terrestre, no ar e até na água, faz com que a natureza e o ambiente tenham certo nível de radiação natural. Essa radiação inerente ao ambiente é chamada de fundo de radiação.

Principalmente devido à presença de elementos radioativos no solo, as plantas – que se alimentam e dependem do solo para crescer e sobreviver, absorvendo dele nutrientes essenciais – devem também conter certa quantidade de elementos naturalmente radioativos, embora essa não seja sua única forma de contaminação. Assim sendo, os alimentos disponíveis para o ser humano provenientes do reino vegetal devem conter certo nível de radiação; todavia a absorção (ou também a adsorção) de material radioativo depende de uma série de fatores e varia muito de planta para planta.

A contaminação radioativa das vegetações e das plantas em geral pode se dar de forma direta ou indireta. A contaminação indireta refere-se à sorção<sup>1</sup> dos radionuclídeos do solo a partir do seu sistema de raízes, como foi comentado acima. A contaminação direta se dá quando acontece a deposição dos materiais radioativos da atmosfera diretamente nas partes superficiais da planta. Por receberem os radionuclídeos diretamente do ambiente, as plantas são chamadas de receptores primários na cadeia alimentar. Os receptores secundários são os animais, que se alimentam das plantas.

Como tanto as plantas quanto os animais, se fazem presentes na alimentação humana, parte da radiação que eles possuem pode ao final ser transferida para o organismo humano. Quando o homem se alimenta diretamente de plantas, como frutas, isso faz dele um receptor secundário da contaminação radiológica. A banana é um exemplo de fruta que é diretamente ingerida pelo ser humano e assim, parte da radiação que ela possui, será diretamente transferida para o homem. Por isso a radiação que a planta, neste caso a bananeira, absorve do ambiente, influenciará diretamente a quantidade de radionuclídeos que o homem receberá pelo consumo da banana.

O processo de absorção dos radionuclídeos a partir do solo não depende somente da sua fisiologia, mas também dos processos no solo e da mobilidade dos nuclídeos, sua capacidade de migrar do solo para a planta. Os

---

<sup>1</sup> **Sorção:** refere-se à ação de ambas, absorção e adsorção, ocorrendo simultaneamente. Como tal, é o efeito de gases ou líquidos a ser incorporados num material de um estado diferente e aderente à superfície de outra molécula.

radionuclídeos podem apresentar alto, médio ou baixo grau de mobilidade e o seu movimento no solo é provocado pela influência da água e soluções salinas, que podem estar ou não disponíveis para as plantas. O urânio natural no solo encontra-se na forma de cátion bivalente uranila ( $\text{UO}_2^{+2}$ ) e nessas condições ele é móvel (AQUINO, 2012).

O Fator de Transferência, que é a razão da concentração do radionuclídeo no vegetal e no solo, ambas dadas em  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de massa seca, é um valor que serve para medir o nível de absorção das plantas em relação à quantidade presente no solo (UNSCEAR, 2000).

Os valores para este fator variam amplamente, principalmente para diferentes tipos de solo, tipos de vegetação e condições ambientais, e podem ser facilmente influenciados. Por exemplo, algumas práticas referentes ao cultivo do solo, como aragem, viscosidade, adubação e irrigação também podem alterar o fator de transferência. Também precisamos considerar que cada parte da planta terá um nível de absorção diferente, assim, consideráveis variabilidades aparecem se comparadas às absorções da planta inteira em relação a partes dela. O fator de transferência também não é constante no tempo. Ocorrem decréscimos quando os radionuclídeos do solo ficam menos disponíveis às plantas através das trocas nas formas físico e químicas ou mudanças abaixo da zona das raízes. Em algumas situações, a taxa de absorção pode aumentar com o passar do tempo quando intempéries físicas ou transformações das formas químicas tomam lugar, ou quando os radionuclídeos atingem uma profundidade ótima/limite para compreensão das raízes (<sup>a</sup>SCHEIBEL, 2006; <sup>b</sup>SCHEIBEL, 2006).

As principais características que afetam a transferência dos radionuclídeos do solo para as plantas através das raízes são: argila e conteúdo de matéria orgânica, pH e capacidade de troca de cátions. Essas características do solo interagem causando variações na transferência em diferentes circunstâncias, no entanto, certas generalizações nem sempre são válidas. Um alto conteúdo de argila no solo proporciona maior ligação do céσιο e reduz a absorção pela raiz. Um alto conteúdo de matéria orgânica geralmente aumenta a absorção de Césio pela raiz, mas também pode ter o efeito oposto. O excesso de potássio dilui os íons de céσιο,

que diminui a absorção, mas pode causar dessorção<sup>2</sup> de céσιο fixo aumentando a absorção (UNSCEAR, 2000).

Os solos ricos em argila e matéria orgânica podem apresentar maiores níveis de Urânio natural, já que este tipo de solo acaba atuando como uma “armadilha”, adsorvendo<sup>3</sup> o Urânio. Em contrapartida, os solos que possuem alta concentração de areia, normalmente contém um menor nível de Urânio, já que esses solos não têm a capacidade de capturar o Urânio.

Uma fonte de Urânio no solo são as rochas fosfáticas. No Brasil, essas rochas são ricas no minério fluorapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ], que por sua vez é uma fonte de Fósforo. Como o Fósforo é um macronutriente, essencial para as plantas e animais, as rochas fosfáticas são bastante usadas para compor fertilizantes e suplemento alimentar animal. A contínua utilização desses fertilizantes resulta na adsorção de certas quantidades de Urânio por plantas, levando, portanto, à presença do U na dieta humana (LUZ-FILHO, 2009).

O que determina a transferência de um determinado radionuclídeo do solo para a planta, além da mobilidade e da disponibilidade deste no solo, é a necessidade da planta em relação a ele. Ou seja, se por exemplo, o elemento for um nutriente necessário, ou mesmo outro elemento que possua uma similaridade química com um nutriente, uma vez que neste caso a planta seria incapaz de diferenciá-los. Por exemplo, o Urânio tem uma similaridade química com o Cálcio que é um macronutriente essencial para as plantas, sendo requerido em quantidades relativamente altas por elas. O Urânio pode então, ser absorvido pela planta juntamente com o Cálcio.

Como o Urânio está presente em todos os tipos de solos, é de se esperar que ele seja encontrado em quase todos os alimentos, mesmo em quantidades pequenas. Segundo Aquino (2012), a concentração média de Urânio em alimentos está entre 0,3 e 30 g por quilo de massa úmida em vegetais; e entre

---

<sup>2</sup> **Dessorção:** processo pelo qual uma substância é liberada em determinada superfície.

<sup>3</sup> **Adsorção:** é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida.

0,0005 a 4 g de Urânio natural por quilo de massa úmida em alimentos de origem animal

Como sabe-se, o Urânio é tóxico e pode produzir envenenamento devido a sua ingestão, inalação ou absorção pela pele. Atinge o sistema linfático, sangue, ossos, rins e fígado. Seu efeito no organismo é cumulativo, o que significa que o mineral, por não ser reconhecido pelo ser vivo, não é facilmente eliminado. A exposição à radiação pode provocar o desenvolvimento de cânceres. Entre os trabalhadores das minas, são frequentes os casos de câncer de pulmão. (SAWICKI, 2008)

A biotransformação dos compostos de Urânio apresenta as seguintes etapas: assimilação do composto e sua passagem à corrente sanguínea; transferência do sangue para os diversos sítios do organismo e eliminação do urânio pelas vias de excreção. Aproximadamente 66% se encontram no esqueleto, 16% no fígado, 8% em rins e 10% em outros tecidos. Na excreção urinária ou nas fezes elimina-se mais de 95% do urânio que entra no corpo (OMS, 2001). Como o Urânio é transferido para o sangue, e este é filtrado pelos rins, um dos danos mais comuns ao ser humano devido a incorporação deste elemento é a nefrotoxicidade. (GOMES, 2013)

A absorção de Césio pelas plantas acontece de forma similar ao do Urânio. O Césio tem similaridade química com o Potássio, um nutriente também essencial para as plantas. Estudos apontam que esses elementos têm um mecanismo de acumulação similar. Assim, as plantas podem conter certa quantidade do radioisótopo artificial  $^{137}\text{Cs}$ , já que podem absorver Césio do solo juntamente com o Potássio (CARVALHO, 2006).

O Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) estabeleceu, no ano de 1988, os limites aceitáveis para a concentração de atividade do  $^{40}\text{K}$  em alimentos como sendo  $707\text{-}2234 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ; e para Césio como sendo  $600 \text{ Bq.kg}^{-1}$  para a soma de atividades dos radioisótopos  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{134}\text{Cs}$ . Aquino (2012) resumiu alguns dados para atividade do  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  em alimentos, publicados a partir de pesquisas realizadas no Brasil. Tais dados estão reproduzidos na Tabela 3. (BORGES, 2011).

**Tabela 3** – Resultados de concentração de atividade para o  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  em alimentos no Brasil em Bq/kg.

Alimentos	Atividade em Bq/kg	
	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$
Farelo de soja	1473	<1,3
Soja em grão	745	<1,1
Açúcar	<8,6	<1,0
Bala (confeito)	<8,8	<1,0
Óleo de soja	<8,8	<1,0
Chá-mate	965	<2,8
Feijão	434	<0,29
Trigo	96	<0,07
Arroz	14,7	<0,04

Fonte: AQUINO, 2012

De forma semelhante ao Urânio, o Tório é encontrado em quase todos os tipos de solos e rochas. Sua concentração em rochas comuns variam de 1,6 a 20 mg por quilograma. A concentração de Tório no solo é, geralmente, um pouco maior que a concentração de Urânio (BORGES, 2011).

O Tório é um elemento radioativo, geralmente tetravalente ( $\text{Th}^{4+}$ ) quando forma compostos. Na maioria dos casos isso ocorre com minerais em fosfatos, óxidos e silicatos contendo U, Y, Zr e lantanídeos<sup>4</sup>. Em média, a abundância de Tório na crosta terrestre é de 8 mg por quilograma (FORTEESCUE, 1992).

Os principais minerais portadores de Th, monazita e zircão, são estáveis durante o intemperismo e podem se acumular em depósitos pesados de

<sup>4</sup> Os lantanídeos ou lantanoides (nomenclatura IUPAC) são um grupo de elementos químicos que formam parte do período 6 da tabela periódica. Estes elementos são chamados terras raras porque se encontram na forma de óxidos, e também, junto com os actinídeos, constituem os elementos de transição interna.

areias minerais. O Tório liberado pela decomposição de minerais durante intemperismo pode ser mantido no Ferro ou nos óxidos e hidróxidos de Titânio. Tal como acontece com U, o Th pode também ser transportado e adsorvido em argilas coloidais e óxidos de Ferro (DICKSON, SCOTT, 1997).

Dickson e Scott (1997) encontraram concentrações de 2,0 a 5,0 mg de Tório por quilograma em rochas; e 3,3 a 13 mg por quilograma em solos. Segundo Souza e Ferreira (2005), Tório tem a tendência de se concentrar em solos oriundos de intemperismo de rochas básicas, mais desenvolvidos e argilosos. Não há valores orientadores estabelecidos para esse elemento em solos no Brasil (BORGES, 2011).

As maiores concentrações de Tório no corpo humano são achadas predominantemente nos gânglios linfáticos e pulmonares, e pulmão. Tal fato pode ser explicado pela suposição de que houve infiltração principalmente como resultado da inalação de poeiras e partículas do solo (SOUZA; FERREIRA, 2005).

Os compostos de Tório não tem alta mobilidade no meio ambiente e também são essencialmente pouco solúveis, exceto em soluções ácidas (LANGMUIR; HERMAN, 1980). No entanto, os compostos orgânicos (ácidos húmicos) podem aumentar a solubilidade do Th em condições de pH neutro (CHOPIN 2008). Assim, sua concentração em materiais biológicos é normalmente pequena, embora uma quantidade diminuta possa ser encontrada em alguns legumes. Todavia, isso não implica, necessariamente, que encontraremos menores concentração de atividade em plantas, como a banana, para o  $^{232}\text{Th}$  do que para o  $^{238}\text{U}$  e suas respectivas séries radioativas.

A literatura tem geralmente apresentado uma maior concentração de atividade em amostras alimentares para os filhos da série do  $^{232}\text{Th}$  em relação aos filhos do  $^{238}\text{U}$ , conforme os resultados reportados por Chibowski (2000); Carvalho (2006); Shanthi (2009); <sup>b</sup>Scheibel (2006); <sup>b</sup>Scheibel (2002) entre outros.

### 3.3 METAIS PESADOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Quimicamente, alguns autores definem os metais pesados como um grupo de elementos situados entre o Cobre (Cu) e o Chumbo (Pb) na tabela periódica, tendo pesos atômicos entre 63,546 e 200,590 e densidade superior a 4,0 g.cm<sup>-3</sup>.

Para a realização de funções vitais no organismo, os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, incluindo o Cobalto (Co), o Cobre, o Manganês (Mn), o Molibdênio (Mo), o Vanádio (V), Estrôncio (Sr) e Zinco (Zn). Porém níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos. Outros metais pesados como o Mercúrio (Hg), Chumbo e Cádmio (Cd) não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, como câncer entre outras graves, sobretudo nos mamíferos.

A Tabela 4, apresentada por McBride (1994) e ATSDR (2007), traz o papel biológico de alguns metais nos organismos vivos, bem como uma medida da sua toxicidade e risco para animais e plantas.

Elementos metálicos, assim como os radionuclídeos primordiais, estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos, sob condições naturais é variável. Em termos geológicos, os metais pesados constituem menos de 1% das rochas da crosta terrestre. No entanto, quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser classificados como litogênicos e antropogênicos (CAMARGO et al., 2001). Como parte dos ciclos biogeoquímicos naturais, a fração litogênica destes elementos é liberada das rochas por processos de intemperismo de maneira cíclica, através de vários compartimentos, por processos bióticos e abióticos, até que encontram seu destino final nos oceanos ou nos sedimentos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Os metais pesados estão presentes naturalmente no meio ambiente, mesmo que não haja ação antrópica, o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais quanto por atividades humanas. O intemperismo e a

lixiviação do solo são exemplos de processos naturais que geram o aparecimento de metais pesados na água e no solo, todavia a extração e o beneficiamento de metais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, insumos agrícolas, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis e descarte de lodo de esgoto são atividades antrópicas associadas à contaminação do meio ambiente por tais metais (MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006).

**Tabela 4** - Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns elementos de interesse ambiental.

Elemento	Função Biológica	Toxicidade Relativa <sup>1</sup>		Classificação de Risco 2003 (mg kg <sup>-1</sup> )
		Plantas <sup>2</sup>	Mamíferos	
Ag	Nenhuma conhecida	A (5-10)	A	218
Al	Pode ativar a desidrogenase succínica	M (50-200)	B	194
As	Nenhuma conhecida em animais Constituinte de fosfolipídios em algas e fungos	MA (5-20)	A	1
B	Constituinte do fosfogluconato	M (50-200)	B	-
Ba	Nenhuma conhecida	B (500)	A (solúvel)	110
Be	Nenhuma conhecida	MA(10-50)	A	38
Cd	Nenhuma conhecida	MA (5-30)	A(acumulativo)	7
Co	Essencial para mamíferos. Co-fator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N <sub>2</sub>	MA(15-50)	M	49
Cr	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em animal	MA (5-30)	Cr+6: A Cr+3: M	17 76
Cu	Essencial para todos os organismos. Cofator em enzimas redox e no transporte de O <sub>2</sub>	MA(20-100)	M	141
F	Fortalece os dentes em mamíferos	BM(50-500)	M	269
Fe	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas e proteínas heme	B(>1000)	B	-
Hg	Nenhuma conhecida	A(1-3)	A(acumulativo)	3
Mn	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese	BM(300-500)	M	131
Mo	Essencial para quase todos os organismos. Cofator enzimático na fixação de N <sub>2</sub> e na redução de NO <sub>3</sub>	M(10-50)	M	-
Ni	Nenhuma definitiva. Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima uréase.	MA (10-100)	M	51
Pb	Nenhuma conhecida	M(30-300)	A (acumulativo)	2
Sb	Nenhuma conhecida	M(150)	A	230
Zn	Essencial para organismos. Cofator em muitas enzimas	BM (100-400)	BM	73

(1) Letras classificam a toxicidade como **baixa (B)**, **moderada (M)** e **alta (A)**. (2) Números entre parênteses denotam a concentração do elemento no tecido foliar (base seca) que indica a toxicidade em plantas.

**Fonte:** McBRIDE 1994

Independente do caminho pelo qual os metais pesados alcançam o solo e a água, natural ou antrópico, a composição total encontrada é de pouca utilidade para avaliar sua disponibilidade aos organismos (ALLEONI et al., 2005). O transporte de metais pesados no solo não é facilmente medido. No entanto, esse assunto é de grande importância, sobretudo se considerados os riscos que podem acarretar à qualidade das águas superficiais e subterrâneas, além dos elevados custos envolvidos em operações de remediação. Na cinética dos metais no solo, é comum o processo de formação de depósitos minerais que ocorrem também em solos subjacentes a unidades de disposição de rejeitos de mineração.

Mesmo o solo sendo uma barreira natural de proteção aos aquíferos, os fatores que governam sua capacidade em reter metais pesados são extremamente complexos, o que dificulta o seu entendimento e as possibilidades de previsão acerca do comportamento desses elementos, principalmente a longo prazo. Sabe-se que a maior ou a menor mobilidade dos metais pesados é determinada pela caracterização do solo e pelos teores de matéria orgânica e inorgânica que influenciarão as reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxirredução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Os graus de mobilidade, atividade e biodisponibilidade dos metais pesados também dependem de fatores, como: pH, temperatura, potencial redox, CTC (capacidade de troca catiônica), competição com outros metais, ligação com ânions e composição, além da força iônica da solução do solo (OLIVEIRA, 2004).

Como exemplo, tem-se que o pH exerce maior influência na retenção do Cádmio e do Zinco. Já a matéria orgânica exerce maior influência na retenção do cobre e do chumbo (PASSOS, 2004).

Podemos então dizer que a disponibilidade de metais depende da presença do elemento na solução do solo, a qual é governada pela composição, pela reação dos sistemas, bem como sua cinética, pelas condições de oxirredução, que dependem das características do solo e de sua capacidade em formar compostos precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, adsorver outros minerais e formar complexos com matéria orgânica (MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006).

Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar. Nos organismos superiores, a entrada de microelementos ocorre principalmente através do sistema respiratório ou através da cadeia alimentar (ALBERS et al., 2000; ALBERTI-FIDANZA et al., 2003). Desta forma, a cadeia alimentar se torna a principal porta de entrada para substâncias tóxicas persistentes. Além disso, esses compostos têm geralmente uma origem antropogênica, e assim, suas concentrações no meio ambiente crescem com o aumento das populações urbanas, emissões agrícolas e industriais (BURGER et al., 2002).

Algumas características dos vegetais influenciam na distribuição e no acúmulo de metais, tais como: configuração geométrica e a anatomia das folhas; características da rizosfera<sup>5</sup> que, através de exsudações, alteram o pH, população e atividade microbiana, de modo que famílias, gêneros, espécies diferentes têm comportamento específico frente à dinâmica de metais (ex.: legumes absorvem mais metais do que gramíneas e dicotiledôneas). Fatores ambientais também influenciam a distribuição e dinâmica de absorção de metais pelas plantas: intensidade das chuvas, temperatura, evaporação, ventos etc (LIMA, 2002).

As plantas podem atuar tanto como um mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos da cadeia alimentar, quanto como uma importante barreira nessa transferência, restringindo a absorção da maioria dos elementos do solo. Para alguns metais, tais como: Cobre, Zinco, Níquel, Boro e Manganês, a planta não consegue estabelecer qualquer proteção quanto às suas entradas na cadeia alimentar. A concentração de metais também varia nos tecidos das plantas. Em geral, os grãos contêm concentrações menores de metais que as partes vegetativas das plantas (BETTIOL e CAMARGO 2000; PASSOS, 2004).

Os dados publicados por Kim (1981) apresentam, por exemplo, aparente tendência de uma maior concentração de Chumbo nas frutas como maçã e pera, do que em outros alimentos como repolho, espinafre, rabanete, alho, cebola e

---

<sup>5</sup> A **rizosfera** é a região onde o solo e as raízes das plantas entram em contato.

alface, medidos por ele. Essa tendência se inverte para as concentrações do Magnésio e Ferro.

No trabalho de Nkwocha (2011) foram medidas as concentrações de alguns metais em amostras de mandioca e banana. Segundo os resultados, os valores médios de Zinco nas amostras de mandioca dos três sítios amostrados, 8,25; 7,28 e 6,94 ppm respectivamente, são maiores que os valores das concentrações nas amostras de banana, quais sejam, 6,41; 5,32 e 4,81 ppm respectivamente. Entretanto, as concentrações médias de Ferro nas amostras de bananas, 10,55; 9,70 e 9,42 ppm, são ligeiramente maior que as respectivas concentrações nas amostras de mandioca, 9,80; 8,40 e 8,30 ppm.

#### 3.4 DOSE EFETIVA COMPROMETIDA

A incorporação de radionuclídeos no organismo faz com que, do momento da incorporação em diante, sempre haja uma dose devido às desintegrações radioativas que ainda estão por acontecer, provocando a presença de uma dose até o final da vida da pessoa (SCHEIBEL, 2006). Por esse motivo, usa-se a denominação “dose comprometida”.

É necessário conhecer os mecanismos de incorporação do radionuclídeo em estudo e de seus compostos, além do seu comportamento metabólico no corpo humano para que se possa estimar a dose de radiação recebida. Os radionuclídeos podem ser incorporados por inalação, ingestão ou por meio da absorção pela pele ilesa ou ferida. A quantidade de radionuclídeos incorporados por meio de inalação ou ingestão é definida com “intake” (ICRP-10,1968). A avaliação dos danos biológicos provocados pelas radiações ionizantes é feita por meio do conhecimento da dose de radiação recebida. A grandeza que pode ser utilizada nesta avaliação é a dose efetiva comprometida. (CACCURI, 2007)

### 3.5 METODOLOGIAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

A espectrometria de raios gama é uma técnica não destrutiva e multielementar onde as amostras podem ser analisadas sem nenhum tipo de preparo prévio. Ela se baseia na detecção da emissão de radiação gama espontânea da amostra analisada e é bastante utilizada na medição de amostras ambientais para efeito de controle de contaminação radiológica. Normalmente, para o emprego desta técnica, é utilizado um detector de alta resolução e uma blindagem, que é posicionada envolvendo o detector e a amostra em análise, tal método tem a capacidade de identificar e quantificar a presença de radioisótopos em amostras que apresentem um baixo nível de radiação. Por tudo isso, a espectrometria de raios gama é uma técnica poderosa para determinação qualitativa e quantitativa de radiações de baixo nível em amostras ambientais, geológicas e alimentares. Como resultado da análise feita a partir da espectrometria de raios gama, pode-se determinar a atividade dos radionuclídeos identificados nas amostras estudadas. O item 4.1 detalhará as características do sistema utilizado para a aplicação da referida técnica no presente trabalho.

A fluorescência de raios X também é uma técnica multielementar que não requer nenhuma preparação da amostra a ser analisada. Seu funcionamento tem como base o efeito de emissão de raios por parte da amostra analisada (fluorescência de raios X). O raio X emitido é “coletado” por um detector de radiação ionizante, sendo sua energia utilizada para identificar o elemento presente e sua intensidade pode ser usada para a quantificação do mesmo. Tal fenômeno acontece quando alguma transição entre as órbitas eletrônicas do átomo ocorre. Sendo assim, essa técnica usa uma fonte energética que irradia a amostra com o intuito de provocar na mesma o fenômeno de fluorescência. Conforme resumiu Parreira (2006), “a técnica consiste em “provocar” transições eletrônicas para que ocorra a emissão de raios X característicos; separar os raios X característicos, ou por seu comprimento de onda ou por sua energia, e medi-los” Como resultado da análise feita a partir da fluorescência de raios X, pode-se determinar a concentração dos elementos químicos identificados. Assim, sua

aplicabilidade é grande e variada. O item 4.2 descreverá as características do espectrômetro de raios X utilizado no presente trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ESPECTROMETRIA GAMA

A espectrometria de raios gama é uma técnica bastante difundida na física nuclear aplicada, pois se trata de uma técnica não destrutiva, e em geral mostra-se um método simples e rápido de identificação e quantificação de radionuclídeos naturais e artificiais emissores de radiação gama, além de possuir um caráter multi-elementar e de não necessitar da realização de processos de separação química dos elementos, possibilitando que se façam medidas de amostras *in natura*. Na sequência, será descrito de forma detalhada, todo o sistema de espectrometria gama utilizado na realização do presente trabalho.

#### 4.1.1 Detector

Como é comum no emprego da espectrometria de raios gama, neste trabalho, utilizou-se um detector de semicondutor de Germânio com alto grau de pureza, também chamado de hiper-puro (HPGe). Segundo Knoll (2000), por produzirem mais carregadores por elétron-buraco, para uma dada radiação, comparando-se com os outros tipos de detectores, o uso de material semicondutor para a detecção de radiação ionizante se faz mais apropriado. Dentre esses, destaca-se o uso do semicondutor Germânio (Ge). Os detectores de Germânio são os mais usados para a detecção de raios gama, pois o Germânio possui um número atômico alto ( $Z_{\text{Ge}} = 32$ ) o que faz com que ele possua uma seção de choque para o efeito fotoelétrico maior se comparado com outros elementos usados. Esses detectores são capazes de medir raios gama com energias desde poucos keV até cerca de 10 MeV.

Somando-se a isso o fato de que tais detectores possuem uma alta resolução em energia, verifica-se então, que tais detectores são altamente recomendados para o uso em espectrometria de raios gama.

O modelo do detector HPGe usado no presente trabalho é **GC6020, da CANBERRA**. Esse possui um cristal coaxial tipo-p, que é revestido por uma camada de alumínio, situada a uma distância de 4 mm dele. O comprimento do cristal é de 70,5 mm e seu diâmetro de 68,3 mm. Este modelo de detector é portátil e pode ser usado para realizar medidas *in situ*. Assim, tanto o botijão usado como reservatório de Nitrogênio líquido, como os componentes da eletrônica utilizados são portáteis.

#### 4.1.2 Eletrônica Nuclear

Para que um raio gama emitido por uma amostra possa ao final ser contado pelo software que faz a aquisição de dados e gera os espectros, existe uma sequência de equipamentos eletrônicos, desde o detector até o computador, com o intuito de fazer com que a radiação emitida possa chegar ao computador na forma de um sinal elétrico que possa ser lido e registrado.

Os detectores de radiação transformam os sinais originais, gerados da interação da radiação com a matéria no detector, em sinais elétricos, que são depois processados por essa cadeia de módulos eletrônicos. A interação da radiação gama com o cristal semicondutor do detector gera um pulso elétrico analógico, sendo que sua energia é proporcional à energia do raio gama que interagiu com o Germânio. Normalmente após o pulso, ao deixar o detector, ele atravessa um pré-amplificador e um amplificador para que seja amplificado e formatado. Na formatação do pulso, o amplificador pode inverter o pulso inicialmente negativo para positivo, além de ampliá-lo e torná-lo gaussiano.

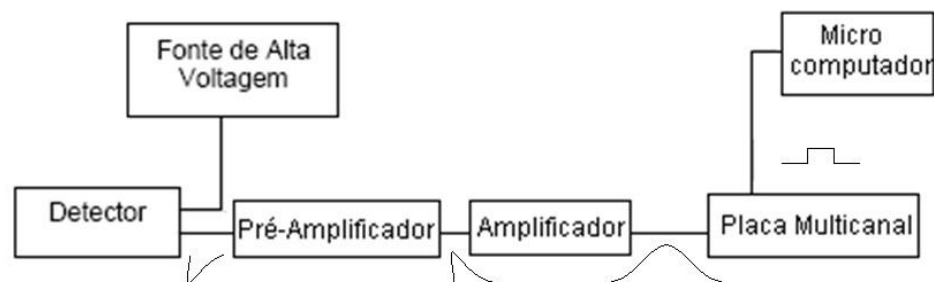
Um papel importante do amplificador, é que o pulso formatado por ele, ao final, possui uma altura proporcional à energia do gama que gerara o pulso interagindo com o cristal do detector. Por fim, os pulsos que saem do amplificador são enviados para um dispositivo conhecido como placa Analisadora Multicanal. Essas placas têm a capacidade de selecionar os pulsos que chegam até ela de acordo com

a sua altura. A placa registra cada altura de pulso em um canal e conta o número de pulsos que chega com a mesma altura e os envia para o canal respectivo. A partir disso, forma-se o espectro de uma medida, que é a representação gráfica da contagem do número de pulsos de mesma altura, ou energia, que se observa. Estes dispositivos são utilizados acoplados a um computador com um software para gerenciamento de seu funcionamento. No presente trabalho utilizou-se o software Genie 2000 – Gamma Acquisition & Analysis, versão 3.2.1 (2009), produzido pela Canberra. O referido software não foi apenas utilizado para a aquisição dos espectros, mas também para as análises deles.

Durante as medidas das amostras, o detector de HPGe do nosso sistema de aquisição de dados operou sendo alimentado com uma tensão de 3500 V.

A Figura 4 mostra uma representação esquemática da eletrônica comumente utilizada em sistema de espectrometria de raios gama padrão.

Figura 4 – Representação esquemática da configuração dos componentes eletrônicos que compõem o sistema de detecção padrão para espectrometria de raios gama.



**Fonte:** o próprio autor

Conforme citado no item 4.1.1, o sistema de espectrometria gama utilizado no trabalho é portátil. Desta forma, com exceção do pré-amplificador que fica acoplado diretamente ao detector, todos os outros dispositivos eletrônicos que compõem um sistema padrão para a referida metodologia analítica, estão

concentrados em um único e pequeno módulo. Esse módulo é também produzido pela Canberra e seu modelo é o **Inspector 2000**, conforme pode ser visto na figura 5. Ele se conecta ao detector, alimentando-o com a alta tensão e recebendo dele o sinal elétrico devido à detecção da radiação. Esse módulo também está conectado diretamente com o microcomputador, através de uma porta USB 2.0, que gerencia os pulsos elétricos formatados e digitais, gerando os espectros.

Figura 5 – Módulo eletrônico que corresponde à fonte de alta tensão, ao amplificador e a placa analisadora multicanal do sistema de espectrometria gama.



**Fonte:** o próprio autor

O modelo do pré-amplificador é 2002C, da Canberra. Uma característica importante do pré-amplificador, é que ele deve adicionar o mínimo possível de ruído ao sinal. Para isso, ele é acoplado diretamente ao detector, não utilizando cabos e evitando os ruídos gerados neles.

#### 4.1.3 Blindagem do Sistema de Detecção

O fundo de radiação natural é conhecido como a quantidade de radiação à qual nós e o meio que nos cerca estamos expostos devido ao contínuo bombardeio de radiação que atinge a superfície terrestre, proveniente dos raios cósmicos e raios gama de fontes naturais e artificiais, como por exemplo, o  $^{40}\text{K}$  presente no concreto e em outros materiais de construção e que ajudam a compor a

radiação de fundo já que esses materiais estão presentes em todas as construções e prédios.

Assim, o sistema de detecção, por estar imerso nesse meio, também está sujeito a essa radiação de fundo. Assim, a blindagem é parte fundamental do sistema de detecção, pois sem ela, o limite mínimo de detecção, que depende das características do fundo medido pelo sistema seria muito alto, inviabilizando a medida de atividades baixas. Este problema se acentua no caso das medidas de radioatividade em amostras ambientais e principalmente alimentares, pois normalmente suas concentrações de radionuclídeos são baixas e não muito maiores que a atividade desses radionuclídeos no fundo de radiação. (CURRIE, 1968),

A blindagem do sistema de detecção é feita com “paredes” que são colocadas de forma a envolver o detector e a amostra a ser medida, conhecido como castelo. Esses são constituídos de materiais especialmente escolhidos para atenuar ao máximo a radiação de fundo e para que a contaminação dos espectros com esse tipo de radiação seja mínima. Para isso, as paredes da blindagem são compostas de vários materiais sobrepostos para blindar mais eficientemente os vários tipos de radiação.

Devido à sua alta densidade e alto número atômico, o Chumbo é o material mais usado no castelo de blindagem de radiação. Porém, devido à possibilidade de radiação secundária oriunda de traços de isótopos radioativos encontrados no Chumbo e dos raios X emitidos devido à interação da radiação de fundo com esse elemento, outros materiais, de menor densidade e número atômico, são colocados justapostos internamente à parede de Chumbo a fim de blindar a radiação secundária. Então, forma-se no castelo uma ordem decrescente de densidade ou número atômico entre os materiais que compõem as paredes da blindagem.

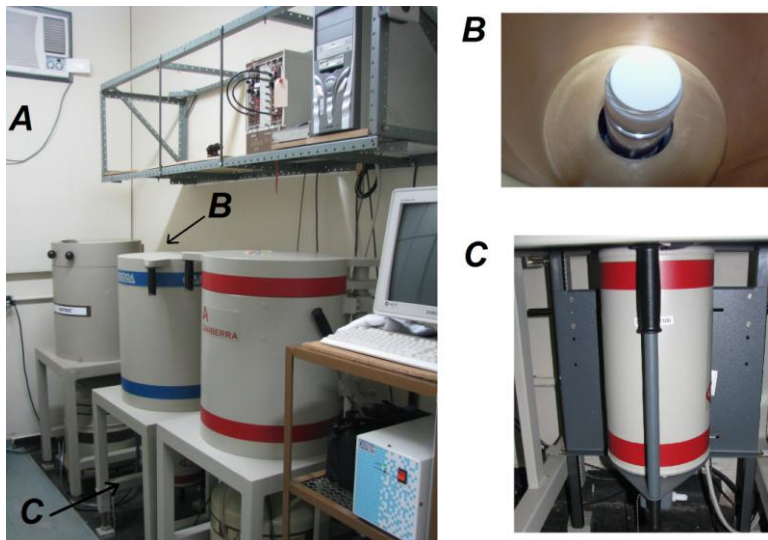
A blindagem do detector utilizada no presente trabalho foi da ORTEC, modelo HPLBS1. Essa blindagem é composta por 101 mm de Chumbo recoberto internamente por 0,5 mm de Estanho e 1,6 mm de Cobre para diminuir a incidência no detector dos raios X gerados no Chumbo. A blindagem é recoberta

externamente por 9,5 mm de Aço com baixa porcentagem de Carbono. Toda a superfície externa é finalizada com poliuretano e as superfícies internas (Chumbo e Cobre) são polidas e revestidas com 0,5 mm de verniz de acrílico. A blindagem possui uma cavidade com diâmetro interno de 27,9 cm por 40,6 cm de profundidade onde se encontra o detector, local em que é colocada a amostra.

#### 4.1.4 Configuração do Sistema de Detecção

Na Figura 6 pode ser visto todo o sistema de aquisição de dados, incluindo a blindagem, o detector, e a eletrônica nuclear utilizada.

Figura 6 – (A) Foto do sistema de aquisição de dados para metodologia de espectrometria gama. (B) Amostra posicionada sobre o detector, dentro da blindagem. (C) Reservatório de Nitrogênio líquido para resfriamento do detector.



Fonte: o próprio autor

#### 4.1.5 Calibração em Energia

Para que seja possível certificar-se que a energia atribuída a um pico é realmente referente ao radionuclídeo da energia em questão, é necessário

que se faça uma calibração em energia do sistema, uma vez que os sistemas de medidas por espectrometria podem eventualmente apresentar não-linearidades.

A calibração em energia é realizada através da medida de espectros de fontes certificadas, das quais se conhecem os raios gama que por elas são emitidos, fazendo-se a associação dessas energias com o seu respectivo canal no MCA (multicanal) por inspeção manual ou via análise computacional. Normalmente essa calibração é realizada com três ou mais linhas gama conhecidas, de energias distribuídas dentro da faixa de energia de interesse. Após a calibração em energia do sistema, é possível associar ao canal da centroide de um pico a sua energia correspondente e através de tabelas de radionuclídeos, determinar a qual radionuclídeo pertence o raio gama.

A calibração em energia do detector foi realizada usando uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$  e uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  fornecidas pelo IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Da primeira fonte usou-se a linha de 661,66 keV e da última, foram usadas as linhas de 1173,23 e 1332,49 keV.

Após a calibração ter sido feita, mediu-se uma fonte de Eu-152, também fornecida pelo IPEN, para a verificação da calibração. Para tanto, analisou-se o posicionamento da centroide do pico referente às linhas de 121,78 e 344,31 keV. Segundo o resultado inferido pelo software, a centroide do pico da linha de 344,31 estava posicionada no canal referente a uma energia de 344,3 keV e a linha de 121,78 estava posicionada na energia de 122,0 keV.

#### 4.1.6 Eficiência de Detecção

A eficiência de detecção pode ser definida, de uma forma geral, como a capacidade do detector de gerar um pulso para cada *quantum* da radiação incidente que interage com ele. Para detectores de radiação eletromagnética e partículas sem carga (radiação secundária), a eficiência de detecção pode ser dividida em três tipos: eficiência absoluta, eficiência intrínseca e eficiência relativa.

A eficiência absoluta do fotopico é conhecida como a razão entre o número de pulsos registrados no detector para um fotopico pelo número de *quantum* de radiação emitido pela fonte ou pela amostra. Este conceito inclui características do sistema de medida, como a geometria da fonte e do detector, sendo ainda a eficiência absoluta uma função da energia, ou seja, ela varia em função da energia.

A eficiência absoluta do detector varia com a energia e com as características do sistema e da amostra. Entretanto, o conhecimento do seu valor é de suma importância, pois para se determinar a atividade de um dado raio gama em uma amostra é preciso utilizá-lo. Desta forma, trata-se de um fator que precisa ser determinado para que se possa calcular a atividade de uma amostra medida. Isso é feito no processo denominado calibração em eficiência. Nele, mede-se uma amostra cuja atividade é conhecida e, a partir daí, pela análise do espectro obtido, pode-se encontrar o valor da eficiência de detecção. Esse processo será descrito com mais detalhes no item 4.4.1.4.

A eficiência intrínseca é a razão entre o número de pulsos registrados no detector pelo número de *quantum* de radiação incidente no detector, é a quantidade de raios gama que são registrados pelo detector, dentre os gamas que chegam até ele.

A eficiência relativa para detectores coaxiais de Germânio é definida pela razão da eficiência absoluta do detector pela eficiência absoluta de um detector de cintilação de NaI (TI) de 3" (7,62 cm) de comprimento e 3" de diâmetro com a medida sendo feita a 25 cm de distância da fonte, para a linha de 1,33 MeV do  $^{60}\text{Co}$ , já que a eficiência absoluta é função da energia, como definido em "Standard Test Procedures for Germanium Gamma-Rays Detectors" (I.E.E.E., 325).

Assim, tal eficiência é dada em porcentagem, pois mede o percentual da eficiência de um detector se comparado com o detector de NaI(TI) citado acima. A eficiência relativa do detector de HPGe utilizado no presente trabalho é de 60%.

#### 4.1.6.1 Tempo morto de um detector

O tempo morto de um detector pode ser definido, de maneira simplificada, como o tempo que ele leva para emitir o sinal de carga correspondente a partir da chegada de um fóton, sendo que nesse intervalo, o detector estará impedido e não conseguirá medir outro fóton que chegue até ele.

#### 4.1.7 Resolução Em Energia

A resolução em energia é uma medida da capacidade do detector em distinguir duas linhas de energias muito próximas no espectro. Em geral, ela é medida enviando um feixe de radiação monoenergética para o detector e observando o espectro resultante (LEO, 1994). A resolução em energia de um detector é geralmente dada como a largura à meia altura do pico, FWHM (“full width at half maximum”).

A resolução em energia, apresentada por um detector de Germânio é determinada normalmente pela combinação de três fatores: distribuição estatística do número de carregadores de carga, variação na eficiência na coleção de carga e contribuição do ruído eletrônico. O domínio de qualquer um desses fatores dependerá da energia da radiação, do tamanho e da qualidade inerente do detector em uso. A largura máxima à meia altura (FWHM) de um pico típico no espectro, devido à detecção de um raio gama monoenergético, pode ser escrita, segundo (KNOLL, 2000), como:

$$FWHM^2 = FWHM_D^2 + FWHM_X^2 + FWHM_E^E \quad (14)$$

Em que o primeiro fator da equação,  $FWHM_D^2$ , é a contribuição devida a efeitos de flutuação estatística e é representado pela equação seguinte:

$$FWHM_D^2 = 2,35 \sqrt{\frac{Fw}{E}} \quad (15)$$

onde,  $w$  é a energia necessária para produzir um par elétron-buraco no cristal do detector,  $E$  é a energia de interesse e  $F$  é o fator de Fano (LEO, 1994).

A contribuição do segundo termo da Equação 14,  $FWHM_X^2$ , é devida à coleta incompleta de cargas, sendo mais significativa em detectores com grande volume ativo e campo elétrico pequeno.

A contribuição do terceiro fator é referente ao ruído eletrônico e dada pela representação da soma dos efeitos de borda que ocorrem em todos os dispositivos eletrônicos que compõem o sistema de detecção. Este termo para os detectores de Germânio hiper-puro é menor que 1% para energias abaixo de 50 keV, e ainda diminui à medida que a energia aumenta. Assim, para o presente trabalho, pode-se desprezar esse terceiro fator (ZULLIGER, 1969).

A resolução em energia do HPGe, utilizado no trabalho, para a linha de 1,33 MeV do  $^{60}\text{Co}$  é 1,9 keV, segundo informado pelo fabricante.

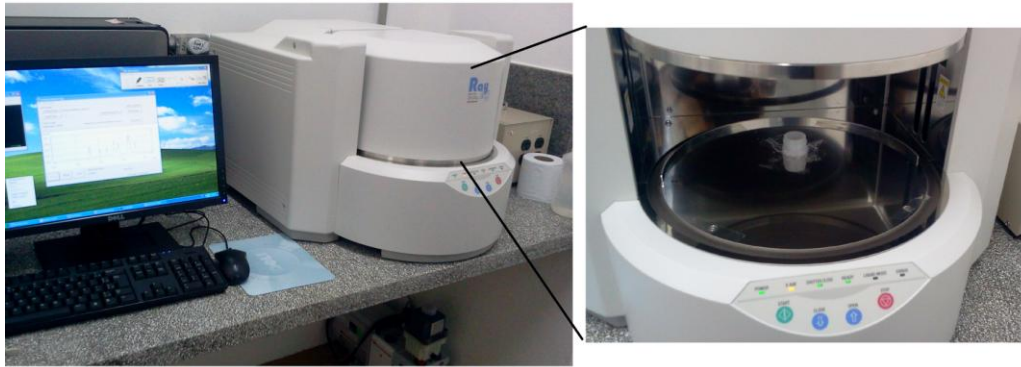
O sistema de espectrometria usado no presente trabalho encontra-se instalado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina.

#### 4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Para o emprego da Fluorescência, utilizou-se um espectrômetro de raios X de bancada, produzido pela Shimadzu, do modelo EDX-720. Esses espectrômetros permitem a análise simples e rápida de resinas, metais, óxidos e

líquidos no nível ppm (parte por milhão), sem pré-tratamento das amostras. Como o equipamento não se destina apenas para aplicações na ciência, mas também na indústria, sua operação é bastante simples e de certa forma, automatizada. A figura a seguir apresenta o espectrômetro em questão (SHIMADZU, 2013).

Figura 7 – Espectrômetro de Fluorescência de raios X por dispersão em energia EDX-720 da Shimadzu.



Fonte: o próprio autor

Como pode ser visto na imagem, o espectrômetro está diretamente ligado a um microcomputador no qual está instalado um software que gerencia toda a operação do sistema. Esse sistema já traz na biblioteca do software padrões otimizados para as medidas de óxidos, metais, soluções líquidas entre outros tipos. Sendo assim, caso se deseje realizar uma análise rápida em uma amostra de metal, por exemplo, basta abrir o modelo referente à medida de metal, posicionar a mostra no local apropriado (mostrado na Figura 7) e dar o comando para que se inicie a medida. O próprio sistema ajustará o valor de tensão e corrente no tubo, bem como o tempo de medida mais adequado.

Após findar-se a aquisição do espectro referente à medida da amostra, além de fornecer e registrar o espectro, o sistema também fornece imediatamente os valores de concentrações para todos os elementos que puderam ser quantificados. As concentrações são calculadas pelos parâmetros fundamentais.

Na medição das bananas por fluorescência, foi ajustado um dos modelos contidos no software, pelo técnico da Shimadzu, responsável pela instalação do equipamento, para esse tipo de amostra, levando em conta suas especificidades como, por exemplo, o alto teor de matéria orgânica.

Neste modelo, as medidas foram realizadas utilizando a opção do sistema de medir em dois grupos de análise, o primeiro grupo compreendendo os elementos mais leves, do Sódio a Escândio e o segundo grupo compreendendo do Titânio até o Urânio.

Com esta opção, o sistema define valores diferentes de tensão e corrente elétrica no tubo de raios X para cada grupo, o que pode otimizar a identificação e a quantificação dos elementos.

O modelo também foi ajustado para que a atmosfera dentro da câmara onde se deposita a amostra fosse reduzida ao nível de vácuo durante a medida. O tempo de aquisição de dados para esta técnica foi de 200 segundos.

O espectrômetro EDX-720 possui um tubo de raios X de Ródio e um detector de Si(Li) resfriado por Nitrogênio líquido. A posição do detector e do tubo está em uma geometria de 45°.

A Figura 8, localizada na página 61, exemplifica os resultados fornecidos pelo *software* após uma medida realizada no EDX-720. Esse exemplo refere-se à medição de uma amostra de banana tipo maçã.

Figura 8 – Tela de resultados de uma medida no espectrômetro EDX-720.

Sample : PBMA1  
 Operator: Isaias  
 Comment : Com 2 grupos de analises VACUO  
 Group : Balanço organico 2  
 Date : 2011-11-10 14:24:26

Measurement Condition

```
-----
Instrument: EDX-720  Atmosphere: Vac.  Collimator: 10(mm)  Spin: Off
-----
Analyte          TG kV   uA      FI   Acq. (keV)  Anal. (keV)  Time(sec)  DT(%)
-----
Ti-U             Rh 50   24-Auto  ----  0 - 40     0.00-40.00  Live- 100   40
Na-Sc           Rh 15   470-Auto ----  0 - 20     0.00- 4.40  Live- 100   40
-----
```

Qualitative Result

Element: S , Rh, K , Si, P , Fe

Peak List

```
-----
Channel          Line          keV      Net Int. (cps/uA)
-----
Ti-U            S Ka          2.28     0.4806
                RhLa         2.68     4.7839
                ----         2.84     2.8030
                K Ka         3.32    14.4842
                K Kb         3.60     2.2967
                ----         8.02     0.7852
                RhKaC        19.24    58.6769
                RhKa         20.24    18.3739
                RhKbC        21.50    10.7553
                RhKb         22.76     2.9175
-----
Na-Sc           ----         0.93     0.0285
                K KaESC      1.56     0.0655
                SiKa         1.74     0.0425      QF
                P Ka         2.01     0.1457      QF
                S Ka         2.31     0.2667      QF
                RhLa         2.69     3.3136
                ----         2.84     1.2930
                K Ka         3.32     6.8009      QF
                K Kb         3.60     1.0420
-----
```

Quantitative Result

```
-----
Analyte          Result          (Std.Dev.)  Proc.-Calc.  Line  Int. (cps/uA)
-----
K                1.090 %        ( 0.002)  Quan-FP      K Ka   6.8009
P                0.037 %        ( 0.001)  Quan-FP      P Ka   0.1457
S                0.029 %        ( 0.000)  Quan-FP      S Ka   0.2667
Si              0.019 %        ( 0.001)  Quan-FP      SiKa   0.0425
CONH            98.825 %      (-----)  Balance      -----
-----
```

Fonte: o próprio autor

### 4.3 AMOSTRAGEM

Neste item, serão descritas detalhadamente, as amostras estudadas no presente trabalho, sua coleta e o processo de preparação das mesmas para posterior medição por espectrometria de raios gama e fluorescência de raios X.

#### 4.3.1 Descrição das Amostras

As amostras analisadas neste trabalho eram compostas por três qualidades diferentes de banana, todas produzidas e comercializadas na região da cidade de Londrina, Paraná, Brasil. Os três tipos de bananas estudadas foram: banana nanica (*Musa acuminata*), banana maçã (*Musa sapientum*) e banana prata (*Musa paradisíaca*). Ao todo, foram analisados dez cachos, de seis produtores diferentes divididos em: cinco cachos de banana nanica, três de banana maçã e dois cachos de banana prata; totalizando sessenta amostras.

#### 4.3.2 Origem e importância das amostras

Oito das dez amostras de banana coletadas são de cinco sítios da comunidade Barra do Jacutinga, na cidade de Ibiporã, no estado do Paraná, a cerca de 20 km do centro da cidade de Londrina. Essa comunidade está localizada próxima às margens do rio Tibagi, o maior e mais importante rio da região.

As outras duas amostras de banana foram coletadas em uma pequena chácara familiar localizada na região leste da zona urbana de Londrina.

A Tabela 5 mostra a distribuição das amostras coletadas segundo as propriedades. Os produtores foram identificados e nomeados de A até F, segundo a ordem cronológica das coletas, realizadas entre 2011 e 2013. Cada amostra

representa um cacho completo coletado, sendo que o número de bananas por cacho varia consideravelmente dependendo do tipo de banana e mesmo para o mesmo tipo.

**Tabela 5** - A distribuição das amostras de bananas coletadas entre as propriedades analisadas.

	Número aproximado de bananas amostradas		
	Nanica	Maçã	Prata
<b>Produtor A</b>	60-80	80-100	
<b>Produtor B</b>	60-80	80-100	
<b>Produtor C</b>	60-80		70-90
<b>Produtor D</b>			70-90
<b>Produtor E</b>	60-80	80-100	
<b>Produtor F</b>	60-80		
Total aproximado de bananas coletadas			780

**Fonte:** o próprio autor

Como pode ser visto na tabela anterior, foram coletadas duas amostras de banana do produtor A, sendo uma de banana nanica e outra de banana maçã. A coleta de bananas nesta propriedade ocorreu em agosto de 2011. Devido a questões logísticas, o cacho de banana nanica foi coletado com as bananas já maduras. Isto porque, quando visitamos o sítio do produtor A, ele tinha um cacho de banana nanica que colheira há alguns dias e que havia madurado em uma estufa com temperatura regulada em 20° C. Assim, essas bananas passaram pelo processo de preparação de amostra quando chegaram ao laboratório. A amostra de banana maçã foi coletada no mesmo dia, ainda verde, para que terminasse seu processo de maturação enquanto as bananas nanicas eram preparadas no laboratório. O processo de preparação das amostras é descrito com detalhes posteriormente.

O agricultor nomeado como A, tem uma parte considerável de sua propriedade coberta com o plantio de bananeiras. Embora sua propriedade não se destine apenas à produção dessa fruta As bananas produzidas nela são comercializadas não só na região, mas em todo o Brasil e até no exterior, já que o produtor possui certificação da Embrapa, conforme informação dada por ele mesmo. De acordo com o produtor, as bananas de sua propriedade são produzidas sem o uso de agrotóxicos e com adubo orgânico.

Também foi coletada uma amostra de banana nanica e uma amostra de banana maçã do produtor B. Esses dois cachos foram coletados com as bananas já granadas, mas ainda verdes. A referida propriedade é um pequeno sítio familiar destinado principalmente à produção de soja e que ocupa uma pequena parte para o cultivo de bananas. Segundo informação do produtor, as bananas ali produzidas são para o consumo próprio e para a comercialização em feiras das cidades da região. O produtor B informou ainda, que suas bananeiras são cultivadas sem o uso de pesticidas, agrotóxicos ou qualquer adubo inorgânico. A coleta das bananas nanica foi realizada em fevereiro, e a das bananas maçã em junho de 2012.

A propriedade do produtor C é localizada na zona urbana de Londrina. Neste local, foram colhidos um cacho de banana nanica e um cacho de banana prata, em julho e setembro de 2012, respectivamente. Assim como no caso do produtor B, trata-se de uma pequena chácara familiar, neste caso destinada, prioritariamente, à produção de legumes e hortaliças que são comercializadas nas feiras populares realizadas em várias regiões da cidade de Londrina. O produtor C declarou que as bananas são produzidas para o consumo próprio e que não é utilizado nenhum tipo de agrotóxico ou adubo, que não orgânico.

Do produtor D, foi amostrado apenas um cacho de banana prata, coletado em julho de 2012. Embora o objetivo fosse coletar outra amostra de banana deste mesmo bananal, quando se retornou ao local para realizar a outra amostragem não havia nenhum cacho disponível. As bananeiras haviam sido afetadas pelas condições climáticas. O proprietário do sítio mantém sua propriedade apenas para uso pessoal, sendo que as bananas produzidas por ele são,

exclusivamente, para o consumo próprio. Segundo afirma o produtor, suas bananeiras também são cultivadas apenas com o uso de adubo orgânico.

Como pode ser visto na Tabela 5, o produtor E forneceu dois cachos de banana de sua propriedade, um de banana nanica e outro de banana maçã. As bananas cultivadas por ele são livres de pesticidas e adubo químico, conforme informado pelo produtor. Segundo ele, no cultivo das bananas foi utilizado apenas um adubo orgânico denominado “Rancho 2B”. O principal produto cultivado neste sítio é o café, que é comercializado nas feiras das cidades próximas, juntamente com as bananas. A coleta das bananas maçã aconteceu em agosto de 2012, enquanto que a da banana nanica ocorreu em outubro de 2012.

Da mesma forma que para o produtor D, amostramos apenas uma qualidade de banana no sítio do produtor F. Neste local, coletamos um cacho de banana nanica em julho de 2012. Quando retornamos alguns meses depois para coletar outra amostra de banana, o sítio havia mudado de dono e não havia banana disponível. As bananeiras cultivadas na propriedade eram quase que exclusivamente para o consumo próprio.

Com exceção da amostra de banana nanica do produtor A, todas as outras foram coletadas das bananeiras com as bananas ainda verdes, porém granadas, como normalmente se faz. Após sua coleta, as bananas foram depositadas em um ambiente seco, arejado, fresco e à sombra, para que terminassem seu processo de maturação, ao final do qual se iniciou a preparação das amostras.

#### 4.3.3 Preparação Das Amostras

Após as amostras de bananas madurarem, iniciou-se o processo de preparação em cada uma delas, já que era inviável a medida das amostras de rotina *in natura*, pois as bananas deterioram-se muito rapidamente. Assim sendo, as

amostras, tanto para espectrometria gama quanto para a fluorescência de raios X, foram desidratadas.

Durante as medidas preliminares, as bananas foram desidratadas em uma estufa a temperatura de 110° C, assim como em Carvalho (2005). Apenas para a verificação do processo de desidratação, comparou-se o espectro das bananas desidratadas com o espectro obtido com a medição de da amostra de banana *in natura*, realizada apenas para esta comparação. Verificou-se que alguns radionuclídeos que inicialmente eram identificados no espectro da banana *in natura*, não eram encontrados na medida da banana desidratada. Além disso, a concentração de outros radionuclídeos nas amostras reduziu mais do que o esperado quando as bananas foram desidratadas, como por exemplo o  $^{40}\text{K}$ , o  $^{228}\text{Ac}$  e o  $^{208}\text{Tl}$ . Considerando a possibilidade de que a amostra pudesse estar perdendo alguma outra substância de interesse durante o processo de secagem, o que poderia explicar essa situação, decidiu-se desidratar as bananas em uma temperatura menor.

Como teste, foram realizadas, a partir de uma mesma amostra de banana, duas desidratações, sendo uma a 110° e outra a 70° C. Em seguida, realizaram-se medidas com as bananas *in natura*, desidratadas a 110° C e desidratadas a 70° C. Comparando as medidas das bananas desidratadas entre si, e com a medida da banana *in natura*, foi possível verificar que a desidratação feita a 70° C mostrou-se mais confiável. Isso porque os valores das contagens dos picos de interesse neste espectro, normalizadas pela massa, são mais próximas das medidas encontradas na amostra *in natura*. Sendo assim, optou-se por adotar o processo de secagem das amostras a 70° C.

Inicialmente, as bananas foram lavadas com água deionizada e depois secas com papel toalha. Em seguida, foram descascadas e cortadas em fatias, com cerca de 1 cm de espessura, usando uma faca de cozinha de metal. As fatias foram depositadas em formas de alumínio, para que pudessem ser levadas à estufa.

A figura a seguir exemplifica esse estágio da preparação das amostras.

Figura 9 – Bananas fatiadas prontas para serem levadas à estufa.



**Fonte:** o próprio autor

O próximo passo foi levar as amostras para a estufa, onde as bananas secaram a uma temperatura de 70 °C, durante 14 dias. Ao final desse prazo, as amostras eram retiradas da estufa e a figura a seguir mostra como as bananas estavam neste momento.

Figura 10 – Bananas fatiadas e desidratadas após passarem 14 dias na estufa a 70°C.



**Fonte:** o próprio autor

Após saírem da estufa, as fatias estavam completamente secas e extremamente duras. As amostras eram, então, tiradas das formas e trituradas com o auxílio de um liquidificador doméstico até que se obtivesse um pó homogêneo. Ao abrir o liquidificador no final do tritramento das bananas, um pó extremamente fino que estava suspenso dentro do copo do liquidificador era liberado para o ambiente. Restava, então, um pó mais denso no fundo do copo com um alto poder de aglutinação, necessitando ser rapidamente retirado do liquidificador, pois, caso contrário, poderia ser necessária uma nova trituração. Verificou-se também que o pó obtido da trituração das bananas desidratadas era altamente higroscópico e rapidamente absorvia a umidade do ambiente.

Desta forma, o pó obtido era rapidamente retirado do liquidificador e despejado em uma bacia plástica limpa. Ao passar do liquidificador para a bacia, o pó era peneirado com uma granulometria menor que 0,7 mm e como o pó obtido pela tritura era fino, não restava amostra com granulometria maior na peneira. Ao final, a amostra era homogeneizada com uma colher de metal e então, acondicionada nos porta amostras.

A foto a seguir mostra o produto final, obtido pela trituração das bananas desidratadas, pronto para ser guardado nos porta amostras.

Figura 11 – Banana desidratada em pó.



**Fonte:** o próprio autor

Durante o processo de preparação das amostras, todas as bananas de um dado cacho tiveram suas massas medidas antes e depois de serem levadas para a secagem, quando já haviam desidratadas. Assim pode-se determinar o percentual de massa seca das amostras de banana. A tabela a seguir apresenta as características das amostras de bananas coletadas do sítio do produtor A.

**Tabela 6 – Características das amostras de banana coletados do produtor A.**

	<b>Nanica</b>	<b>Maçã</b>
<b>Unidades de banana</b>	60	101
<b>Massa total <i>in natura</i> descascadas</b>	4088,9 g	4079,6 g
<b>Massa total desidratada</b>	1057,4 g	1115,3 g
<b>Percentual de massa seca</b>	25,9 %	27,3 %
<b>Percentual de água</b>	74,1 %	72,7 %
<b>Massa média por banana <i>in natura</i></b>	68,2 g	40,4 g
<b>Massa média por banana desidratada</b>	17,6 g	11,0 g

**Fonte:** o próprio autor

Como pode ser observado na Tabela 6, a banana apresenta aproximadamente 75% de água, o que vai ao encontro do apontado pela literatura. (LONGUI, 2011)

#### 4.3.3.1 Preparação das amostras para a espectrometria gama

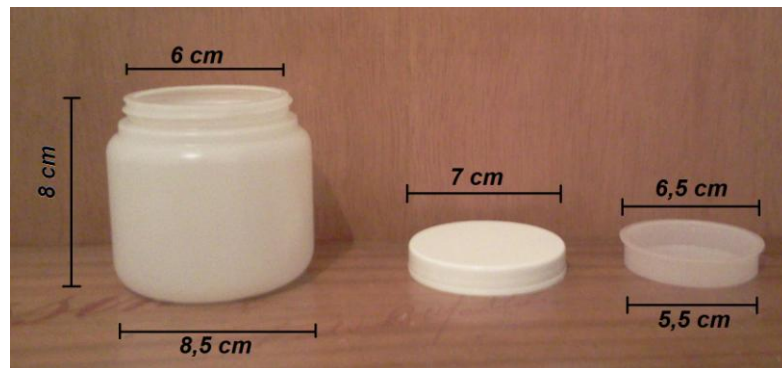
A alta concentração de água nas bananas fez com que as amostras reduzissem muito suas massas depois da desidratação. Após todo o processo de preparação de amostra, cada cacho de banana reduziu-se a apenas cerca de um quilograma.

Para que fosse possível ter uma boa estatística com os resultados, objetivou-se preparar para cada variedade de banana, de cada produtor, seis sub-amostras, considerando a prática observada na literatura.

Com isso, tornou-se inviável o uso da geometria Marinelli, já que para encher um béquer Marinelli de 1 litro seria necessário, aproximadamente um quilograma de banana desidratada em pó.

Assim, no presente trabalho, usou-se como porta-amostra um recipiente cilíndrico de plástico puro com volume de 300 mL, modelo E/300 produzido pela Pentaflex. Na figura a seguir o referido recipiente é apresentado.

Figura 12 – Porta amostras utilizado na espectrometria de raios gama.



Fonte: o próprio autor

As amostras eram acondicionadas até preencher cerca de dois terços do volume total do recipiente plástico.

Após o preenchimento dos porta amostras, eles foram tampados com os badoques e as tampas, e ainda selados com uma fita adesiva larga para assegurar melhor vedação no intuito de evitar a fuga de algum radionuclídeo em forma de gás, como por exemplo o  $^{222}\text{Rn}$ , o que geraria um desequilíbrio na série de decaimento radioativo.

Após serem selados, os potes foram pesados. Como cada um deles já havia sido pesado antes do início do processo de enchimento, pudemos obter as massas líquidas de cada uma de nossas sub-amostras que variou de 0,117 a 0,207 kg.

Findo o processo de preenchimento dos potes, as amostras foram guardadas por pelo menos quarenta dias antes de serem medidas para que se atingisse o equilíbrio secular entre o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{222}\text{Rn}$ .

Segundo Bacchi (1996) a equação para o cálculo do tempo necessário para se obter o equilíbrio secular é:

$$t = 8t_{\frac{1}{2}(\text{filho})} \quad (16)$$

Como a meia-vida do  $^{222}\text{Rn}$  é de 3,8 dias (núcleo filho), a Equação 16 resulta em 30,4 dias, portanto, o tempo de repouso que estabelecemos foi adequado.

#### 4.3.3.1.1 Tempo de medida para a espectrometria gama

Pelo fato das amostras analisadas neste trabalho se tratarem de alimentos, não era esperado que o nível médio de radioatividade natural fosse muito maior que a radiação de fundo. Tal fato evidencia a necessidade de estimarmos o tempo ideal para a medida da amostra, já que seu nível de radiação pode ser considerado próximo ao da radiação do espectro de fundo.

Segundo Knoll (2000), o tempo ótimo para a medição de uma amostra pode ser determinado a partir da taxa de contagem de total de um pico, ou seja, a contagem que o detector mediu para a radiação daquela energia proveniente

da amostra e também do fundo, e da taxa de contagem do fundo. A taxa de contagem total pode ser obtida no espectro de uma amostra pela área bruta do pico. No espectro de uma medida, o *software* também fornece a área líquida de um pico, que representa a contagens que se destacam sobre o fundo naquele intervalo de energia. A contagem do fundo pode ser obtida pela diferença entre a área bruta e a área líquida ou, ainda, pela medição de um espectro de fundo quando se faz uma medida com o detector sem nenhuma amostra.

Obtendo-se, então, as taxas de contagens referentes à medida de uma amostra, o tempo ótimo para a medida dela pode ser encontrado pela seguinte equação (KNOLL, 2000):

$$T_{\text{ótimo}} = T_F \times \sqrt{\frac{C_t}{C_F}} \quad (17)$$

onde  $T_F$  é o tempo de medida para o fundo,  $C_t$  é a taxa de contagem total e  $C_F$  é a taxa de contagem para o fundo.

Após a medição de uma amostra teste, usou-se a Equação 17 para calcular o tempo ótimo de medida. O cálculo foi feito para cada um dos doze picos de interesse encontrado no espectro da amostra teste. Calculando-se a média desses valores, encontrou-se um valor médio de tempo de 384537,5 segundos. Assim, estabeleceu-se que o tempo de medida das amostras de rotina para a análise por espectrometria gama seria de 4 dias, que correspondem a 345600 segundos, que é um valor próximo ao tempo ótimo. Com esse cuidado, deve-se obter espectros com boa estatística.

O total de amostras preparadas e analisadas por espectrometria gama foi 60.

#### 4.3.3.2 Preparação das amostras para a fluorescência de raios X

Para que se obtivesse uma melhor homogeneidade das amostras, optou-se por preparar pastilhas para a medição por fluorescência de raios X a partir das bananas desidratadas. As pastilhas foram confeccionadas com o pó obtido após as amostras terem sido desidratadas, trituradas e peneiradas, conforme descrito no item 4.3.3.

Usou-se 0,600 g de banana em pó para a produção de cada pastilha. Essa massa era colocada em um pastilhador de aço, que era então submetido a uma pressão de cinco toneladas durante um minuto em uma prensa hidráulica.

As pastilhas ficaram com uma espessura de aproximadamente 2 mm, o que representa uma amostra infinitamente espessa para os raios X. O pastilhador utilizado para fazer as pastilhas, produz, devido a sua própria dimensão pastilhas de 13 mm diâmetro. A figura a seguir mostra uma das pastilhas preparadas.

Figura 13 – Pastilha de banana desidratada produzida para a análise por fluorescência de raios X.



**Fonte:** o próprio autor

Para a medição, as pastilhas foram depositadas dentro de um Chemplex (figura da direita), já que elas são menores do que o orifício sobre o qual deveriam ser apoiadas. O Chemplex tinha apenas uma das extremidades fechada

com Mylar, a qual suportava a pastilha e ao mesmo tempo não tinha a capacidade de impedir que os raios X chegassem até ela.

Foram confeccionadas dez pastilhas para cada uma das dez amostras de banana coletadas, resultando em um total de 100 pastilhas de banana.

#### 4.3.4 Amostragem De Solo

Segundo o que foi discutido no capítulo anterior, nos itens 3.3 e 3.2, a composição do solo, no que se refere à presença de metais pesados e radioelementos, poderá influenciar a presença e concentração deles nas amostras de bananas. Por conseguinte, torna-se relevante conhecer as características do solo da região da coleta das amostras.

Com a perspectiva de verificar a presença de alguns elementos e radionuclídeos nos solos onde foram cultivadas as bananeiras das quais foram colhidas as amostras, foram coletadas também amostras de solos.

Em cada uma das seis propriedades, apresentadas na Tabela 5, foram retiradas amostras de solo, com um volume de aproximadamente dois litros, das proximidades das raízes das bananeiras, a uma profundidade entre 10 e 20 cm, região onde deveria localizar-se a raiz dessa planta (BORGES, 2008).

As amostras de solo coletadas foram preparadas para a medição por espectrometria gama e fluorescência de raios X conforme a breve descrição seguinte.

#### 4.3.4.1 Preparação das amostras de solo para a análise por espectrometria gama

As amostras de solo foram inicialmente levadas para secar na estufa. O processo de secagem tinha a duração de sete dias e foi realizado a uma temperatura de 60° C. Depois de secas, as amostras foram moídas e peneiradas a uma granulometria menor que 2 mm, o que é coerente com a prática observada na literatura para a preparação dessas amostras (IAEA, 2007; BASTOS et. al., 2005).

Ao final do processo, as amostras foram homogeneizadas e acondicionadas nos porta amostras, que são os mesmos usados para a medição das amostras de banana, segundo mostra a Figura 12. Foram preparadas duas sub-amostras para cada solo amostrado.

O tempo de medida utilizado para essas amostras foi de 2 dias, ou seja, 172800 segundos.

#### 4.3.4.1 Preparação das amostras de solo para a análise por fluorescência de raios X

A preparação das amostras de solo para a medição por fluorescência de raios X ocorreu de forma análoga à preparação das amostras de banana para esta metodologia.

Foram produzidas pastilhas com as amostras de solo já secas e moídas. Para tal, as amostras foram peneiradas com uma granulometria menor que 0,7 mm, a fim de se obter um material mais fino, diminuindo o risco de danificar o pastilhador, já que o solo é rico em sílica.

Para a produção de cada pastilha foi utilizado 1,0 g de solo. As pastilhas foram confeccionadas pelo mesmo processo utilizado com as bananas,

descrito no item 4.3.3.2. Foram produzidas 7 pastilhas para cada uma das amostras de solo coletadas.

A quantidade de amostras medidas por espectrometria de raios gama, considerando as amostras de calibração e verificação, foi de 75, enquanto que na fluorescência esse número foi de 186, totalizando, no presente trabalho, 261 amostras analisadas.

#### 4.4 ANÁLISE

Neste item, serão discutidas as principais grandezas calculadas e equações utilizadas para as análises no decorrer do trabalho, como o cálculo da atividade, limites mínimos de detecção e as variáveis associadas a esses cálculos, bem como todo o procedimento detalhado da análise experimental dos dados.

##### 4.4.1 Análises Para A Técnica De Espectrometria Gama

A análise dos resultados obtidos pelas medidas realizadas no espectrômetro de raios gama, possibilita o cálculo da atividade dos radioisótopos presentes nas amostras analisadas. Os item seguintes descrevem os procedimentos efetuados para se determinar a atividade de um radionuclídeo à partir da análise do espectro gama.

###### 4.4.1.1 Expressão Para O Cálculo da Atividade

Para determinar a atividade de um dado radionuclídeo presente em uma amostra é preciso levar em conta vários fatores como a massa da amostra, a

eficiência do detector para aquela energia e ainda outras grandezas obtidas do espectro dela. A atividade é dada numericamente pela Equação 18 (IAEA,1989):

$$A = \frac{N_L}{\varepsilon \cdot P_\gamma \cdot m \cdot t} \quad (18)$$

Em que **A** é a atividade do isótopo em questão, que é a grandeza que pretendemos obter em Bq/kg. **P<sub>γ</sub>** é a probabilidade do respectivo isótopo decair emitindo um raio gama. A letra **ε** representa a eficiência absoluta de detecção para a energia de interesse, uma vez que, como discutido anteriormente, a eficiência de detecção é função da energia. **N<sub>L</sub>** é o número de contagens líquidas obtido no fotopico referente à energia do radioisótopo de interesse, **m** a massa da amostra em kg e **t** o tempo de medida em s.

O valor de **N<sub>L</sub>** deve ser obtido pela contagem referente apenas ao nuclídeo presente na amostra. Para tanto, quando se obtém o espectro da medida de uma amostra, chamado de espectro bruto, é preciso subtrair do mesmo as contagens referentes à radiação de fundo. Este último valor é obtido ao medir-se um porta amostra vazio sob as mesmas condições das medidas de rotina, que resulta no que chamamos de espectro de fundo. No presente trabalho, as medidas do fundo foram feitas aleatoriamente durante o transcorrer das medidas de rotina. No total foram obtidos oito espectros de fundo. A subtração do valor das contagens referentes ao fundo foram realizadas manualmente, linha por linha gama, e o valor usado como contagem do fundo de um referido pico foi o valor médio das oito medidas de fundo.

Além de depender da energia dos fótons, a eficiência absoluta depende também da quantidade de radiação que incide sobre o detector, visto que possui um tempo morto. A quantidade de radiação incidente, além de depender da atividade da amostra medida, dependerá também das dimensões e da densidade

das amostras. Por isso, tomou-se o devido cuidado em se utilizar sempre da mesma geometria, com o volume de amostra constante.

Para se conseguir o desvio para o valor da atividade, obtida pela equação anterior, propagou-se os erros nas medidas das massas das amostras e das contagem líquidas.

Como visto no item em que foram discutidos os princípios da radioatividade (3.1.2), os radionuclídeos seguem uma sequência de decaimento, naquilo que é chamado de série ou cadeia de decaimento. Partindo do pressuposto que a série de decaimento encontra-se em equilíbrio, pode-se determinar a atividade de um núcleo a partir da atividade de seus filhos. Portanto, as atividades calculadas dos radionuclídeos medidos por espectrometria gama podem referir-se ao pai da série.

Quando uma dada série de decaimento possui um desequilíbrio, que ocorre em certos setores da série envolvendo o isótopo medido, as atividades devem referir-se então àquilo que chamamos de subsérie (SANTOS et al., 2000).

As atividades estimadas finais para as séries são calculadas pela média ponderada das atividades de cada um dos filhos da série ou subsérie, segundo a Equação 19, mostrada abaixo.

$$\bar{A} = \frac{\frac{A_1}{\sigma_1^2} + \frac{A_2}{\sigma_2^2} + \frac{A_3}{\sigma_3^2} + \dots}{\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \frac{1}{\sigma_3^2} + \dots} \quad (19)$$

onde  $A_1, A_2, \dots, A_n$  são as atividades calculadas para cada radionuclídeo da subsérie (para  $n$  radionuclídeos) e  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$  são seus respectivos desvios (desvio padrão da média). A atividade para cada radionuclídeo é acompanhada de seu

respectivo desvio, portanto, é necessário propagar esses desvios no cálculo da atividade média ponderada. A equação para a propagação dos desvios da atividade média ponderada é dada por:

$$\sigma_{\bar{A}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_{12}^2} + \frac{1}{\sigma_3^2} + \dots}} \quad (20)$$

#### 4.4.1.2 Limite mínimo de detecção (LLD) e atividade mínima detectável (MDA)

O limite mínimo de detecção (LLD) e a atividade mínima detectável (MDA) são grandezas imprescindíveis de serem determinadas em um sistema de detecção. Esses conceitos expressam um limite inferior nas medidas que precisa ser superado para que um dado radionuclídeo possa ser considerado como medido ou detectado.

O LLD expressa a mínima contagem líquida que é necessária para se obter em um fotopico a fim de que se possa afirmar que o referido radionuclídeo foi medido, ou se faz presente naquela amostra. Assim, o LLD expressa em outras palavras, a medida da habilidade de um sistema em detectar um raio gama na presença de interferência da radioatividade natural e do espalhamento Compton de raios gama de alta energia originados na fonte. O LLD para uma dada linha gama é dado pela seguinte expressão, com 95% de confiança:

$$LLD = 4,66\sqrt{F_c} \quad (21)$$

onde  $F_c$  é a contagem do fundo Compton na região da linha gama que se deseja medir. Assim, o limite mínimo de detecção é dado em contagens, uma vez que  $F_c$  é dado em contagens, sendo o desvio padrão característico da estatística de Poisson.

Como pode ser visto na Equação 21, o LLD depende apenas da medida do fundo Compton no pico de interesse. Contudo, tal fundo, depende de parâmetros importantes de um sistema de medida, como por exemplo, o tempo de medida, a radiação de fundo e a eficiência da blindagem do sistema de detecção.

Tendo definido o LLD, a atividade mínima detectável, é obtida quando substituimos o valor calculado para o limite mínimo na equação que usamos para determinar a atividade de certo nuclídeo em uma amostra, Equação 18, apresentada no item 4.4.1 (Expressão para a Estimativa da Atividade).

Então, a equação para o cálculo da atividade mínima detectável (MDA) fica sendo, para 95% de confiança:

$$MDA = \frac{LLD}{\varepsilon P_{\gamma} m t} \quad (22)$$

Como temos o LLD dado pela Equação 21, substituindo o seu valor na Equação 18, obtemos então que o MDA pode ser dado como:

$$MDA = \frac{4,66\sqrt{F_c}}{\varepsilon P_{\gamma} m t} \quad (23)$$

Como o LLD é dado em contagens como o  $N_L$ , a unidade da equação não se altera, e o MDA será dado em Bq/kg.

Essa grandeza depende da energia da radiação, da geometria de contagem, da blindagem do sistema, do tempo de medida, além de depender também das características físicas da amostra.

#### 4.4.1.3 Cálculo das concentrações

Para o cálculo das concentrações dos radionuclídeos, faz-se uso dos valores de conversão mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Conversão da atividade específica para a concentração de radionuclídeos.

<b>Concentração</b>	<b>Atividade (Bq/kg)</b>	<b>Radionuclídeo</b>
1% K	313	$^{40}\text{K}$
1 ppm U	12,35	$^{238}\text{U}$ ou $^{226}\text{Ra}$
1 ppm Th	4,06	$^{232}\text{Th}$

**Fonte:** IAEA (2003)

Onde as concentrações são dadas em %K (porcentagem de Potássio), ppm U (partes por milhão de Urânio) e ppm Th (partes por milhão de Tório). Com essa tabela, é possível, a partir das atividades que serão calculadas em Bq/kg, conforme descrito no item 4.4.1, converter esses valores e determinar as concentrações de U e Th em ppm e de K em porcentagem.

#### 4.4.1.4 Calibração em eficiência

Como visto anteriormente no item 4.4.1, na equação que será utilizada para o cálculo da atividade, observa-se que essa depende da eficiência de detecção. Logo, para que seja possível determinar a atividade específica de cada radionuclídeo de interesse, deve-se conhecer previamente a eficiência de detecção para cada uma das energias em questão.

Assim, faz-se necessário obter uma equação de calibração em eficiência que relacione a área sob o pico desejado com a atividade do radionuclídeo na amostra certificada. Com essa equação, torna-se possível determinar a atividade do radionuclídeo de interesse nas amostras analisadas.

A referida equação é extraída do que se denomina curva de eficiência, sendo ela construída a partir dos parâmetros de ajuste dessa curva.

A curva de eficiência é obtida a partir da medição de amostras certificadas. Essas amostras certificadas possuem atividade conhecida, e então, da mesma equação que se usa para a determinação da atividade (Equação 18), pode-se determinar a eficiência da seguinte forma:

$$\varepsilon = \frac{N_L}{A.P_\gamma.m.t} \quad (24)$$

De prontidão, temos a massa da amostra e tempo de medida. O  $P_\gamma$  é um valor tabelado para a energia de cada radionuclídeo.  $N_L$  é a contagem líquida obtida dos fotopicos presentes no espectro, também para cada energia respectiva ao pico analisado. Assim, se uma amostra certificada é medida, sua atividade  $A$  é conhecida e se pode, a partir da equação anterior, determinar a eficiência ( $\varepsilon$ ) de detecção para a amostrada certificada.

Como  $P_\gamma$  e  $N_L$  são característicos para cada linha gama, ou seja, para cada energia, com esta equação calcula-se para cada valor de energia, ou para cada radionuclídeo, um valor de eficiência. A partir disso pode-se traçar, então, um gráfico da eficiência ( $\varepsilon$ ) em função da energia (E). Esta é a chamada curva de eficiência.

A partir das curvas de eficiência, pode-se determinar a eficiência para cada linha gama, possibilitando assim o cálculo da respectiva atividade. Para obter a eficiência de cada linha, usa-se a seguinte equação que relaciona os parâmetros dos ajustes linear da curva de calibração, a energia E em keV e a eficiência  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = e^A E^B \quad (25)$$

onde A e B são os parâmetros do ajuste linear de  $\ln \varepsilon$  versus  $\ln E$ . E é a energia da linha gama em keV e  $\varepsilon$  é a eficiência para essa linha. No gráfico da curva de eficiência usa-se  $\ln \varepsilon$  versus  $\ln E$  para linearizar a equação, já que essas duas grandezas se relacionam exponencialmente, conforme Equação 25. O fato, dantes comentado no item 4.1.5, da eficiência de detecção ser função da energia, está explicitado na equação anterior.

Para a utilização da amostra de calibração, alguns fatores precisam ser observados. As amostras de calibração precisam apresentar as mesmas condições geométricas que as amostras a serem estudadas, como o tamanho do porta amostra e a altura do preenchimento, além de uma composição química semelhante, para que os desvios devidos a esses dois parâmetros possam ser minimizados e desprezados. As amostras ainda devem possuir densidades as mais próximas possíveis em relação às amostras analisadas. Esses fatores são importantes, pois estão diretamente ligados ao efeito de auto-absorção e,

consequentemente, à eficiência de detecção, que é justamente o que se espera obter com a medição das amostras.

As amostras de calibração (Calibrada 1, Calibrada 2 e Calibrada 3) foram elaboradas a partir da adição de material de atividade certificada em algumas das amostras rotinas, assim, garante-se que essas amostras possuam a mesma geometria, composição química e densidade das amostras já medidas. Controlando a exata quantidade de material de atividade certificada adicionada, pode-se calcular com precisão a atividade das amostras produzidas.

Foram preparadas três amostras calibradas pela adição de quantidades diferentes de material de atividade certificada a três das amostras de bananas desidratadas escolhidas aleatoriamente dentre as amostras de rotina já medidas.

Os espectros dessas três amostras utilizadas como matrizes para as amostras de calibração foram utilizados como espectros de fundo para as medidas das amostras com adição de material certificado. Tomou-se o devido cuidado para que o volume e também as massas das amostras calibradas fossem os mais próximos possíveis das amostras de banana para que desta forma fosse possível realizar a subtração dos espectros obtendo, assim, os espectros líquidos com as áreas dos fotopicos de interesse respectivos apenas das contagens referente à atividade do material padrão. Para esse procedimento verificou-se também, as posições em canais de alguns fotopicos ao longo do espectro e o FWHM de ambos os espectros para as energias de interesse, obtendo-se assim, uma subtração confiável, acarretando o mínimo de erro possível devido a essa subtração.

As amostras calibradas foram preparadas usando os seguintes materiais padrão fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), identificados como: RGTh-1, RGU-1 e RGK-1. Esses materiais foram escolhidos por possuírem os radionuclídeos de interesse, ou seja, que possuem as energias que se pretendia quantificar no presente trabalho, pois tais materiais foram usados para a determinação da eficiência de detecção.

A tabela a seguir apresenta as massas utilizadas para a preparação de cada uma das amostras de calibração.

**Tabela 8** – Massa, em gramas, de RGTh-1, RGU-1 e RGK-1 adicionada na preparação das amostras de calibração.

Amostras	Quantidades utilizadas de cada material certificado		
	RGTh-1	RGU-1	RGK-1
Calibrada 1	2 g	2 g	3 g
Calibrada 2	3 g	3 g	4 g
Calibrada 3	4 g	4 g	5 g

**Fonte:** o próprio autor

Essas quantidades foram escolhidas de forma que pudessem gerar amostras de calibração com atividades, para os radionuclídeos de interesse, da mesma ordem de grandeza que os valores de atividade destes em amostras de banana ou frutas encontradas na literatura, segundo o que foi apresentado no capítulo 2.

Como exemplo da forma de preparação das amostras calibradas, descreve-se a seguir os procedimentos adotados na confecção da amostra calibrada 1.

O início da preparação da amostra Calibrada 1 se deu juntando-se em um recipiente plástico limpo e seco dois gramas da amostra RGTh-1 com dois gramas de RGU-1, vide Tabela 8. Esses dois materiais foram misturados com o auxílio de uma colher de metal, mexendo-se por um tempo maior que dez minutos, objetivando-se uma boa homogeneidade. Em seguida, adicionou-se três gramas da amostra RGK-1, misturando-se por 10 minutos.

O próximo passo foi misturar os 7 gramas de material certificado, obtido da mistura de RGTh, RGU e RGK, com 7 gramas da amostra de banana

usada como matriz para a amostra Calibrada 1, homogeneizando a mistura por 10 minutos ou mais. Após a homogeneização desses 14 gramas, adicionou-se mais 14 gramas da matriz, novamente mexendo com o objetivo de se obter homogeneidade.

Na sequência, misturou-se os 28 gramas obtidos com mais 28 gramas da matriz de banana desidratada, sempre mexendo por pelo menos dez minutos. Seguindo o mesmo procedimento, homogeneizou-se os 56 gramas obtidos com a mesma quantidade da matriz; e por fim misturou-se os 112 gramas do material contaminado com as amostras RGTh, RGU e RGK, e a última parte restante da amostra utilizada como matriz.

Após o término dos procedimentos de mistura, estando ela homogeneizada, depositou-se a amostra obtida no mesmo porta-amostra onde se encontrava a amostra utilizada como base para a preparação da Calibrada 1. O recipiente foi então lacrado com fita e guardado por pelo menos 40 dias antes da medição, exatamente como as amostras de rotina (item 4.3.3.1).

A preparação das amostras calibradas 2 e 3 se deu de maneira análoga ao que foi descrito para a preparação da amostra Calibrada 1, levando em conta as diferentes quantidades de material de atividade certificada usadas, conforme a Tabela 8.

Durante a preparação das amostras foram tomados todos os cuidados em relação à proteção radiológica, desde a escolha do local apropriado para a preparação até a utilização de monitor de radiação, dosímetro pessoal, jaleco, luvas descartáveis e máscaras descartáveis durante todos os procedimentos que envolviam manuseio ou algum tipo de manipulação dos materiais de atividade certificada.

Como as amostras RGTh-1, RGU-1 e RGK-1 tem os valores de certificados para as concentrações de Urânio, Tório e Potássio, pode-se saber qual a atividade de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{40}\text{K}$  presente em cada grama dos respectivos materiais utilizando a conversão apresentada na Tabela 7.

A Tabela 9 mostra a atividade específica para os pais das séries naturais para as amostras fornecidas pela IAEA. As atividades são apresentadas em Becquerel por grama para facilitar a comparação com a quantidade utilizada em cada amostra calibradas segundo mostra a Tabela 8. No documento de referência destas amostras, a IAEA assegura que as séries radioativas do Urânio e do Tório encontram-se em equilíbrio radioativo.

**Tabela 9** - Atividade em Becquerel por grama de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{40}\text{K}$  nos materiais de atividade certificada fornecidos pelo IAEA.

	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$	$^{40}\text{K}$
<b><i>RGTh-1</i></b>	3,249 $\pm$ 0,064	0,0773 $\pm$ 0,0052	-
<b><i>RGU-1</i></b>	-	4,940 $\pm$ 0,025	-
<b><i>RGK-1</i></b>	-	-	14,022 $\pm$ 0,094

Fonte: IAEA (2003)

Já que conhecemos a quantidade de cada um desses materiais usados em cada uma das três amostras de calibração, conforme apresentado na Tabela 8, pode-se calcular a atividade específica de cada amostra de calibração, preparadas no presente trabalho. A Tabela 10 traz os valores de atividades nestas amostras para os radionuclídeos em questão.

**Tabela 10** – Atividades de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  nas amostras calibradas preparadas no presente trabalho.

Amostras	Atividade (Bq/kg)		
	$^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$
Calibrada 1	$63,38 \pm 0,38$	$41,02 \pm 0,81$	$265,7 \pm 1,8$
Calibrada 2	$104,66 \pm 0,63$	$67,7 \pm 1,3$	$390,0 \pm 2,6$
Calibrada 3	$160,14 \pm 0,96$	$103,66 \pm 2,04$	$559,4 \pm 3,7$

Fonte: o próprio autor

Como se tem os valores de atividade para cada radionuclídeo nessas amostras, pode-se encontrar a eficiência de detecção para cada linha gama encontrada no espectro da respectiva amostra com o uso da Equação 24. Tendo os valores de eficiências para as várias energias encontradas no espectro da amostra calibrada, pode-se então "*plotar*" esse valores a fim de se obter a curva de calibração. As amostras utilizadas para a construção da curva de calibração foram as calibradas 1 e 3.

A Tabela 11 apresenta as linhas gamas presentes nos espectros das amostras de calibração.

**Tabela 11** – Linhas gama (em keV) das amostras de calibração utilizadas para a construção da curva de eficiência e respectivos  $P_{\gamma}$ .

Linha (keV)	Nuclídeo	$P_{\gamma}$
238,632	Pb-212	0,436
241,995	Pb-214	0,07251
295,2228	Pb-214	0,1842
338,32	Ac-228	0,1127
351,9321	Pb-214	0,356
583,187	Tl-208	0,307
609,32	Bi-214	0,4549
911,204	Ac-228	0,258
968,971	Ac-228	0,158
1120,294	Bi-214	0,1492
1460,822	K-40	0,1066
1764,491	Bi-214	0,153
2614,511	Tl-208	0,356

**Fonte:** o próprio autor

#### 4.4.1.5 Verificação da metodologia

A fim de obter os resultados para as atividades de uma dada linha gama é necessário, conforme já foi mencionado, levar em conta a eficiência de detecção. Essa eficiência é determinada a partir da curva de eficiência e dos seus parâmetros do ajuste linear, segundo a Equação 24. Assim, a confiabilidade dos resultados dependerá de quão boa é a curva de eficiência.

Para verificar a confiabilidade e a precisão da curva de eficiência, utiliza-se a medição das amostras de verificação da metodologia. Essas amostras

também são elaboradas com materiais de atividade certificada, e terão, obviamente, uma atividade conhecida.

Assim, as amostras foram medidas e calculado o valor da atividade para as linhas gama presentes nelas, usando a curva de eficiência obtida anteriormente. Então, foram comparados os valores encontrados com os valores das atividades previstas para esta amostra. A medida de quão próximo estão esses valores, retrata a confiabilidade de nossos resultados.

Ao invés de se produzir outra amostra calibrada exclusivamente para a verificação da metodologia, utilizou-se uma das três amostras calibradas já produzidas conforme descrito no item anterior. Decidiu-se utilizar a amostra Calibrada 2 para efetuar a verificação da metodologia. Logo, a calibração em eficiência foi realizada com as amostras calibradas 1 e 3 e com a medição destas construiu-se a curva de calibração do sistema. A amostra Calibrada 2 foi usada para a verificação da metodologia, o que de certa forma, mede a confiabilidade dos resultados obtidos a partir da curva de calibração.

Para efetuar a comparação com as atividades obtidas após a medição das amostras, foi utilizado o método da IAEA de comparação entre valores, usado na intercomparação. Nesse método é avaliada a equivalência dos dois valores, ou seja, se eles podem ser considerados como iguais, e a precisão do valor medido no laboratório. (IAEA, 2007)

Para avaliar a equivalência entre os valores medidos e os previstos, primeiro é preciso que:

$$B_1 \leq B_2 \quad (26)$$

Sendo que:

$$B_1 = |V_{IAEA} - V_{Lab}| \quad (27)$$

onde  $V_{IAEA}$  é o valor da atividade prevista, mostrado na Tabela 10, e  $V_{Lab}$  é o valor obtido no Laboratório para a atividade da amostra.

E  $B_2$  é igual a:

$$B_2 = 2,58\sqrt{D_{IAEA}^2 + D_{Lab}^2} \quad (28)$$

onde  $D_{IAEA}$  é o desvio no valor de referência e  $D_{Lab}$  é o valor do desvio na atividade estimada no laboratório.

Após verificar que a Equação 26 é verdadeira para os valores das atividades medidos no laboratório, resta testar os resultados quanto à precisão. A precisão  $P$  da medida no laboratório é dada pela equação abaixo, que relaciona as grandezas  $V_{IAEA}$ ,  $V_{Lab}$ ,  $D_{IAEA}$  e  $D_{Lab}$ , já descritas acima.

$$P = 100\sqrt{\left(\frac{D_{IAEA}}{V_{IAEA}}\right)^2 + \left(\frac{D_{Lab}}{V_{Lab}}\right)^2} \quad (29)$$

O valor de  $P$  é dado em porcentagem e precisa ser igual ou menor que o limite de aceitação para a precisão (LAP), fornecido pela IAEA para cada radionuclídeo (IAEA, 2007)

Então, para que o valor medido no laboratório possa ser considerado aceitável em relação ao previsto, a Equação 26 deve ser verdadeira e o valor de  $P$ , obtido na Equação 29, deve ser menor que o LAP para o respectivo analito.

No capítulo 5 serão apresentadas as análises finais, obtidas das medições das amostras de calibração, bem como as das amostras de bananas, medidas tanto por espectrometria de raios X como por espectrometria de raios gama.

#### 4.4.1.6 Dose efetiva comprometida

A Dose efetiva comprometida ( $D_{ec}$ ) é a soma ponderada das doses equivalentes em todos os tecidos e órgãos do corpo. Consideraremos no presente trabalho a dose efetiva comprometida devido à dose proporcionada pelos decaimentos dos radioisótopos das séries naturais e do  $^{40}\text{K}$ , presentes nas amostras de banana, incorporados até o fim da vida de uma pessoa (50 anos para adultos e 70 anos para crianças). A  $D_{ec}$  pode ser calculada a partir da seguinte equação (IAEA, 1996; <sup>a</sup>SCHEIBEL, 2006):

$$D_{ec} = e(g).A.C \quad (30)$$

O termo  $C$  representa o consumo anual *per capita* do referido alimento em kg/ano. A grandeza identificada como  $A$  é a atividade do radionuclídeo nas amostras do alimento em questão, em Bq/kg. E  $e(g)$  é a dose efetiva comprometida por unidade de ingestão, ou coeficiente de dose efetiva, dado em Sv/Bq; sendo que o Sv (Sievert) é a unidade do Sistema Internacional de Unidades da dose equivalente e dose eficaz, definido como Joule por quilograma, e que leva em conta os efeitos biológicos em tecidos vivos, produzidos pela radiação absorvida em função da idade. Os valores para os coeficientes de dose efetiva são baseados em modelos e dados metabólicos recentes e usados pela avaliação da UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation). Os referidos coeficientes  $e(g)$ , de interesse para o presente trabalho, estão resumidos na Tabela 12 (IAEA, 1996):

**Tabela 12** – Coeficientes de dose efetiva comprometida por faixa etária (e (g)) por unidade de ingestão para membros do público.

	$f_1 (> 1 \text{ a})$	e(g) (Sv/Bq)				
		1-2 a	2-7 a	7-12 a	12-17 a	> 17 a
$^{40}\text{K}$	1,000	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$
$^{226}\text{Ra}$	0,200	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
$^{228}\text{Ra}$	0,200	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$

$f_1$  – absorção funcional (fator de transferência do radionuclídeo do trato gastrointestinal para o sangue – ver Anexo 1)

e (g) – coeficiente de dose efetiva

Fonte: <sup>a</sup>SCHEIBEL (2006)

A UNSCEAR (2000) apresenta uma síntese com os valores médios de referência para a dose efetiva comprometida calculada para bebês (1–2 anos), crianças (7-12 anos) e adultos (> 17 anos) para os radionuclídeos das séries do Urânio e Tório, conforme mostra a Tabela 13.

**Tabela 13 – Ingestão anual e dose efetiva por ingestão para os radionuclídeos das séries do Tório e do Urânio.**

	Atividade ingerida <sup>a</sup> (Bq)			e (g) ( $\mu\text{Sv/Bq}$ )			$D_{\text{EC}}$ ( $\mu\text{Sv/a}$ )			Média <sup>b</sup>
	1-2 a	7-12 a	> 17 a	1-2 a	7-12 a	> 17 a	1-2 a	7-12 a	> 17 a	
<sup>238</sup> U	1,9	3,8	5,7	0,12	0,068	0,045	0,23	0,26	0,25	0,25
<sup>234</sup> U	1,9	3,8	5,7	0,13	0,074	0,049	0,25	0,28	0,28	0,28
<sup>230</sup> Th	1,0	2,0	3,0	0,41	0,24	0,21	0,42	0,48	0,64	0,58
<sup>226</sup> Ra	7,8	15	22	0,96	0,80	0,28	7,5	12	6,3	8,0
<sup>210</sup> Pb	11	21	30	3,6	1,9	0,69	40	40	21	28
<sup>210</sup> Po	21	39	58	8,8	2,6	1,2	180	100	70	85
<sup>232</sup> Th	0,6	1,1	1,7	0,45	0,29	0,23	0,26	0,32	0,38	0,36
<sup>228</sup> Ra	5,5	10	15	5,7	3,9	0,69	31	40	11	21
<sup>228</sup> Th	1,0	2,0	3,0	0,37	0,15	0,072	0,38	0,30	0,22	0,25
<sup>235</sup> U	0,1	0,2	0,2	0,13	0,071	0,047	0,011	0,012	0,012	0,011
<b>Total</b>							<b>260</b>	<b>200</b>	<b>110</b>	<b>140</b>

<sup>a</sup> Taxa de consumo e concentrações referente água e alimentos, extraídos de tabelas de referência da UNSCEAR 2000, Report vol. I.

<sup>b</sup> Valores ponderados em função da idade: bebês(1-2 a) 0,05, crianças (7-12 a) 0,3 e adultos (> 17 a) 0,65.

**Fonte:** UNSCEAR (2000)

Segundo dados do IBGE em sua mais recente publicação de orçamento familiar, de 2009, o consumo *per capita* de banana no Brasil é aproximadamente de 5,7 kg/ano, enquanto que para o estado do Paraná este valor chega a 9,1 kg/ano. (IBGE, 2009)

#### 4.4.2 Análises Para A Técnica de Fluorescência De Raios X

A análise dos resultados obtidos pela medição das amostras no espectrômetro de fluorescência de raios X EDX-720 pode ser tanto qualitativa, quando apenas determina-se os elementos presentes na amostra, ou quantitativa, quando obtém-se também a concentração do elemento identificado, já que o equipamento em questão fornece como resultado os elementos encontrados na amostra, bem como a concentração e a intensidade do pico referente a linha  $K\alpha$  dos elementos que foram por ele quantificados.

##### 4.4.2.1 Análise qualitativa

A definição de métodos qualitativos, de acordo com a Comunidade Europeia, é: “avaliação da presença ou ausência de um ou mais elementos em uma amostra devido a suas propriedades físicas e químicas” (657/EC, 2002) e, de acordo com a *Association of Official Analytical Chemists (AOAC)*: “método de análise cuja resposta é a presença ou ausência do elemento, detectada direta ou indiretamente em certa quantidade de amostra” (FELDSINE; ABEYTA; ANDREWS, 2002; MELQUÍADES, 2007).

Tendo em vista que o presente trabalho refere-se a medição de amostras ambientais, a análise qualitativa por fluorescência de raios X permitirá que se verifique ou não a presença nas amostras de metais e outros elementos.

Como pode ser visto na figura de número 8, automaticamente após terminar a medida da amostra, o *software* que gerencia o espectrômetro EDX-720 fornece quais os elementos presentes na referida amostra, o que permite uma rápida análise qualitativa.

#### 4.4.2.2 Análise quantitativa

Antes de apresentar diretamente os resultados obtidos com o EDX-720, faz-se necessário verificar a confiabilidade de tais resultados. Para tanto, como não tem-se disponível uma amostra certificada de banana para a técnica de fluorescência de raios X, inicialmente decidiu-se comparar os resultados para a concentração de K fornecido pelo *software* com os resultados calculados para esta concentração a partir da atividade do  $^{40}\text{K}$  obtida pela técnica de espectrometria de raios gama. Caso estes resultados sejam concordantes, isto pode significar que os resultados apresentados pelo espectrômetro de raios X são confiáveis. Estes resultados serão discutidos no item 5.5.2.

#### 4.4.2.3 Verificação da metodologia

Para verificar a confiabilidade dos resultados quantitativos, foram preparadas amostras de bananas com concentrações conhecidas a partir da contaminação do pó de banana desidratada com uma amostra de solo certificado (PTXRFIAEA10) fornecida pela IAEA. (IAEA, 2013)

A PTXRFIAEA10 é uma amostra de solo arenoso multielementar que possui concentração certificada para muitos elementos de interesse encontrados nas amostras de bananas e de solos estudadas no presente trabalho. A contaminação das amostras estudadas com quantidades conhecidas da amostra certificada fará com que se obtenha amostra com concentração conhecida e que tenha a mesma matriz das amostras de rotina.

As amostras de verificação foram preparadas misturando-se sempre 0,5 g de solo certificado primeiramente em 0,5 g de banana; depois em 1,0 grama; na sequência em 1,5 gramas e finalmente em 2,0 gramas de banana. Dessa maneira, obteve-se quatro amostras de verificação com concentrações conhecidas, porém diferentes.

Usando exatamente as mesmas quantidades, produziu-se também quatro amostras de verificação, com concentrações conhecidas, misturando-se o solo certificado com os solos amostrados no presente trabalho. Com tais amostras, poder-se-á verificar a acurácia dos resultados da fluorescência de raios X também nas amostras de solo.

Medindo-se as amostras de verificação obtém-se as intensidades referente ao  $K\alpha$  para cada elemento quantificado nessas amostras, e assim pode-se construir a curva de sensibilidade do sistema para cada elemento. Esta é um gráfico relacionando concentração versus intensidade referente a cada elemento. A relação entre essas duas grandezas é conhecida e dada pela equação dos parâmetros fundamentais:

$$I_i = C_i \cdot S_i \cdot A \quad (31)$$

onde  $I_i$  é a intensidade do elemento  $i$  ( $n^\circ$  total de fótons dividido pelo tempo de medida),  $C_i$  é a concentração do elemento  $i$  na amostra,  $A$  é o fator de absorção da matriz (adimensional), tanto para o feixe de excitação, quanto para o raio X característico e  $S_i$  é a sensibilidade do sistema de medidas para o elemento  $i$ , que depende de parâmetros físicos (PARREIRA, 2006)

Já que a relação entre concentração e sensibilidade é linear, “plotando-se” estes gráficos, seus pontos podem ser ajustados por um polinômio de primeiro grau do tipo  $Y = A + BX$ , onde  $X$  corresponde a intensidade e  $Y$  à concentração do elemento. Pelas equações que ajustam cada uma das retas referentes a cada um dos elementos, pode-se determinar a concentração elementar substituindo a respectiva intensidade na equação da reta do referido elemento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

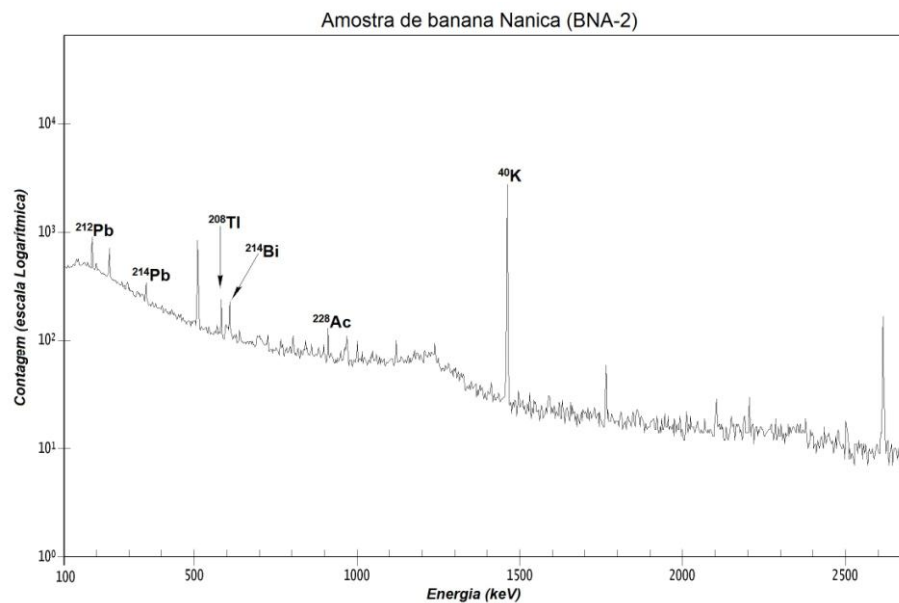
No presente capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para as atividades de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ , bem como a medida da presença de metais e outros elementos nas amostras de banana e as discussões pertinentes à qualidade dos ajustes e à relevância dos resultados obtidos neste trabalho.

Primeiramente, serão discutidos os resultados obtidos pela aplicação da técnica de espectrometria de raios gama para as amostras analisadas de banana nanica, maçã e prata.

### 5.1 EXEMPLOS DE ESPECTROS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE BANANA POR ESPECTROMETRIA GAMA

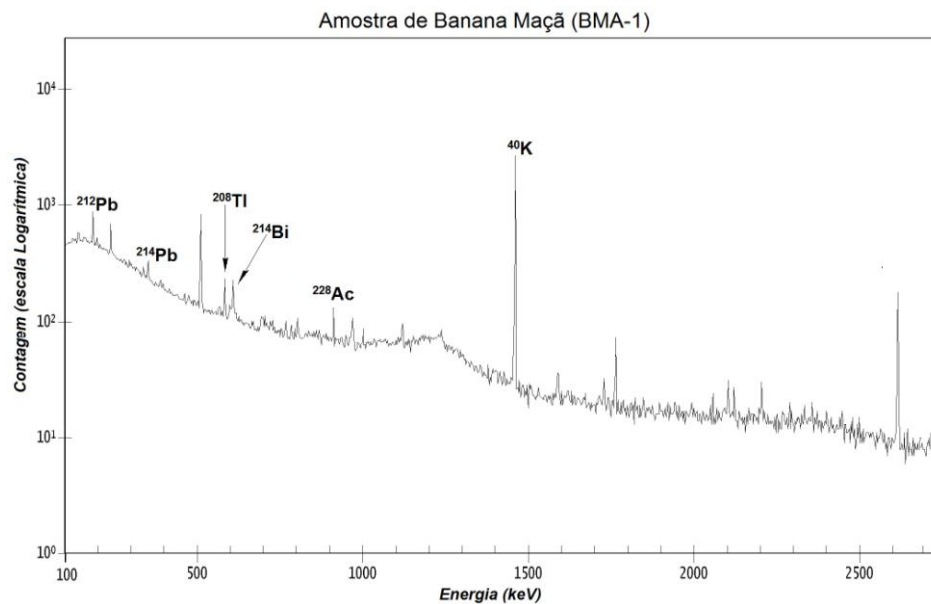
Nas figuras à seguir serão apresentados alguns exemplos de espectros típicos obtidos com a medição das amostras de banana, destacando algumas das linhas gama para os radionuclídeos que medimos no presente trabalho. As linhas identificadas nos espectros são referentes, respectivamente, às energias de: 238,63 KeV ( $^{212}\text{Pb}$ ), 351,93 KeV ( $^{214}\text{Pb}$ ), 583,05 KeV ( $^{208}\text{Tl}$ ), 609,31 KeV ( $^{214}\text{Bi}$ ), 911,07 KeV ( $^{228}\text{Ac}$ ) e 1460,81 KeV ( $^{40}\text{K}$ ).

Figura 14 – Exemplo de espectro bruto obtido pela medida de uma amostra de banana nanica.



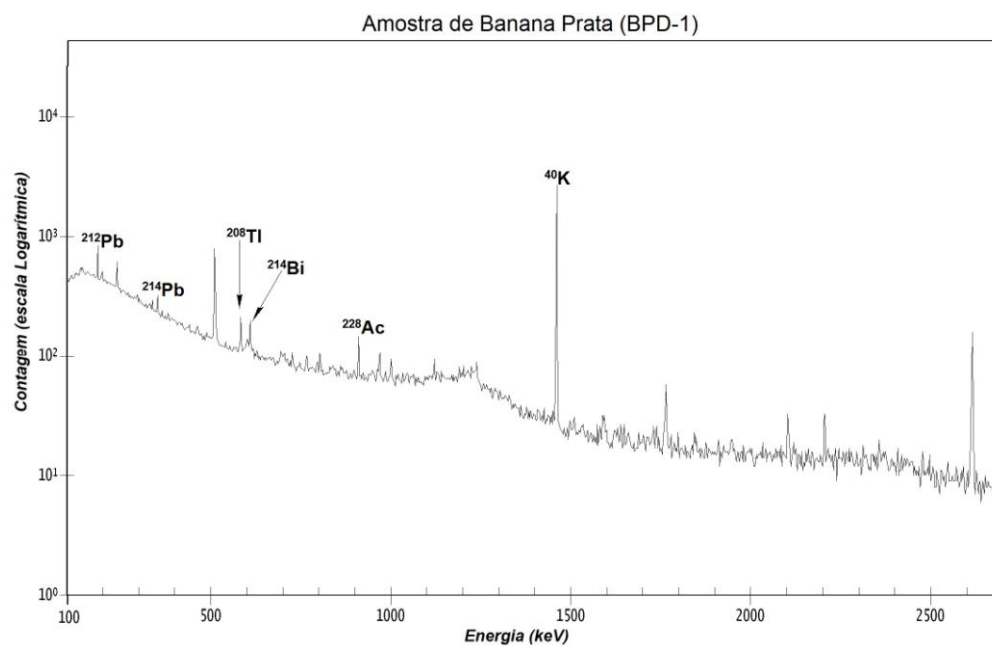
Fonte: o próprio autor

Figura 15 – Exemplo de espectro bruto obtido pela medida de uma amostra de banana maçã.



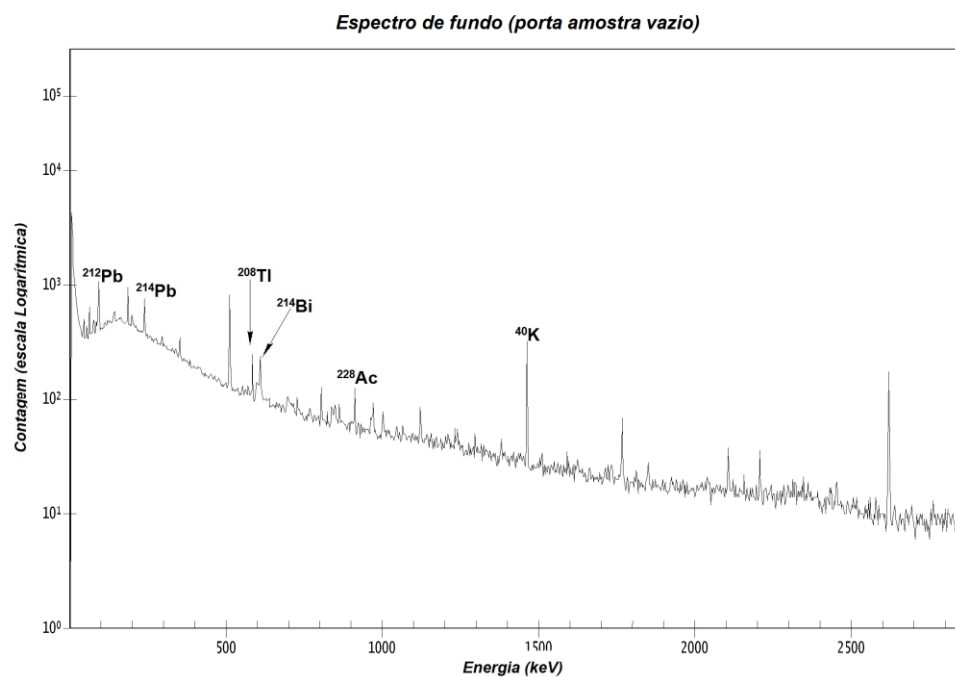
Fonte: o próprio autor

Figura 16 – Exemplo de espectro bruto obtido pela medida de uma amostra de banana prata.



Fonte: o próprio autor

Figura 17 – Exemplo de espectro de fundo pela medida de um porta amostra vazio.



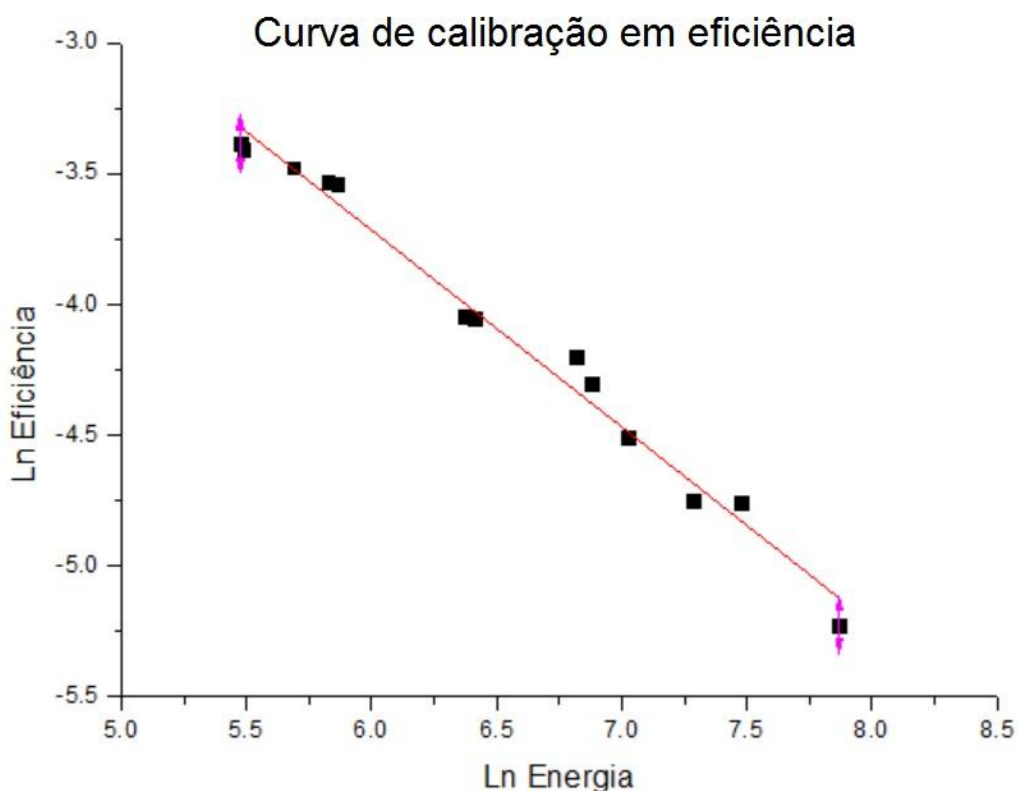
Fonte: o próprio autor

## 5.2 CURVA DE EFICIÊNCIA

A seguir, é apresentada a curva de calibração em eficiência, utilizada no trabalho, obtida pela medição das amostras de calibração. Todo o processo de preparação dessas amostras, bem como o procedimento para a obtenção da curva, foi descrito detalhadamente no item 4.4.1.4.

A curva de calibração foi obtida com o auxílio do *software OriginPro 8 SR0*, produzido pela *OriginLab Corporation*.

Figura 18 – Curva de calibração em eficiência para as amostras de bananas.



**Fonte:** o próprio autor

Como pode ser observado na Figura 18, a relação entre os pontos é linear, o que era esperado, uma vez que o gráfico foi feito com o  $\ln \varepsilon$  versus  $\ln E$ , linearizando assim, a relação entre essas grandezas, apresentada na Equação 25. Por conseguinte, para verificar o ajuste e correlação dos dados, foi aplicada aos pontos do gráfico uma regressão linear, do tipo  $y = A \cdot x + B$ . Os parâmetros desse ajuste, bem como sua qualidade para dados da curva de calibração, estão apresentados na Tabela 14.

A Tabela 14 apresenta a Análise da Variância (ANOVA) que é a forma adequada de apresentar os resultados do ajuste da regressão,

**Tabela 14** – Tabela ANOVA referente ao ajuste linear, aplicados os dados do gráfico da curva de calibração em eficiência.

<b>ANOVA para o ajuste da curva de calibração em eficiência</b>					
	<b>Parâmetro A</b>		<b>Parâmetro B</b>		<b>Estatística</b>
	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>	<b>Ajuste R<sup>2</sup></b>
	0,81	0,19	-0,75	0,028	0,98
	<b>GL*</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>Fator F</b>	<b>Probabilidade &gt; F</b>
<b>Modelo</b>	1	4,30	4,30	748,44	0,18
<b>Erro</b>	11	0,063	0,0058		
<b>Total</b>	12	4,363			

\*GL: Graus de liberdade

**Fonte:** o próprio autor

A curva de calibração foi construída com a medição dos radionuclídeos correspondentes à energias da região de interesse. Algumas linhas gama medidas nas amostras de calibração em eficiência, referente aos filhos das séries do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , foram suprimidas da curva por critérios estatísticos de exclusão.

Com a curva de eficiência e seu ajuste, pode-se obter a eficiência a partir da Equação 24. Conforme já descrito anteriormente, aplicando os parâmetros A e B do ajuste linear apresentados na Tabela 14 na Equação 25, pode-se determinar a eficiência de detecção para cada linha gama da qual desejamos determinar a atividade do radionuclídeo correspondente.

Assim, a equação que fornece a eficiência ( $\varepsilon$ ) em função da energia (E) para a amostra de banana é dada por:

$$\varepsilon = e^{0,81} E^{-0,75} \quad (32)$$

### 5.3 VERIFICAÇÃO DA METODOLOGIA

Conforme descrito no item 4.4.1.5, após a obtenção da curva de calibração, utilizou-se a amostra Calibrada 2 para realizar a verificação da metodologia. Após a medição dessa amostra, usou-se curva de eficiência para calcular as atividades de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ , da mesma forma que para as amostras para análises. A Tabela 15 apresenta os valores das atividades médias ponderadas na amostra Calibrada 2 obtidos pelo emprego da metodologia do presente trabalho, além dos valores das atividades previstas para esta amostra, já apresentados na Tabela 10.

**Tabela 15** – Atividades para o  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ , medidas e previstas da amostra de verificação da metodologia, e respectivos desvios com 95% de confiança.

<b>Atividade e desvio em Bq/kg</b>				
	<b>Valor medido</b>		<b>Valor previsto</b>	
	<b>Atividade</b>	<b>Desvio</b>	<b>Atividade</b>	<b>Desvio</b>
$^{40}\text{K}$	389	39	390,0	2,6
$^{238}\text{U}$	103,7	7,5	104,66	0,63
$^{232}\text{Th}$	62,7	3,3	67,7	1,3

**Fonte:** o próprio autor

O valor do desvio apresentado para a atividade do  $^{40}\text{K}$  na amostra de verificação da metodologia foi obtido a partir da propagação dos erros da área líquida do pico, do tempo de medida e da massa das amostras. O mesmo aconteceu para alguns filhos do Urânio e Tório que apresentaram apenas uma linha gama, impossibilitando o cálculo do desvio padrão da média. Como o desvio na atividade do  $^{40}\text{K}$  foi de cerca 10%, não houve a necessidade de efetuar a correção para sua atividade devido a soma com o pico do  $^{228}\text{Ac}$ , que ficou em torno de 1,5% para essas três amostras. Esta correção será detalhada no item 5.4.2.1.

A obtenção dos dados mostrados na última tabela possibilita que se faça a comparação entre os valores medidos e os previstos usando o método de intercomparação da IAEA descrito no item 4.4.1.5.

Para tanto, substitui-se os dados da Tabela 15 nas equações 26, 27 e 28, obtendo-se os valores de  $B_1$ ,  $B_2$  e  $P$ , respectivamente, para a amostra de verificação da metodologia. Esses resultados são apresentados nas tabelas 16 e 17.

**Tabela 16** – Comparação entre  $B_1$  e  $B_2$  para a amostra de verificação da metodologia.

<i>Comparação entre <math>B_1</math> e <math>B_2</math></i>		
	<b><math>B_1</math></b>	<b><math>B_2</math></b>
<b><math>^{40}\text{K}</math></b>	0,9	101,0
<b><math>^{238}\text{U}</math></b>	1,0	19,5
<b><math>^{232}\text{Th}</math></b>	5,0	9,1

**Fonte:** o próprio autor

Como foi visto, para que o valor medido seja considerado aceitável, o valor de  $B_1$  precisa ser menor ou igual ao valor de  $B_2$ , como é o caso para os três radionuclídeos analisados na amostra.

Como se constatou a acurácia da Equação 26 para os radionuclídeos medidos, pode-se agora verificar a precisão dos resultados obtidos. São apresentados, na Tabela 17, os valores da precisão P para a medição das atividades na amostra de verificação da metodologia, juntamente com os valores do LAP, limite de aceitação para a precisão, para os radionuclídeos respectivos.

**Tabela 17** - Comparação entre P (precisão) e LAP (limite aceitável para a precisão) para a amostra de verificação da metodologia.

<i>Limites de aceitação IAEA</i>		
	<b>Precisão (%)</b>	<b>LAP (%)</b>
<sup>40</sup> K	10,1	15
<sup>238</sup> U	7,3	20
<sup>232</sup> Th	5,6	15

**Fonte:** o próprio autor

Os valores obtidos para a precisão para <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K estão plenamente satisfatórios, pois, como foi visto, eles deveriam ser menores ou iguais ao valor do LAP. Esse resultado, somado ao fato de que os valores de B<sub>1</sub> foram menores que os valores de B<sub>2</sub> para os três radionuclídeos medidos na amostra de verificação da metodologia, valida os resultados para as atividades obtidos a partir da curva de eficiência. Sendo assim, todos os valores de atividades apresentados para as amostras de bananas que foram calculadas no presente trabalho são válidos e confiáveis, pois, para tanto, utilizou-se a eficiência obtida a partir da curva.

#### 5.4 ATIVIDADE DOS RADIONUCLÍDEOS

Tendo verificado a acurácia da metodologia para a determinação da atividade dos radionuclídeos, já descrita, pode-se então apresentar as atividades para os radioisótopos medidas nas amostras analisadas.

Na Tabela 18 são apresentadas todas as linhas gama usadas para estimar as atividades dos respectivos nuclídeos mensurados nas amostras de bananas.

**Tabela 18** – Linhas gama em keV usadas para estimar as atividades dos respectivos radionuclídeos nas amostras de rotina.

	Nuclídeo	Linha (keV)	Py
Série do $^{238}\text{U}$	$^{214}\text{Bi}$	609,3	0,45
	$^{214}\text{Pb}$	351,9	0,36
Série do $^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Ac}$	911,2	0,26
	$^{212}\text{Pb}$	238,6	0,44
	$^{208}\text{Tl}$	583,2	0,31
	$^{137}\text{Cs}$	661,7	0,85
	$^{40}\text{K}$	1460,8	0,11

Fonte: FIRESTONE (1999)

Com as equações da eficiência e da atividade, equações 32 e Equação 18, pode-se calcular as atividades para cada linha gama medida em cada uma das amostras analisadas. Após calcular as atividades para cada nuclídeo, reuniram-se os valores que correspondiam ao mesmo porém referentes as outras subamostras do mesmo lote; calculando a média aritmética destes, obtendo assim, as atividades médias para cada radionuclídeo. Em seguida, com os valores das atividades médias, calcularam-se os respectivos desvios padrões da média, sendo esses, ao final, multiplicados pelo devido fator de *Student*, correspondente ao

número de graus de liberdade, com 95% de confiança. Os parâmetros da distribuição de *Student* são apresentados no Anexo II deste trabalho.

Embora as medidas tenham sido realizadas a partir das amostras de bananas desidratadas, todos os resultados apresentados referem-se à massa de banana *in natura*, uma vez que, como apresentado no item 4.3.3, possuíamos o valor médio de concentração de água em banana, podendo-se converter o valor da atividade obtida pela medida do espectro da amostra de banana seca, para a atividade em Becquerel por quilograma de banana *in natura*.

Para a identificação das várias amostras de banana analisadas no presente trabalho, as mesmas foram nomeadas com a letra B mais a inicial do tipo de banana à qual se refere, mais a vogal que identifica de qual produtor se refere a dada amostra. Por exemplo, a amostra de banana nanica coletada do sítio do produtor A, fica denominada BNA, e assim por diante. A nomenclatura dada aos produtores foi apresentada na Tabela 5.

#### 5.4.1 Atividade Dos Radionuclídeos Das Séries Do Urânio E Do Tório.

Primeiramente, apresenta-se na Tabela 19 as atividades médias para os radionuclídeos, pertencentes à série do Urânio e do Tório, medidos nas amostras de bananas, juntamente com seus respectivos desvios e MDA.

**Tabela 19** - Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança e o MDA para os radionuclídeos medidos nas amostras de banana.

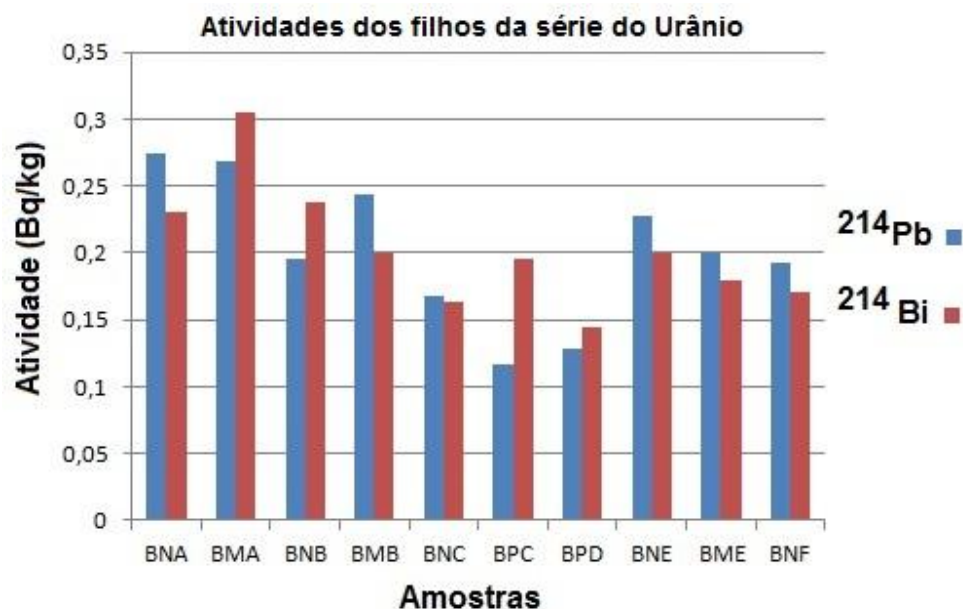
<b>Série do <math>^{238}\text{U}</math></b>									
	<b>Pb-214</b>			<b>Bi-214</b>					
	<b>A</b>	<b>Desvio</b>	<b>MDA</b>	<b>A</b>	<b>Desvio</b>	<b>MDA</b>			
<b>BNA</b>	0,275	0,043	0,071	0,230	0,033	0,095			
<b>BMA</b>	0,268	0,045	0,067	0,305	0,035	0,090			
<b>BNB</b>	0,195	0,023	0,048	0,238	0,038	0,065			
<b>BMB</b>	0,243	0,028	0,068	0,200	0,028	0,092			
<b>BNC</b>	0,168	0,017	0,051	0,163	0,030	0,073			
<b>BPC</b>	0,117	0,012	0,046	0,195	0,025	0,062			
<b>BPD</b>	0,129	0,021	0,055	0,144	0,021	0,074			
<b>BNE</b>	0,228	0,016	0,053	0,200	0,023	0,071			
<b>BME</b>	0,200	0,035	0,051	0,180	0,028	0,071			
<b>BNF</b>	0,193	0,020	0,048	0,170	0,025	0,065			
<b>Série do <math>^{232}\text{Th}</math></b>									
	<b>Pb-212</b>			<b>Ac-228</b>			<b>Tl-208</b>		
	<b>A</b>	<b>Desvio</b>	<b>MDA</b>	<b>A</b>	<b>Desvio</b>	<b>MDA</b>	<b>A</b>	<b>Desvio</b>	<b>MDA</b>
<b>BNA</b>	0,560	0,093	0,067	0,540	0,063	0,179	0,615	0,078	0,126
<b>BMA</b>	0,550	0,073	0,063	0,745	0,088	0,169	0,605	0,095	0,119
<b>BNB</b>	0,463	0,053	0,045	0,550	0,068	0,122	0,355	0,053	0,086
<b>BMB</b>	0,140	0,020	0,064	0,325	0,028	0,173	0,338	0,035	0,122
<b>BNC</b>	0,263	0,025	0,055	0,353	0,035	0,138	0,273	0,035	0,097
<b>BPC</b>	0,265	0,045	0,043	0,358	0,058	0,117	0,295	0,045	0,082
<b>BPD</b>	0,254	0,021	0,052	0,438	0,060	0,139	0,293	0,043	0,098
<b>BNE</b>	0,244	0,020	0,049	0,375	0,040	0,134	0,298	0,043	0,094
<b>BME</b>	0,253	0,028	0,046	0,338	0,043	0,134	0,295	0,035	0,094
<b>BNF</b>	0,230	0,025	0,045	0,333	0,050	0,121	0,290	0,040	0,086

Fonte: o próprio autor

A Tabela 19 mostra que todos os radionuclídeos quantificados neste trabalho apresentaram atividades maiores que os seus respectivos MDA.

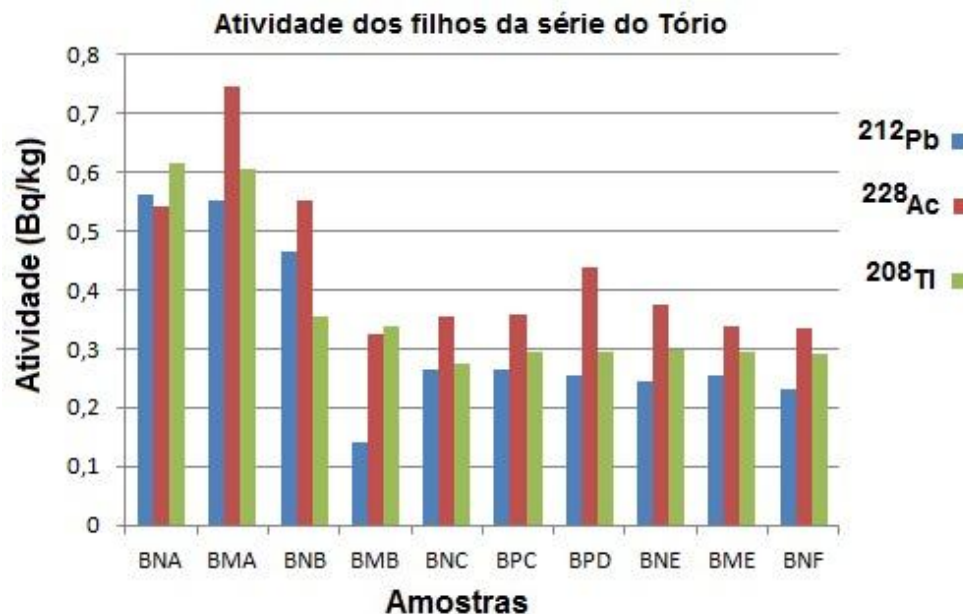
Para melhor visualizar-se os resultados contido na Tabela 19 apresentam-se as figuras 19 e 20 com os resultados obtidos para os nuclídeos referentes à série do Urânio e do Tório respectivamente.

Figura 19 - Atividades dos radionuclídeos pertencentes a série do Urânio nas amostras de banana



Fonte: o próprio autor

Figura 20 - Atividades dos radionuclídeos pertencentes a série do Tório nas amostras de banana



Fonte: o próprio autor

Pode-se perceber que as amostras provenientes do produtor A (BNA e BMA) possuem os maiores valores de atividade para todos os radionuclídeos medidos com exceção do  $^{228}\text{Ac}$ , que apenas na amostra BNB, apresenta uma atividade maior que as amostras do produtor A, se comparados os valores absolutos.

Levando em conta os desvios de cada resultado, a atividade do  $^{214}\text{Pb}$  nas amostras BNA e BMA é estatisticamente equivalente à respectiva atividade nas amostras BMB, BNE e BME. Já as atividades do  $^{214}\text{Bi}$  nas duas amostras do produtor A são bem diferentes entre si. Para a amostra BMA, a atividade do  $^{214}\text{Bi}$  só pode ser considerada equivalente à da amostra BNB, sendo essas maiores que as demais. Todavia, na amostra BNA, a atividade deste radionuclídeo só é maior, com 95% de certeza, que nas amostras BNC, BPD e BNF.

Em contrapartida, para os filhos da série do Tório, mesmo considerando o intervalo de valor com 95% de confiança, as atividades do  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ac}$  e  $^{208}\text{Tl}$ , nas amostras BNA e BMA são maiores que quase todos os resultados

obtidos para outras amostras, com exceção do valor do  $^{212}\text{Pb}$  e do  $^{228}\text{Ac}$  na amostra BNB.

Comparando os valores absolutos, parece haver uma indicação de que as amostras provenientes dos produtores C e D apresentam menores concentrações para a série do Urânio se comparadas com os demais resultados. Considerando o intervalo com 95% de certeza para esses valores, verifica-se que a atividade do  $^{214}\text{Pb}$  é significativamente menor nas amostras BPC e BPD, que são as duas amostras de banana prata analisadas no presente trabalho. Embora esse padrão não se repita nem para o  $^{214}\text{Bi}$ , também da série do Urânio, nem para os filhos da série do Tório, vale destacar que as atividades de  $^{214}\text{Pb}$  nas amostras de banana prata são iguais entre si.

Outra indicação que pode ser percebida na análise da Tabela 19 é que, desconsiderando as amostras do produtor A, que conforme comentado são significativamente maiores que as demais, as atividades dos filhos do  $^{232}\text{Th}$  parecem variar minimamente quando comparadas à atividade de cada um dos três radionuclídeos nas outras amostras de banana. Considerando os desvios de cada resultado, a atividade do  $^{208}\text{Tl}$  é estatisticamente igual para todas as outras oito amostras. A atividade do  $^{228}\text{Ac}$  é a mesma em todas as amostras dos produtores C, D, E e F, considerando a estatística de *Student* aplicada. Isso é exatamente o que também ocorre com a atividade do  $^{212}\text{Pb}$ .

Uma análise significativa a ser feita é a variação dos valores de atividade específica dos filhos do Urânio e Tório em uma mesma amostra, para que se possa visualizar a presença do equilíbrio nas séries ou subséries. Para facilitar tal análise, apresenta-se em uma tabela os valores dos intervalos referentes às atividades dos radionuclídeos. O intervalo referido compreende desde o valor resultante da subtração do valor da atividade pelo seu respectivo desvio, até o valor resultante da adição do valor da atividade pelo seu respectivo desvio. A Tabela 20 apresenta esses valores para a série do Urânio.

**Tabela 20** – Intervalo para os valores das atividades em Bq/kg, considerando os desvios com 95% de confiança pela estatística de *Student*, para os núclídeos da série do Urânio.

<b>Série do U-238</b>		
	<b>Pb-214</b>	<b>Bi-214</b>
	<b>Atividade</b>	<b>Atividade</b>
<b>BNA</b>	0,232 - 0,318	0,198 - 0,263
<b>BMA</b>	0,223 - 0,313	0,270 - 0,340
<b>BNB</b>	0,173 - 0,218	0,200 - 0,275
<b>BMB</b>	0,215 - 0,270	0,173 - 0,228
<b>BNC</b>	0,152 - 0,185	0,133 - 0,193
<b>BPC</b>	0,105 - 0,129	0,170 - 0,220
<b>BPD</b>	0,109 - 0,150	0,123 - 0,166
<b>BNE</b>	0,212 - 0,244	0,177 - 0,223
<b>BME</b>	0,165 - 0,235	0,153 - 0,208
<b>BNF</b>	0,173 - 0,213	0,145 - 0,195

**Fonte:** o próprio autor

A Tabela 20 mostra uma boa concordância entre os valores dos filhos do  $^{238}\text{U}$  para uma mesma amostra. Com exceção da amostra BPC, para todas as outras amostras os valores concordam, o que indica que estes radionuclídeos estão em equilíbrio nessas amostras. Embora se trate de amostras ambientais, o fato de estarem localizados muito próximos na cadeia de decaimento radioativo e de possuírem meia-vidas curtas, pode justificar o equilíbrio desses radioisótopos. Todavia deve-se ressaltar, que tal resultado é possível, e de certa forma esperado para estes dois radionuclídeo em questão, pois antes de medir-se as amostras as mesmas foram seladas e guardados por um tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio radioativo; vide item 4.3.3.1.

A Tabela 21 apresenta os intervalos para os valores das atividades dos filhos da série do Tório em Bq/kg, considerando os desvios com 95% de confiança segundo a distribuição de *Student*, para os núclídeos da série do Tório.

**Tabela 21** – Intervalo para os valores das atividades em Bq/kg, considerando os desvios com 95% de confiança pela estatística de *Student*, para os nuclídeos da série do Tório.

<b>Série do Th-232</b>			
	<b>Pb-212</b>	<b>Tl-208</b>	<b>Ac-228</b>
	<b>Atividade</b>	<b>Atividade</b>	<b>Atividade</b>
<b>BNA</b>	0,468 - 0,653	0,538 - 0,693	0,478 - 0,603
<b>BMA</b>	0,478 - 0,623	0,510 - 0,700	0,658 - 0,833
<b>BNB</b>	0,410 - 0,515	0,303 - 0,408	0,483 - 0,618
<b>BMB</b>	0,120 - 0,160	0,303 - 0,373	0,298 - 0,353
<b>BNC</b>	0,238 - 0,288	0,238 - 0,308	0,318 - 0,388
<b>BPC</b>	0,220 - 0,310	0,250 - 0,340	0,300 - 0,415
<b>BPD</b>	0,233 - 0,276	0,250 - 0,335	0,378 - 0,498
<b>BNE</b>	0,225 - 0,264	0,255 - 0,340	0,335 - 0,415
<b>BME</b>	0,225 - 0,280	0,260 - 0,330	0,295 - 0,380
<b>BNF</b>	0,205 - 0,255	0,250 - 0,330	0,283 - 0,383

**Fonte:** o próprio autor

Pela análise da intersecção dos intervalos para as atividades, mostrados na Tabela 21, pode-se identificar um equilíbrio entre o  $^{212}\text{Pb}$  e o  $^{208}\text{Tl}$  em quase todas as amostras de banana, com exceção das duas amostras coletadas do produtor B. O fato de estarem localizados próximos na cadeia de decaimento radioativo, separados por alguns poucos nuclídeos com meia-vidas curtas, pode justificar o equilíbrio entre esses radioisótopos. A série completa de decaimento radioativo do  $^{232}\text{Th}$ , encontra-se apresentada na Tabela 2.

O  $^{228}\text{Ac}$  está localizado mais acima na série de decaimento em relação ao  $^{212}\text{Pb}$  e ao  $^{208}\text{Tl}$ . Entre esses dois últimos e o  $^{228}\text{Ac}$  encontra-se posicionado na cadeia de decaimento o nuclídeo  $^{228}\text{Th}$ , que possui uma meia vida de 1,91 anos. Assim, o equilíbrio entre esses três radionuclídeos não é óbvio. Mesmo assim, a Tabela 18 mostra que os valores para as atividades do  $^{228}\text{Ac}$  e do

$^{208}\text{Tl}$  são equivalentes em boa parte das amostras, sendo elas: BNA, BMA, BMB, BPC, BNE, BME e BNF.

Após obter as atividades para os filhos das séries do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$ , pode-se estimar as atividades dos pais das séries de decaimento radioativo, conforme apresentado no item 4.4.1.1. Para tal, calcula-se a atividade média ponderada, descrita numericamente pela Equação 19. Nesse item, discutiu-se que no cálculo da atividade média para os pais das séries, o desvio apresentado para esse valor deve ser o desvio propagado a partir dos desvios para os valores das atividades dos núcleos dos filhos. O desvio propagado pode ser obtido a partir da Equação 20. Depois de obtido o valor do desvio, esse foi ainda multiplicado pelo fator de *Student* para o correspondente grau de liberdade com 95% de confiança.

Porém, como foram medidos núclídeos que se localizam no meio da série do Urânio, deve-se, quando estimar a atividade para o pai da série, se referir ao pai da subsérie do Rádio, que é encabeçada pelo  $^{226}\text{Ra}$ . Esta é uma prática normal, pois entre o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{238}\text{U}$  encontram-se alguns núcleos de meia-vidas consideravelmente altas.

No caso da série do Tório, tendo encontrado as atividades para o  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  e o  $^{208}\text{Tl}$ , estimou-se a atividade para o pai da subsérie do  $^{228}\text{Ra}$ , já que não é preciso supor o equilíbrio entre esse último e o  $^{232}\text{Th}$ .

Apresenta-se então, na Tabela 22, os valores para as atividades do  $^{226}\text{Ra}$  e do  $^{228}\text{Ra}$ , juntamente com os desvios para eles nas amostras analisadas.

**Tabela 22** - Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança para  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  medidos nas amostras de banana

	Série $^{238}\text{U}$		Série $^{232}\text{Th}$	
	Ra-226		Ra-228	
	A	Desvio	A	Desvio
<b>BNA</b>	0,248	0,025	0,568	0,043
<b>BMA</b>	0,323	0,053	0,593	0,055
<b>BNB</b>	0,196	0,019	0,440	0,033
<b>BMB</b>	0,222	0,020	0,328	0,022
<b>BNC</b>	0,167	0,015	0,287	0,018
<b>BPC</b>	0,132	0,011	0,298	0,028
<b>BPD</b>	0,137	0,015	0,278	0,018
<b>BNE</b>	0,219	0,013	0,274	0,016
<b>BME</b>	0,188	0,021	0,283	0,019
<b>BNF</b>	0,184	0,016	0,258	0,019

**Fonte:** o próprio autor

Pode-se verificar pela Tabela 22, que a atividade da subsérie do  $^{228}\text{Ra}$  (ou série do  $^{232}\text{Th}$ ) é maior que os valores para a atividade do  $^{226}\text{Ra}$ , se comparados os valores absolutos, o que normalmente se observa para amostras ambientais, como pode ser observado no capítulo 2.

Considerando os desvios apresentados na tabela, observa-se que não há diferença estatística para as atividades do  $^{226}\text{Ra}$  quando comparadas as amostras de banana nanica e maçã de um mesmo produtor. A mesma tendência segue-se para a atividade do  $^{228}\text{Ra}$  nessas amostras, sendo exceção as amostras provenientes do produtor B.

Também pode ser visto na Tabela 22 que as atividades para o  $^{228}\text{Ra}$  nas amostras de banana nanica e prata do produtor C não apresentam diferença para a estatística aplicada.

Para a comparação dos valores de atividades dos pais das sub-séries do  $^{226}\text{Ra}$  e do  $^{228}\text{Ra}$  nas amostras para um mesmo tipo de banana, reorganizou-se a Tabela 22 agrupando as amostras pela variedade de banana referente. A nova tabela obtida é apresentada a seguir, Tabela 23

**Tabela 23** - Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança para  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  medidos nas amostras de banana, agrupadas por tipo de banana.

	Série $^{238}\text{U}$		Série $^{232}\text{Th}$	
	Ra-226		Ra-228	
	A	Desvio	A	Desvio
<b>BNA</b>	0,248	0,025	0,568	0,043
<b>BNB</b>	0,196	0,019	0,440	0,033
<b>BNC</b>	0,167	0,015	0,287	0,018
<b>BNE</b>	0,219	0,013	0,274	0,016
<b>BNF</b>	0,184	0,016	0,258	0,019
<b>Média</b>	0,2026 ± 0,0073		0,3665 + 0,0095	
<b>BMA</b>	0,323	0,053	0,593	0,055
<b>BMB</b>	0,222	0,020	0,328	0,022
<b>BME</b>	0,188	0,021	0,283	0,019
<b>Média</b>	0,244 + 0,014		0,401 + 0,014	
<b>BPC</b>	0,132	0,011	0,298	0,028
<b>BPD</b>	0,137	0,015	0,278	0,018
<b>Média</b>	0,1340 + 0,0087		0,288 + 0,015	

Fonte: o próprio autor

Os resultados evidenciam a diferença entre as atividades do  $^{228}\text{Ra}$  nas amostras do produtor A e B em relação às demais. Enquanto essas se sobressaem no grupo das bananas nanicas, as outras três amostras de nanica analisadas, BNC, BNE e BNF, apresentam valores equivalentes para a atividade do

referido radionuclídeo. Para os valores da série do  $^{226}\text{Ra}$ , neste tipo de banana, não se observa nenhum padrão definido, embora os tais valores sejam parecidos.

Para as amostras de banana maçã, tanto o valor para o  $^{228}\text{Ra}$  como para o  $^{226}\text{Ra}$  são significativamente maiores na amostra do produtor A. Porém, esse último apresenta atividade equivalente para as amostras de banana maçã do produtor B e E. Já a atividade do  $^{228}\text{Ra}$  não apresentou relação entre nenhuma das três amostras de banana maçã. Isto pode indicar que a concentração dos radionuclídeos da série do Tório na banana maçã é mais susceptível a variações.

Para amostras de banana prata, facilmente pode-se perceber que as atividades dos radionuclídeos das duas séries naturais são estatisticamente iguais. Além do que, os valores para esses radionuclídeos nas amostras BPC e BPD são muito próximos. O mesmo padrão pode ser verificado comparando as atividades dos filhos das subséries para essas amostras, valores que são mostrados na Tabela 19. Como se tratam de amostras de banana de diferentes procedências, tal fato pode ser uma indicação de que as concentrações de radionuclídeos naturais neste tipo de banana não variam facilmente.

#### 5.4.2 Resultados Para $^{40}\text{K}$ Nas Amostras De Banana

Antes de apresentar os resultados encontrados para as atividades do  $^{40}\text{K}$ , verificou-se a necessidade de realizar a correção para a atividade desta linha gama, devido à soma do pico desse radionuclídeo com o pico referente ao  $^{228}\text{Ac}$ .

#### 5.4.2.1 Correção para a soma das linhas do $^{40}\text{K}$ (1460,8 keV) e do $^{228}\text{Ac}$ (1459,2 keV)

O  $^{228}\text{Ac}$ , filho da série do Tório, possui uma de suas linhas na energia de 1459,2 keV, ou seja, situada muito próxima à linha gama referente ao  $^{40}\text{K}$ . Assim, como o pico do Potássio normalmente possui um FWHM grande em amostras naturais, o detector de HPGe não consegue resolver esses dois picos, e os registra como sendo um só pico, atribuído ao Potássio.

Como em todas as amostras fazem-se presentes tanto o  $^{228}\text{Ac}$  como o  $^{40}\text{K}$ , é conveniente verificar a contribuição do  $^{228}\text{Ac}$  na atividade do  $^{40}\text{K}$  e, se necessário, efetuar as devidas correções.

Segundo Lavi et al. (2004), o erro no cálculo da atividade do  $^{40}\text{K}$  devido à soma de sua linha com a linha do  $^{228}\text{Ac}$ , depende das concentrações de  $^{40}\text{K}$  e de  $^{232}\text{Th}$ , já que o  $^{228}\text{Ac}$  é filho desse último, e é dado pela Equação 33.

$$Erro_{^{40}\text{K}} = 9,3 \frac{Th}{K} \quad (33)$$

onde Th e K são respectivamente as atividades de  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  na amostra em questão, e o erro é dado em porcentagem. A atividade do  $^{232}\text{Th}$  fica representada pelo valor estimado para a atividade do  $^{228}\text{Ra}$ . Como os valores dessas atividades já foram calculados, pode-se a partir da Equação 33, obter os valores dos erros na atividade do  $^{40}\text{K}$ , apresentando-os na Tabela 24.

**Tabela 24** – Erro percentual no cálculo da atividade do  $^{40}\text{K}$  devido à soma com o pico do  $^{228}\text{Ac}$ .

<b>Atividades</b>				
	$^{228}\text{Ra}$ (Bq/kg)	$^{40}\text{K}$ (Bq/kg)	Ra/K	Erro (%)
<b>BNA</b>	0,568	178,3	0,003	3,0
<b>BMA</b>	0,593	146,0	0,004	4,0
<b>BNB</b>	0,440	187,3	0,002	2,2
<b>BMB</b>	0,328	140,0	0,002	2,2
<b>BNC</b>	0,287	180,0	0,002	1,5
<b>BPC</b>	0,298	109,2	0,003	2,5
<b>BPD</b>	0,278	133,3	0,002	1,9
<b>BNE</b>	0,274	190,5	0,001	1,3
<b>BME</b>	0,283	122,8	0,002	2,1
<b>BNF</b>	0,258	181,5	0,001	1,3

**Fonte:** o próprio autor

Observa-se pela Tabela 24, que os erros na atividade do  $^{40}\text{K}$  são pequenos, sendo estes menores que 4,0 %, podendo assim ser desprezados, pois tais correções são da mesma ordem de grandeza do próprio desvio na atividade. Isto se deve ao fato de que a atividade do  $^{232}\text{Th}$  é muito menor que a do  $^{40}\text{K}$  nessas amostras.

Assim, não se torna necessário efetuar a correção para a atividade do  $^{40}\text{K}$ , uma vez que, como vimos, o erro cometido no cálculo da atividade devido à soma dos picos é desprezível.

#### 5.4.2.2 Atividades para o $^{40}\text{K}$

As atividades para o  $^{40}\text{K}$  determinadas nas amostras de bananas estão apresentadas na tabela a seguir em Bq/kg, bem como os respectivos desvios com 95%.

**Tabela 25** – Atividade (A) para o  $^{40}\text{K}$  em Bq/kg, desvios com 95% de confiança segundo a distribuição de *Student* nas amostras de banana.

	A	Desvio
<b>BNA</b>	178,3	6,3
<b>BMA</b>	146,0	5,5
<b>BNB</b>	187,3	6,0
<b>BMB</b>	140,0	6,5
<b>BNC</b>	180,0	8,0
<b>BPC</b>	109,2	2,5
<b>BPD</b>	133,3	4,8
<b>BNE</b>	190,5	7,5
<b>BME</b>	122,8	5,0
<b>BNF</b>	181,5	4,5

Fonte: o próprio autor

A atividade do  $^{40}\text{K}$  esteve sempre da ordem de centenas de Becquerel por quilograma, apresentando seu maior valor nas amostras BNE,  $190,5 \pm 7,5$  Bq/kg, e seu menor valor na BME,  $122,8 \pm 5,0$  Bq/kg. O fato da atividade do  $^{40}\text{K}$  ser bem mais elevada que as dos demais radionuclídeos, já era esperado, pois a concentração de Potássio em amostras orgânicas é muito maior que a do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$ , uma vez que esse elemento é um macronutriente essencial para as plantas e seres vivos em geral. Especialmente para o caso das bananas, soma-se a isso o fato dela ser um alimento rico em Potássio.

Diferentemente do que aconteceu para os radionuclídeos das séries naturais, quando se comparou a atividade do  $^{40}\text{K}$  nas amostras de banana de um mesmo produtor, não houve igualdade para nenhum dos casos. Isso pode mostrar que, mesmo cultivadas sobre as mesmas condições, as três qualidades de banana (nanica, maçã e prata) contém diferentes quantidades de Potássio. Tal situação pode significar que a absorção e o acúmulo de Potássio se dão de maneira distinta para os diferentes tipos de banana.

Para compararmos os valores de atividades para um mesmo tipo de banana, apresenta-se a Tabela 26, obtida a partir do rearranjo da Tabela 25.

**Tabela 26** - Atividade (A) em Bq/kg, desvios com 95% de confiança para o  $^{40}\text{K}$  medidos nas amostras de banana, agrupadas por tipo de banana.

	<b>A</b>	<b>Desvio</b>
<b>BNA</b>	178,3	6,3
<b>BNB</b>	187,3	6,0
<b>BNC</b>	180,0	8,0
<b>BNE</b>	190,5	7,5
<b>BNF</b>	181,5	4,5
<b>Média</b>	183,5 ± 5,2	
<b>BMA</b>	146,0	5,5
<b>BMB</b>	140,0	6,5
<b>BME</b>	122,8	5,0
<b>Média</b>	136,3 ± 12,0	
<b>BPC</b>	109,2	2,5
<b>BPD</b>	133,3	4,8
<b>Média</b>	121,3 ± 17,0	

**Fonte:** o próprio autor

A Tabela 26 aponta, muito claramente, que as concentrações de  $^{40}\text{K}$  são, considerando a estatística aplicada, iguais para todas as cinco amostras de bananas nanica estudadas. Como cada uma dessas amostras é oriunda de um produtor diferente, sendo cultivadas sob condições diferentes, o fato de todas essas amostras possuírem um valor equivalente para a atividade do  $^{40}\text{K}$ , pode querer nos dizer que os fatores envolvidos na produção dessas frutas, como o tipo do solo, adubação, origem das mudas, água utilizada para irrigação, entre outros fatores que variam de um produtor para outro, parecem não influenciar na concentração de Potássio neste tipo de banana. Essa questão poderá ser melhor entendida pelas análises das amostras de solo coletadas de uma das propriedades onde foram cultivadas as bananas estudadas no presente trabalho.

No que diz respeito à atividade do  $^{40}\text{K}$  nas mostras de banana, percebe-se que tais valores são concordantes para as amostras BMB e BMA, porém, diferem para a outra amostra de banana maçã analisada, a BME. Já nas amostras de banana prata, os valores são diferentes entre si.

A Tabela 26 também aponta claramente que as amostras de banana nanica apresentam uma maior concentração de Potássio do que as demais bananas. Tal resultado parece estar em concordância com os resultados apresentados por Zagatto (2008). Por outro lado, os resultados deste trabalho parecem indicar que as pratas possuem, em média, uma menor concentração de Potássio do que as bananas maçã.

#### 5.4.3 Dose Efetiva Comprometida

Com base nas atividades determinadas para os radionuclídeos quantificados nas amostras de banana e nos valores dos coeficientes de dose efetiva (vide Tabela 12) pôde-se determinar a dose efetiva comprometida ( $D_{EC}$ ) devido ao consumo de banana. Os dados estão apresentados na Tabela 27, juntamente com os referidos valores de referências para as doses, vide Tabela 13.

Para calcular a dose efetiva comprometida, considerou-se a média das atividades de cada radionuclídeo para todas as variedades de banana estudadas, que é respectivamente 0,19 Bq/kg e 0,35 Bq/kg aproximadamente para o  $^{226}\text{Ra}$  e para o  $^{228}\text{Ra}$ ; e a taxa de consumo per capita de banana para o estado do Paraná para todos os tipos de bananas; sendo este último dado reportado pelo IBGE como 9,1 kg/ano (IBGE, 2009).

**Tabela 27** - Doses efetivas comprometidas ( $D_{EC}$ ) por ingestão ( $\mu\text{Sv/ano}$ ) por faixa etária, referente ao consumo de banana no Paraná.

Dose efetiva comprometida ( $\mu\text{Sv/ano}$ )						
Idade (anos)	Valores referentes ao consumo de banana			Valores de referência segundo UNSCEAR		
	Ra-226	Ra-228	Soma	Ra-226	Ra-228	Soma
1 a 2	1,8	19	20	7,5	31	38,5
7 a 12	1,5	13	14	12	40	52
Mais que 17	0,51	2,3	2,8	6,3	11	17,3
Média <sup>a</sup>	0,86	6,2	7,1	8,1	21	29

<sup>a</sup> Valores ponderados em função da idade: bebês(1-2 a) 0,05, crianças (7-12 a) 0,3 e adultos (> 17 a) 0,65.

**Fonte:** UNSCEAR (2000); o próprio autor

Considerando os valores médios ponderados das doses efetivas, por radionuclídeo, verifica-se que o  $^{228}\text{Ra}$  apresentou dose efetiva comprometida média de 6,2  $\mu\text{Sv/ano}$ , valor que se encontra uma ordem de grandeza abaixo dos valores de referência da UNSCEAR, 21  $\mu\text{Sv/ano}$ .

Para o  $^{226}\text{Ra}$ , a dose efetiva média ponderada foi de 0,86  $\mu\text{Sv/ano}$ , valor que é aproximadamente 10 vezes menor que o de referência, qual seja, 8,1  $\mu\text{Sv/ano}$ .

As diferenças entre os obtidos para as doses e os valores referenciados é esperada, já que os resultados do presente trabalho referem-se apenas a dose devido ao consumo de banana, que corresponde apenas a uma fração da dieta alimentar diária. Já os dados reportados pela UNSCEAR levam em conta a taxa de concentração e consumo de água e alimentos, ou seja, são dados mais abrangentes e referem-se a um percentual muito maior em relação à dieta diária.

Por outro lado, vale ressaltar que os dados de consumo *per capita* de banana no Brasil segundo a FAO (2011), 31 kg/ano, é bem maior que o valor publicado pelo IBGE, 9,1 kg/ano para o estado do Paraná; sendo este último o valor utilizado para se calcular as doses, já que se tratam de dados mais completos e acurados. Usando-se o valor da FAO, que é cerca de três vezes maior que o valor fornecido pelo IBGE, obter-se-iam resultados mais elevados para a dose efetiva comprometida devido ao consumo de banana.

A  $D_{EC}$  para o  $^{40}\text{K}$  não foram calculadas, já que a sua dose independe da quantidade de potássio ingerida, por este elemento estar sob controle homeostático no organismo. Com abundância natural de 0,000117 % e atividade específica de  $2,6 \times 10^8$  Bq/kg, as doses equivalentes anuais para tecidos a partir do  $^{40}\text{K}$  são 165 e 185  $\mu\text{Sv/ano}$  para adultos e crianças, respectivamente. Sua dose efetiva total é de 170  $\mu\text{Sv}$  (UNSCEAR, 2000; <sup>b</sup>SCHEIBEL, 2006).

#### 5.4.4 Cálculo Das Concentrações

Após obter os valores para as atividades das subséries do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$ , além da atividade do  $^{40}\text{K}$ , em Bq/kg, pode-se então, conforme descrito no item 4.4.1.3, estimar as concentrações de Urânio, Tório e Potássio a partir do uso da Tabela 7.

Apresenta-se a seguir uma tabela com valores das concentrações de Urânio, Tório e Potássio nas amostras de bananas.

**Tabela 28 –** Concentrações de Urânio, Tório e Potássio nas amostras de banana.

Concentrações								
	U (ppm)	Desvio	Th (ppm)	Desvio	K (%)	Desvio	K (ppm)	Desvio
<b>BNA</b>	0,0200	0,0020	0,1398	0,0105	0,569	0,020	5695	200
<b>BMA</b>	0,0261	0,0043	0,1459	0,0135	0,466	0,018	4665	176
<b>BNB</b>	0,0158	0,0016	0,1084	0,0080	0,598	0,019	5982	192
<b>BMB</b>	0,0179	0,0016	0,0808	0,0053	0,447	0,021	4473	208
<b>BNC</b>	0,0135	0,0012	0,0708	0,0044	0,575	0,026	5751	256
<b>BPC</b>	0,0106	0,0009	0,0733	0,0068	0,3488	0,0079	3488	79
<b>BPD</b>	0,0111	0,0012	0,0685	0,0045	0,426	0,015	4257	152
<b>BNE</b>	0,0177	0,0011	0,0675	0,0040	0,609	0,024	6086	240
<b>BME</b>	0,0152	0,0017	0,0698	0,0047	0,392	0,016	3922	160
<b>BNF</b>	0,0149	0,0013	0,0636	0,0047	0,580	0,014	5799	144
<b>Média</b>	0,0163 ± 0,0045		0,0888 ± 0,0312		0,5010 ± 0,0956		5012 ± 956	

**Fonte:** o próprio autor

Como os valores para as atividades da série do Tório são maiores que os valores para a série do Urânio, como foi discutido a partir da Tabela 22, a diferença entre a concentração de Th e U ainda se acentua, já que 1 Bq/kg de  $^{232}\text{Th}$  corresponde a 0,25 ppm de Tório, enquanto 1 Bq/kg de  $^{238}\text{U}$  corresponde a apenas 0,081 ppm de Urânio. Esses valores são obtidos a partir da Tabela 7.

Longui (2011) e Brasil (2011) traz em seu trabalho uma tabela de valores nutricionais da banana, compilada pela USDA – Nutrient Database for Standard Reference – (1999), que indica que na composição dessa fruta acha-se 396 mg de K para cada 100 g da poupa, o que corresponde a uma concentração de

aproximadamente 0,4%, ou 4000 ppm. Esse valor, que também é facilmente encontrado na literatura, está muito próximo dos resultados que aqui se apresentam para a concentração de Potássio, tendo em vista que a média das concentrações de K nas amostras analisadas é de aproximadamente 0,5%. (A tabela de valores nutricionais encontra-se completamente transcrita no Anexo III).

As concentrações obtidas para o Potássio poderão ser comparadas com os resultados obtidos pela fluorescência de raios X que, pela análise quantitativa, fornece a concentração dos elementos identificados.

#### 5.4.5 Análises Das Amostras Dos Solos

Conforme descrito no item 4.3.4, as amostras de solo, coletadas de cada uma das propriedades rurais, foram medidas por espectrometria gama sob as mesmas condições utilizadas para as amostra de bananas, porém com um tempo de aquisição de 2 dias.

Tendo como intuito realizar apenas uma análise qualitativa nessas amostras, não foi realizada uma calibração para o sistema referente a este tipo de amostra. Por conseguinte, não se pode determinar a atividade nessas amostras. Contudo, pela análise dos espectros das amostras em questão, pode-se também, além de determinar a presença de uma dada linha gama, inferir a intensidade dessa linha.

São apresentados a seguir, os valores das intensidades para os radionuclídeos de interesse, sendo esses representados pela taxa de contagem referente ao fotopico, dada em contagens por segundo (cps). Os resultados foram divididos em duas tabelas, uma para os filhos da série do Urânio e para o  $^{40}\text{K}$ , e outra para os filhos da série do Tório.

**Tabela 29** – Intensidades em contagens por segundo (cps) para o  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  e o  $^{40}\text{K}$ , medidas nas amostras de solos.

Solos	Bi-214		Pb-214		K-40	
	Intensidade	Desvio	Intensidade	Desvio	Intensidade	Desvio
A	0,06869	0,00052	0,08465	0,00065	0,03988	0,00035
B	0,03465	0,00010	0,07999	0,00064	0,03359	0,00033
C	0,05775	0,00062	0,07214	0,00077	0,04420	0,00043
D	0,05848	0,00085	0,07114	0,00107	0,02376	0,00050
E	0,06186	0,00071	0,07642	0,00090	0,03480	0,00046
F	0,03872	0,00056	0,04965	0,00070	0,06146	0,00048
<b>Média</b>	0,05336 ± 0,01354		0,07233 ± 0,01219		0,03962 ± 0,01272	

**Fonte:** o próprio autor

O solo referente ao produtor F contém os menores valores para as intensidades dos filhos da série do Urânio. Enquanto a média das intensidades nas outras cinco amostras de solo foi 0,05629 cps e 0,07687 cps, respectivamente para o  $^{214}\text{Bi}$  e o  $^{214}\text{Pb}$ , o solo F apresentou 0,03872 cps e 0,04965 cps, respectivamente, para os mesmos radionuclídeos já citados. Porém, para o  $^{40}\text{K}$ , o quadro se inverte. A intensidade inferida para a linha desse radionuclídeo no solo F é quase o dobro da média das intensidades para o  $^{40}\text{K}$  nas outras amostras de solo, 0,03525 cps. Consequentemente, pode-se concluir que a concentração de Potássio nesta amostra de solo é significativamente maior que nas demais. Todavia, deve-se notar que a amostra de banana nanica do produtor F não apresentou atividade para o  $^{40}\text{K}$  maior que as demais bananas nanicas analisadas, vide Tabela 25. Na verdade, a atividade é equivalente às outras amostras de banana nanica.

O mesmo padrão se repete quando as amostras de banana prata são comparadas. A atividade do  $^{40}\text{K}$  é maior na amostra de banana prata do produtor D do que na amostra de banana prata do produtor C. Contudo, a última tabela mostra que a intensidade para a linha gama do radionuclídeo em questão no

solo do produtor C é quase o dobro da intensidade encontrada no solo do produtor D.

Com isso, pode-se concluir que uma maior concentração de Potássio no solo onde se encontra a bananeira não implicará, necessariamente, em uma maior concentração de Potássio na banana. Isso porque a absorção não se dá de forma linear ou também porque pode haver algum tipo de saturação ou limite para esse elemento, fazendo com que a planta absorva sempre a mesma quantidade, independente da quantidade disponível no solo. Os resultados para as bananas nanicas parecem concordar com essa afirmação, já que as cinco amostras desse tipo de banana estudadas apresentaram o mesmo valor para a atividade do  $^{40}\text{K}$ , segundo mostrou a Tabela 26.

Entretanto, no caso dos filhos da série do Urânio, as maiores intensidades são achadas na amostra de solo do produtor A, que são justamente de onde provém as amostras de bananas que apresentaram as maiores atividades para o  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{214}\text{Pb}$ , vide Tabela 19.

Apresenta-se a seguir os resultados das intensidades para os radionuclídeos da série do Tório, dadas em contagens por segundo (cps).

**Tabela 30** – Intensidades em contagens por segundo (cps) para o  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  e o  $^{212}\text{Ac}$ , medidas nas amostras de solos.

Solos	Tl-208		Pb-212		Ac-228	
	Intensidade	Desvio	Intensidade	Desvio	Intensidade	Desvio
A	0,05860	0,00049	0,14208	0,00066	0,04192	0,00045
B	0,06348	0,00051	0,15917	0,00068	0,04447	0,00046
C	0,06480	0,00088	0,15905	0,00083	0,04562	0,00060
D	0,05845	0,00085	0,14549	0,00111	0,04149	0,00083
E	0,06226	0,00071	0,15288	0,00093	0,04382	0,00073
F	0,04759	0,00056	0,11351	0,00072	0,03474	0,00054
<b>Média</b>	0,05920 $\pm$ 0,00624		0,14536 $\pm$ 0,01709		0,04201 $\pm$ 0,00389	

**Fonte:** o próprio autor

As amostras de bananas provenientes do produtor A também apresentaram as maiores atividades para os núclídeos da série do Tório. Contudo, as intensidades para as linhas desses radionúclídeos nas amostras do solo A não se mostraram maiores do que nos demais solos.

A Tabela 30 mostrou que os resultados das intensidades nas amostras de solo para a série do  $^{232}\text{Th}$  não são muito heterogêneos. Pode-se, porém, destacar que a amostra do solo F, novamente apresentou valores significativamente menores do que as demais amostras. Como esse também foi o padrão para a série do  $^{238}\text{U}$ , pode-se concluir que o solo da propriedade do produtor F tem menores concentrações para os elementos das duas séries naturais de decaimento radioativo.

#### 5.4.6 Níveis De Césio Nas Amostras De Banana

Analisando os espectros obtidos pela medição da amostra de banana pela técnica de espectrometria de raios gama, determinou-se a mínima atividade detectável (MDA) para referente ao  $^{137}\text{Cs}$ . Nenhuma das amostras de bananas estudadas a contagem referente o pico do  $^{137}\text{Cs}$  superou os limites mínimos para que o referido radionuclídeo fosse quantificado. Assim apresenta-se na Tabela 31 os valores dos MDA para o radionuclídeo em questão nas amostras de banana, calculado conforme descrito no item 4.4.1.2.

**Tabela 31** – Atividade mínima detectável (MDA) referente ao Césio-137 em Bq/kg, e seus respectivos desvios com 95% de confiança nas amostras de banana

	MDA	Desvio
<b>BNA</b>	0.0280	0,0033
<b>BMA</b>	0,0317	0,0036
<b>BNB</b>	0,0361	0,0056
<b>BMB</b>	0,0369	0,0039
<b>BNC</b>	0,0338	0,0046
<b>BPC</b>	0,0358	0,0023
<b>BPD</b>	0,0371	0,0039
<b>BNE</b>	0,0469	0,0074
<b>BME</b>	0,0342	0,0033
<b>BNF</b>	0,0334	0,0035

**Fonte:** o próprio autor

Todos os valores para os MDA referente  $^{137}\text{Cs}$  nas amostras de banana foram menores que 0,05 Bq/kg. Embora não existe limites definidos o para nível deste radionuclídeo em amostras de banana, vê-se que os valores aqui encontrados são similares com os resultados apresentados por Scheibel (2006<sup>b</sup>),

que, muito embora não tenha trabalho com bananas especificamente, compilou e reportou níveis de  $^{137}\text{Cs}$  em uma série de amostras de farinhas e cereais. Além disso, os limites calculados para este radionuclídeo nas amostras do presente trabalho é muito menor do que limite aceitável para atividade do mesmo em amostras de alimentos, definido pela CNEN como sendo 600 Bq/kg, (referente a soma atividade de  $^{134}\text{Cs}$  e  $^{137}\text{Cs}$ ), embora tal referência não trate especificamente de amostras de bananas. (CNEN-NE-3.01).

## 5.5 RESULTADOS PARA A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Pela aplicação da técnica de fluorescência de raios X, tinha-se como objetivo identificar a presença de metais nas amostras de bananas, além de quantificá-los. Primeiramente será discutida a presença de tais elementos nas amostras analisadas.

### 5.5.1 Análises qualitativas das amostras de banana

Para a análise por fluorescência de raios X, conforme já descrito no item 4.3.3.2, foram feitas 10 pastilhas para os tipos de amostras de banana provenientes de cada produtor. Dessa maneira, para visualizar a presença dos elementos medidos nas amostras de banana, apresenta-se na Tabela 32 com a frequência de cada metal identificado, ou seja, indicando em quantas das 10 pastilhas analisadas para cada amostra, o elemento foi medido. Os elementos encontrados nas amostras foram: Potássio (K), Fósforo (P), Enxofre (S), Silício (Si), Cálcio (Ca) e Ferro (Fe).

**Tabela 32** - Frequência da presença dos metais identificados nas amostras de banana analisadas.

<i>Frequência dos elementos nas 10 pastilhas de cada amostra</i>						
	<b>K</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>
<b>BNA</b>	10	10	10	5	0	7
<b>BMA</b>	10	10	10	9	5	3
<b>BNB</b>	10	10	10	7	0	9
<b>BMB</b>	10	10	10	10	0	3
<b>BNC</b>	10	10	10	4	0	6
<b>BPC</b>	10	10	10	10	0	4
<b>BPD</b>	10	10	10	10	8	3
<b>BME</b>	10	10	10	10	0	3
<b>BNF</b>	10	10	10	7	6	4
<b>Média</b>	10	10	10	8	2	5

**Fonte:** o próprio autor

Como era esperado, o Potássio e o Fósforo são encontrados em todas as amostras de banana, pois fazem parte da composição da fruta, conforme pode ser verificado em qualquer tabela de valores nutricionais como, por exemplo, a apresentada em Brasil (2011).

Segundo mostrado em Brasil (2011) e Longui (201), o Cálcio e o Ferro também fazem parte da composição da banana, porém o Cálcio foi identificado em apenas três amostras de banana, BMA, BPD e BNF. O Ferro foi encontrado em todas as amostras, embora não tenha sido medido em todas as 10 pastilhas de cada amostra. Isso, possivelmente devido à baixa concentração desses elementos nas amostras, e pela possível ineficiência do sistema em detectar tais elementos em concentrações baixas, principalmente o Cálcio, que ainda possui um menor número atômico.

Embora não apareça como integrante da composição da banana, o Silício é muito bem identificado nas amostras aqui analisadas, e deve ser encontrado em quantidades mínimas em alimentos como as frutas. O Si é um “elemento-traço” essencial, cuja ação fisiológica é fundamental e deve ser encontrado naturalmente nos alimentos na forma de Dióxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ). Esse mineral se revelou necessário para a formação dos ossos, cartilagem e tecido conjuntivo e também tem sido associado à produção de colágeno. A concentração de silício diminui com a idade nos diferentes tecidos, em particular na pele e vasos arteriais. Com isso, uma alimentação rica em Silício tem sido buscada por homens e mulheres que desejam minimizar os efeitos da ação do tempo na aparência da pele. (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2008)

Segundo reportado pela EMBRAPA (2008), o Enxofre, que foi identificado em todas as bananas, é um macronutriente essencial ao crescimento e desenvolvimento dos organismos vivos, devido à sua participação na síntese de proteínas, sendo que seu ciclo apresenta etapas e processos que ocorrem no solo, na água e na atmosfera (BISSANI & TEDESCO, 1988; GOMES et al., 2000).

Em geral, as plantas necessitam de quantidade pequena desse mineral, porém sua disponibilidade para elas é baixa. As fontes minerais de S para as plantas podem ser os sulfetos, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), blenda ( $\text{ZnS}$ ) e os calcopiritas ( $\text{CuFeS}_2$ ); e os sulfatos, tais como ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Tendo em vista que tais fontes não estão grandemente disponíveis, hoje se produz fertilizantes enriquecidos com Enxofre, como por exemplo a uréia, sulfato de amônio entre outros (EMBRAPA, 2008).

Sabe-se que também que o Enxofre pode ter como fonte nessas situações a poluição, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis, e o uso de agrotóxicos, como por exemplo, os organofosforados. No cultivo de bananeiras, entretanto, geralmente usa-se muito agrotóxico, sendo isso quase exclusivamente feito para o controle de uma praga conhecida como broca. Da lista de 22 agrotóxicos cadastrados pela Embrapa em seu site para o controle desta praga, 7 deles apresentam o Enxofre em sua composição.

### 5.5.2 Análises Quantitativas Das Amostras De Banana

Conforme descrito no item 4.2, o espectrômetro de raios X utilizado no presente trabalho, EDX-720, fornece como resultado final a concentração para cada elemento identificado. Porém, como inicialmente não se dispunha de uma amostra certificada para verificarmos a calibração interna do sistema, decidiu-se comparar os resultados da concentração de Potássio resultantes das medidas realizadas com o espectrômetro de raios X, com a concentração de Potássio obtida pela medida do isótopo  $^{40}\text{K}$  por espectrometria gama, apresentado na Tabela 25. A tabela a seguir apresenta a comparação desses valores. Os valores das concentrações calculadas pela atividade do  $^{40}\text{K}$  tem, em média, um desvio de cerca de 5%, enquanto que as concentrações fornecidas pelo *software* de quantificação do EDX-720, apresentam desvio com cerca de 0,2%.

**Tabela 33** – Comparação da concentração de Potássio nas amostras de banana em ppm, calculada a partir do resultado da atividade do  $^{40}\text{K}$  e obtida pelo *software* que gerencia o espectrômetro de raios X.

	Concentrações em ppm	
	Calculada pela atividade do K-40, vide tabela 24.	Fornecida pelo <i>software</i> como resultado da medida no EDX-720
<b>BNA</b>	5695	11254
<b>BMA</b>	4665	9911
<b>BNB</b>	5982	12991
<b>BMB</b>	4473	8924
<b>BNC</b>	5751	12207
<b>BPC</b>	3488	9775
<b>BPD</b>	4257	9377
<b>BNE</b>	6086	9408
<b>BNF</b>	5799	13016

Fonte: o próprio autor

Pelos resultados apresentados na Tabela 33, observa-se que os valores estão visivelmente discrepantes. As concentrações apresentadas pelo sistema do EDX-720 são bem maiores que os valores obtidos pela atividade do  $^{40}\text{K}$ . Tal discrepância, vai desde 55%, como é o caso da amostra BNE, até 180% como acontece com a amostra BPC.

Conforme já discutido, os resultados das concentrações de K obtidos a partir da atividade do  $^{40}\text{K}$  são confiáveis e estão próximos dos dados encontrados na literatura. Consequentemente, fica evidente que os resultados quantitativos fornecidos automaticamente pelo espectrômetro de raios X para as presentes amostras não são confiáveis. Com isso, para a apresentação dos resultados quantitativos, o mais coerente é, antes de tudo, realizar uma calibração externa para este sistema.

#### 5.5.2.1 Verificação da metodologia

Conforme descrito no item 4.4.2.3, foram preparadas quatro amostras de verificação da fluorescência para as amostras de banana e de solo. Após medir cada uma destas oito, construiu-se as curvas de sensibilidade para cada elemento utilizando-se apenas três de cada tipo de amostras (banana e solo) separando uma amostra de cada tipo para verificar-se a precisão das curvas. O procedimento para a verificação da metodologia está descrito no item 4.4.2.3.

Como não se conhecia a concentração dos elementos presentes nem na matriz de banana e nem na matriz de solo, inicialmente fez-se a suposição de que a concentração dos elementos em tais amostras era zero. Assim, obteve-se uma curva de sensibilidade preliminar. A curva de calibração preliminar foi então usada para se inferir a concentração dos elementos nas matrizes, que são as amostras usadas para a confecção da amostra de verificação. Na sequência, usando os valores das concentrações nas matrizes, recalculou-se os valores das

concentrações nas amostras de verificação, e por fim refeito-se as curvas de sensibilidade.

Com o ajuste linear dos pontos da curva de sensibilidade por elemento pode-se determinar a concentração do mesmo com o valor da intensidade medida do pico referente ao  $K\alpha$ , conforme descrito no item 4.4.2.3.

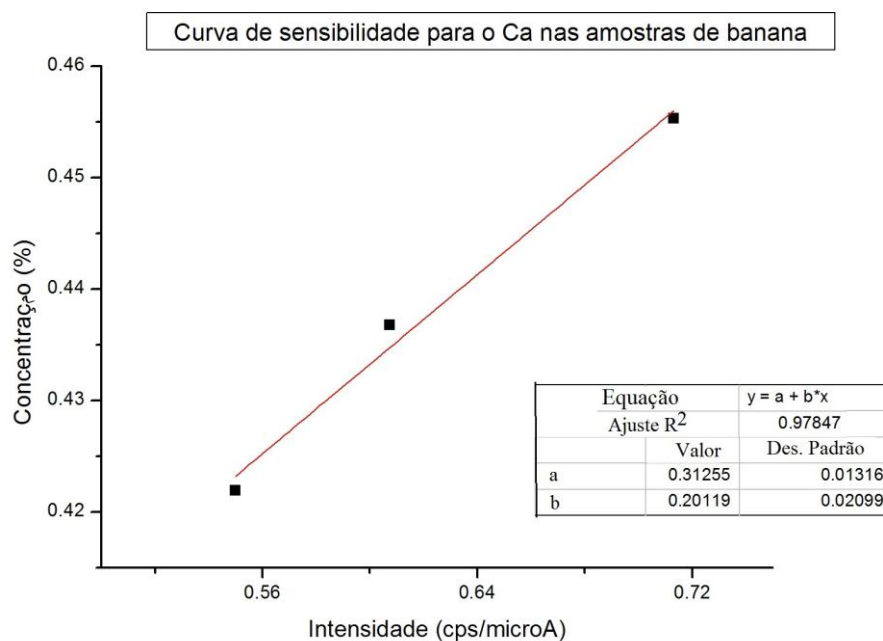
No caso do Potássio nas amostras de banana, como já se conhecia sua concentração, vide Tabela 28, não fez-se necessário construir a curva de sensibilidade. Neste caso, após medir três das quatro amostras de verificação para as bananas, usou-se a Equação 31, e, como já se possui as concentrações e as intensidades, pôde-se determinar o produto da sensibilidade (S) pelo coeficiente de absorção (A) para este elemento.

#### *5.5.2.1.1 Verificação da metodologia para as amostras de banana*

Apresenta-se a seguir as curvas de sensibilidade construídas pela medição das amostras de banana homogêneas com solo certificado.

banana

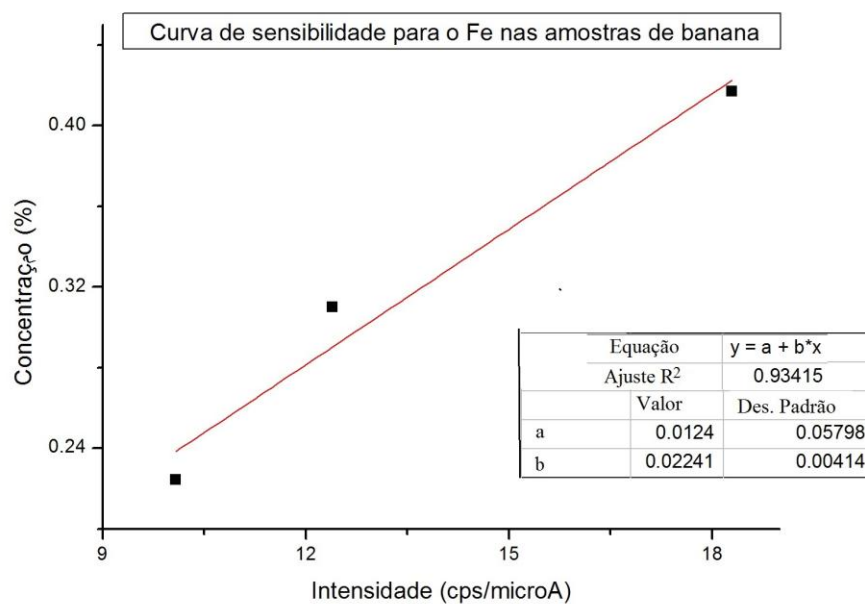
Figura 21 – Curva de sensibilidade para o Ca para as amostras de



Fonte: o próprio autor

banana

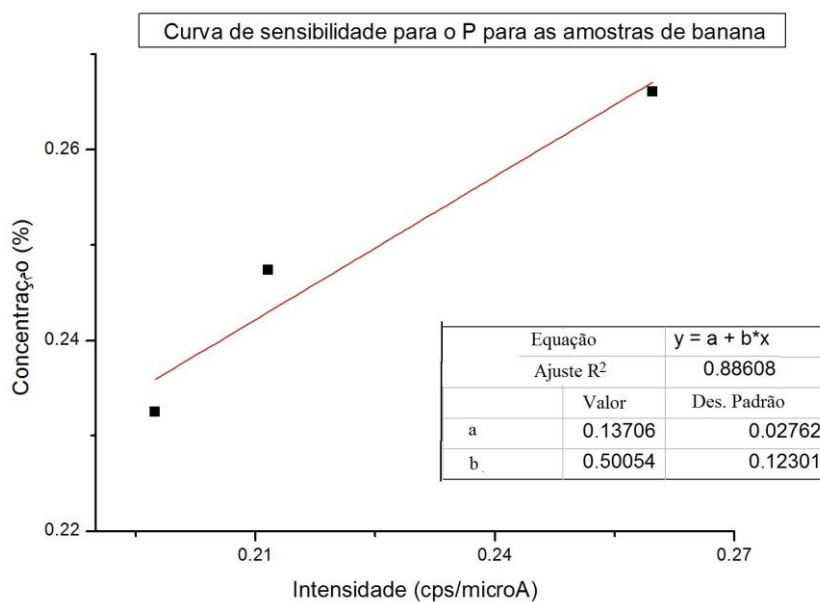
Figura 22 – Curva de sensibilidade para o Fe para as amostras de



Fonte: o próprio autor

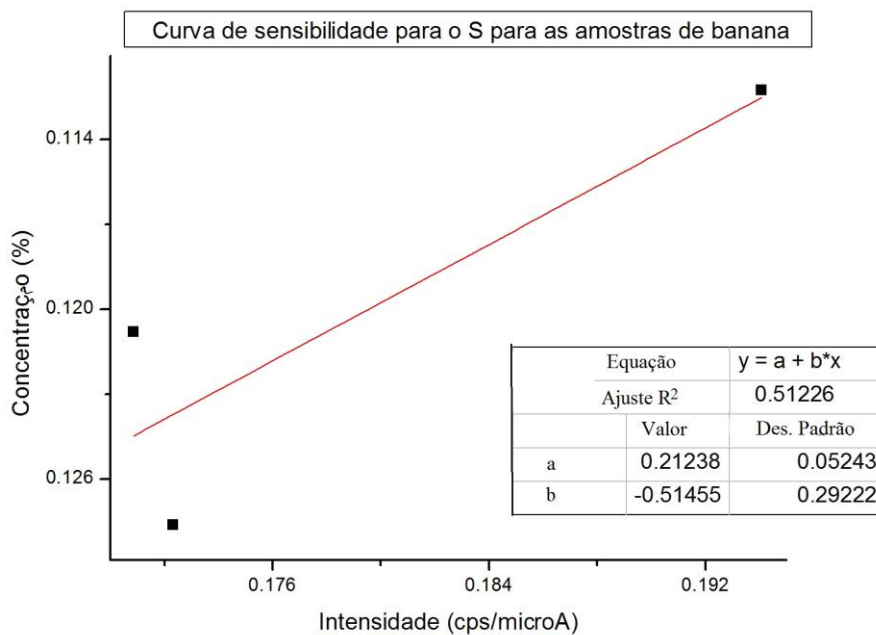
banana

Figura 23 – Curva de sensibilidade para o P para as amostras de

**Fonte:** o próprio autor

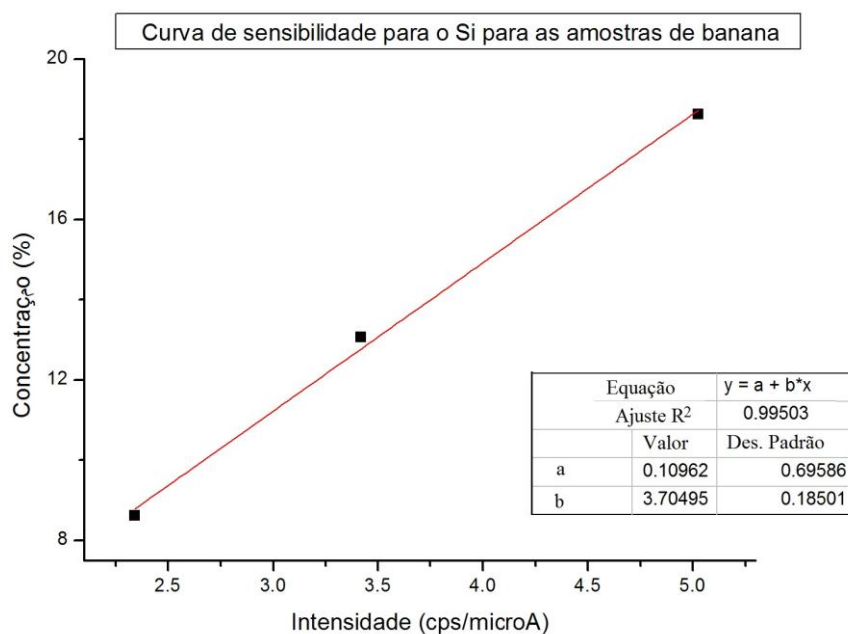
banana

Figura 24 – Curva de sensibilidade para o S para as amostras de

**Fonte:** o próprio autor

banana

Figura 25 – Curva de sensibilidade para o Si para as amostras de



**Fonte:** o próprio autor

Com os dados das curvas de sensibilidade determinou-se as concentrações dos respectivos elementos na amostra separada para a verificação da metodologia. A tabela a seguir mostra a comparação dos valores obtidos pelas respectivas curvas e os valores previstos para esta amostra, calculado a partir dos valores de referências do solo certificado.

**Tabela 34** – Verificação da metodologia para as curvas de sensibilidades construídas a partir das amostras de verificação de banana

Verificação da metodologia						
	Valor previsto (%)	desvio	Desvio %	Valor medido (%)	desvio	desvio %
<b>K<sup>a</sup></b>	0,70	0,12	17	0,76	0,15	20
<b>Si</b>	9,15	0,83	9,1	9,9	1,3	14
<b>Fe</b>	0,195	0,031	16	0,208	0,035	17
<b>Ca</b>	0,133	0,032	24	0,149	0,048	32
<b>P</b>	0,087	0,047	54	<u>0,083<sup>b</sup></u>	<u>0,103</u>	<u>125</u>
<b>S</b>	0,025	0,004	18	0,127	0,072	57

<sup>a</sup>A concentração não foi determinada pela curva e sim pela equação dos parâmetros fundamentais

<sup>b</sup>Valores sem significado estatístico

**Fonte:** o próprio autor

Os desvios apresentados são os desvios propagados pelos erros nos parâmetros A e B da reta e do desvio padrão da média da intensidade, tendo em vista que a medida de cada amostra foi repetida seis vezes. A Tabela 34 mostra que os resultados obtidos tem uma boa precisão e os valores centrais dos resultados estão sempre próximos do esperado, e facilmente pode-se perceber que ao se comparar os valores medidos com os previstos para um mesmo elemento, tais valores são sempre equivalentes estatisticamente.

O valor para a concentração de Fósforo tem um desvio maior que o próprio valor médio, o que faz deste valor inócuo, não devendo ser considerado, mesmo o valor central estando tão próximo do esperado. O Enxofre apresentou um desvio percentual elevado, atingindo 57%. A flutuação inerente a esses dois resultados pode ser explicado pela ineficiência do sistema de fluorescência em medir elementos químicos com baixo número atômico. Em geral os melhores resultados em fluorescência são encontrados para elementos que possuam um número atômico maior que 16. Isso poderia explicar os resultados com estatística ruim para o P e o S, que possuem um número atômico igual a 15 e 16 respectivamente. (SKOOG, 2009; NASCIMENTO FILHO, 1999)

Soma-se a isto a grande dificuldade encontrada em homogeneizar amostras sólidas de matrizes diferentes, como foi o caso para a preparação das amostras de verificação da metodologia para as bananas. Além de possuir uma consistência, densidade e granulometria diferentes das amostras de solos certificado que foram adicionados a elas, o fato do pó de banana desidratada ser altamente higroscópico e possuir um grande poder de aglutinação, dificultam ainda mais o resultado da homogeneização, o que acaba prejudicando a acurácia da metodologia empregada.

Por fim, como pode ser visto na Tabela 34, as concentrações de P e S nas amostras são pequenas se comparadas com as demais, e estão mais perto do limite mínimo do sistema.

Considerando a estatística dos dados mostrados na Tabela 34, apresentaremos os resultados quantitativos para o K, Ca, Fe e Si. Primeiramente apresenta-se os resultados para o Potássio e sua comparação com os resultados de concentração obtidos pela atividade do  $^{40}\text{K}$ , já apresentados na Tabela 28.

Os resultados apresentados na Tabela 35 mostram a coerência entre as duas técnicas empregadas no presente trabalho.

**Tabela 35** – Concentrações de Potássio (em ppm) nas amostras de bananas obtidas pela fluorescência de raios X, e comparação com concentração com as concentrações estimadas a partir dos resultados obtidos pela espectrometria gama.

Valor pela linha 40K				Valor pela fluorescência		
Amostra	Conc.	Desvio	desvio %	Conc.	Desvio	desvio %
<b>BNA</b>	5695	201	4	8853	1694	19
<b>BMA</b>	4665	176	4	7781	1468	19
<b>BNB</b>	5982	192	3	10564	1991	19
<b>BMB</b>	4473	208	5	7111	1340	19
<b>BNC</b>	5751	256	4	9669	1833	19
<b>BPC</b>	3488	80	2	7600	1431	19
<b>BPD</b>	4257	153	4	7469	1410	19
<b>BME</b>	3922	160	4	7493	1413	19
<b>BNE</b>	6086	240	3	9244	2005	22
<b>BNF</b>	5799	144	2	10383	1772	17
<b>Média</b>	5012 ± 956			8617 ± 1293		
<b>Intervalo 2σ</b>	3101 - 6923			6031 - 11203		

**Fonte:** o próprio autor

Embora os resultados obtidos com a fluorescência se apresentam acima dos valores calculados com a análise de gama, tais resultados tem a mesma ordem de grandeza em cada uma das amostras. Comparando-se os valores para a média da concentração do Potássio em todas as amostras, os dois resultados são equivalentes, pois seus intervalos de confiança para  $2\sigma$ , ou 95% de confiança, apresentam uma sobreposição em uma pequena faixa. O fato desses valores serem sistematicamente maiores pode indicar um desvio sistemático.

Os resultados apresentados na Tabela 35 mostram a coerência entre as duas técnicas empregadas no presente trabalho.

Mesmo com os resultados consistentes para as curvas de sensibilidade para o Fe, o Si e o Ca, suas concentrações não puderam ser determinadas, pois tais valores, por serem pequenos, cerca de apenas alguns ppm para o Ferro e o Cálcio, resultam em uma estatística de contagem muito baixa, a ponto de ficar dentro do desvio estatístico das curvas de calibração.

Contudo, pode-se determinar, aproximadamente, a concentração de Fe e Ca na matriz utilizada para a preparação das amostras de verificação, já que, foram homogeneizada com solo certificado, tais amostras possuem uma boa estatística de contagem para as linhas de interesse. Fazendo-se a média das concentrações encontradas nas 4 amostras de verificação obteve-se:  $137 \pm 60$  ppm para o Fe e  $68,8 \pm 6,5$  ppm para o Ca. Embora a precisão do resultado para o Ferro seja baixa, o valor obtido para o Cálcio tem um desvio menor que 10%. Além disso, este resultado é muito próximo dos teores de Cálcio estimados para as bananas. Segundo a literatura, a banana deve conter, em média, aproximadamente 60 ppm de Ca (BRASIL, 2011).

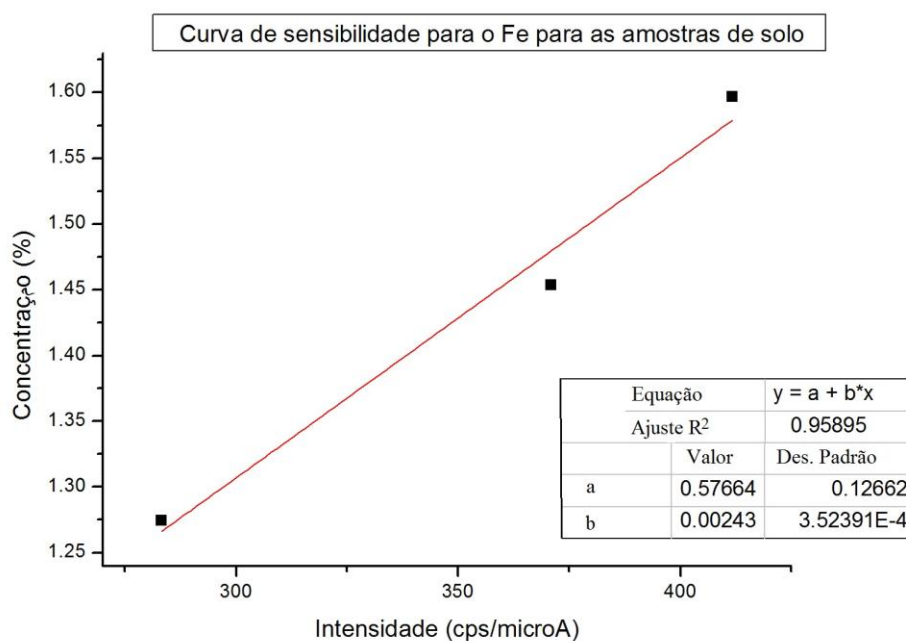
A amostra de banana utilizada para se produzir as amostras de verificação da metodologia de fluorescência de raios X foi a banana nanica proveniente do produtor F (BNF).

#### *5.5.2.1.2 Verificação da metodologia para as amostras de solo*

Devido a dificuldade de se produzir uma amostra homogênea quando se misturou o solo amostrado com o solo certificado, a baixa concentração e o pequeno número atômico de alguns dos elementos presentes no solo certificado, alguns deles não puderam ser quantificados, conforme já discutido no item anterior (5.5.1.1).

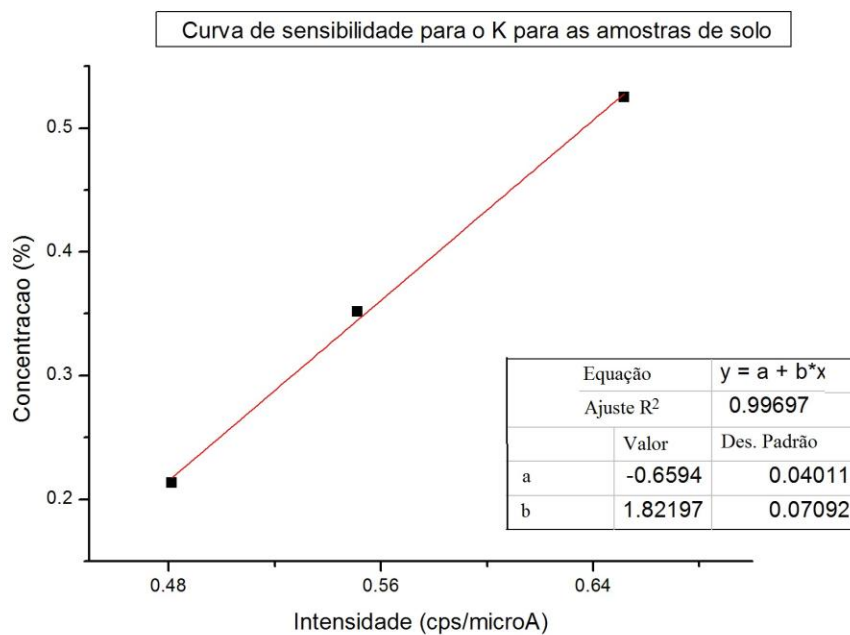
Os elementos quantificados pela medição das amostras e verificação foram Fe, K e P, dos quais seguem as respectivas curvas de sensibilidade.

Figura 26 – Curva de sensibilidade para o Fe para as amostras de solo



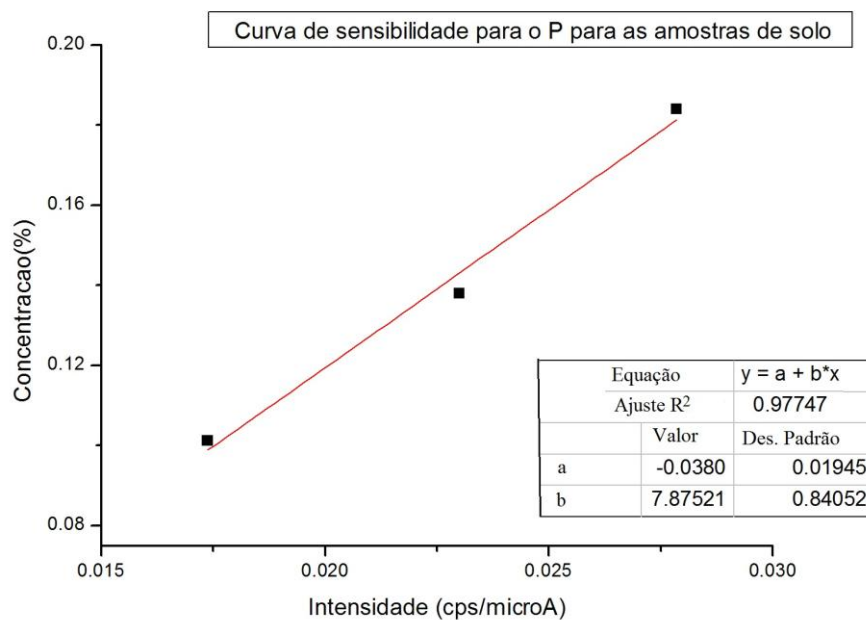
**Fonte:** o próprio autor

Figura 27 – Curva de sensibilidade para o K para as amostras de solo



Fonte: o próprio autor

Figura 28 – Curva de sensibilidade para o P para as amostras de solo



Fonte: o próprio autor

Com os dados das curvas de sensibilidade determinou-se as concentrações dos respectivos elementos na amostra separada para a verificação da metodologia. A Tabela 36 mostra a comparação dos valores obtidos pelas respectivas curvas e os valores previstos para esta amostra, calculados a partir dos valores de referências do solo certificado juntamente com seus respectivos desvios propagados.

**Tabela 36** – Verificação da metodologia para as curvas de sensibilidades construídas a partir das amostras de verificação de solo

	Concentração (%)					
	Valor previsto	desvio	desvio (%)	Valor medido	desvio	desvio (%)
<b>Fe</b>	1,543	0,034	2	1,54	0,19	12
<b>K</b>	0,265	0,027	10	0,263	0,064	24
<b>P</b>	0,115	0,043	37	0,126	0,029	23

**Fonte:** o próprio autor

Vê-se na Tabela 36, que os valores de concentração para cada elemento são estatisticamente equivalentes. Além disso, verifica-se que a precisão dos valores medidos é boa, já que analisando apenas os valores centrais destes resultados, a diferença para o valor previsto aparece apenas no terceiro algarismo significativo, ou no segundo para o caso do Fósforo.

Assim, apresentam-se, na Tabela 37, os valores quantitativos para estes elementos nas amostras de solos analisadas no presente trabalho.

**Tabela 37** – Concentração de Fe, K e P em ppm nas amostras de solos das propriedades estudadas

	Fe		K		P	
	Conc (ppm)	Desvio	Conc (ppm)	Desvio	Conc (ppm)	Desvio
<b>SA</b>	16705	2034	5059	419	1774	378
<b>SB</b>	18546	2301	3898	396	675	210
<b>SC</b>	18357	2233	4011	776	1168	263
<b>SD</b>	16469	2014	2033	284	828	240
<b>SE</b>	15822	1933	4820	1011	1130	354
<b>SF</b>	18289	2218	7029	656	1037	195
<b>Média</b>	17365 ± 1171		4475 ± 1643		1102 ± 379	

**Fonte:** o próprio autor

As concentrações de Ferro nas amostras de solo apresentaram desvio, em média, cerca de 12% do valor médio. Considerando-se os desvios, os valores para as concentrações de Ferro em cada amostra de solo mostraram-se equivalentes entre si.

Este fato é, de certa forma, esperado por ser tratar de um mesmo tipo de solo. Ker (1998) classificou o solo da região da cidade de Londrina como Latossolo Roxo, que são solos compostos principalmente por minerais e com alto teor de Ferro. Na referência em questão, as 16 amostras de solo do tipo Latossolo provenientes de 7 estados brasileiros, apresentaram uma variação pequena para a concentração de Ferro, ou de  $Fe_2O_3$ . Dessa forma, comparar os resultados obtidos no presente trabalho com dados reportados na literatura para a concentração de Ferro em Latossolo é cabível.

Embora os dados na literatura sobre o teor deste elemento especificamente em Latossolos sejam escassos, Oliveira (2001) apresentou concentrações de Ferro exatamente em solo Latossolo Roxo, referente a uma propriedade no estado de Goiás. Considerando os resultados para a mesma

estratigrafia do presente trabalho, a média das concentrações de Ferro em Oliveira (2001) foi de 1,891%, ou seja, 18910 ppm. Este valor é muito próximo da média das concentrações de Fe nas amostras de solo do presente trabalho, qual seja,  $17365 \pm 1171$  ppm. Esta comparação corrobora para a indicação de que os resultados obtidos com a técnica de EDX são consistentes.

Os resultados apresentados para as concentrações de K mostram que o solo D apresenta a menor concentração de Potássio dentre os solos estudados,  $2033 \pm 284$  ppm, confirmando o que já havia sido previsto a partir da análise pela espectrometria gama. Conforme também já havia sido apontado pelos resultados de gama, o solo proveniente do produtor F apresentou a maior concentração de K entre as amostras analisadas, embora isso não se refletiu em uma maior atividade de  $^{40}\text{K}$  nesta amostra, mostrando que absorção de Potássio pela bananeira não é diretamente proporcional à concentração deste elemento no solo.

Por exemplo, a banana nanica plantada no solo F (BNF) tem uma menor concentração de K do que a nanica plantada no solo B (BNB), vide Tabela 28. Todavia o solo F (SF) parece ter uma concentração de Potássio quase duas vezes maior do que o solo B (SB), vide Tabela 37.

A média das concentrações de P nos solos foi de  $1102 \pm 379$  ppm. Os valores não apresentaram muita variação, exceto para a amostra de solo B que ficou significativamente abaixo do valor médio; e para o solo A que apresentou valores bem acima dos demais,  $1774 \pm 378$  ppm. Infelizmente não se pôde quantificar o P nas amostras de banana para que se pudesse analisar relação entre a concentração deste elemento no solo e na respectiva banana produzida no mesmo.

Além do Ferro, Potássio e Fósforo, uma série de outros elementos foram detectadas nas amostras de solo, sendo eles: Si, Al, Ti, Ca, Ba, V, Y, Mn, Z, S, Cu, Zn e Cr.

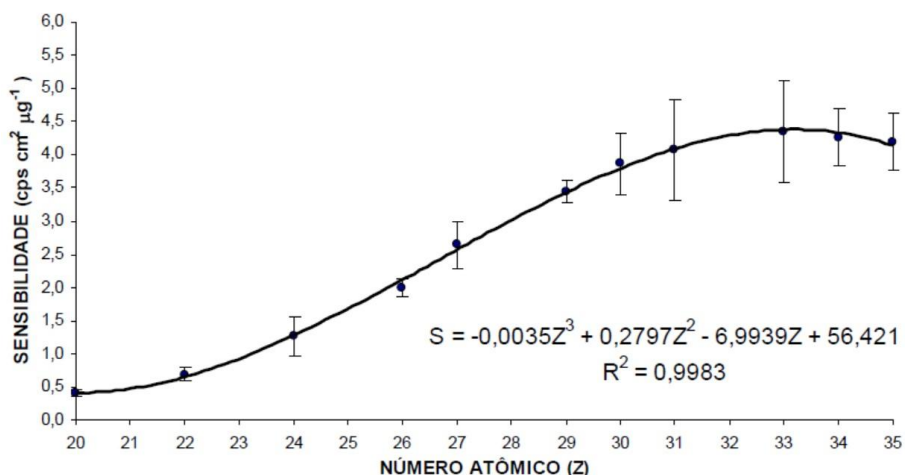
Conforme discutido no item 5.5.1, o S pode ser um indicador de uso de agrotóxicos. Todavia o mesmo também está presente na composição original do solo devido ao intemperismo de minérios sulfatados, água da chuva e a precipitação proveniente da atmosfera, que é maior fonte de Enxofre na natureza. (SANTOS, 1981; STIPP, 2010). Assim nada pode se afirmar sobre algum tipo de contaminação nestes solos já que não se pôde determinar a quantidade de S nestas amostras.

Já o Cromo, que é um metal tóxico, não deve apresentar concentração no solo acima de um limite máximo recomendado, pois, caso contrário, poderá trazer danos à saúde e ao ecossistema ligado ao solo em questão; já que, embora o Cr seja um elemento necessário, ele também é um microcontaminante. (RIBEIRO, 2009)

O Ministério da Saúde definiu o limite para a concentração de Cromo no solo ser considerada preocupante, o chamado “valor de alerta”, como sendo 75 ppm. Já o “valor de intervenção”, que indica um limite de contaminação do solo, acima do qual, existe risco potencial à saúde humana, foi definido como 300 ppm. (CETESB, 1999).

Desta maneira, torna-se importante determinar a concentração de Cromo nas amostras de solo analisadas. Para tanto, já que não foi possível determinar uma curva de sensibilidade para o elemento em questão, uma estimativa que pode ser considerada é a determinação da concentração Cromo como sendo proporcional à concentração de Ferro na mesma razão que suas respectivas intensidades se relacionam. Neste caso, realizou-se a aproximação de que a sensibilidade do sistema de fluorescência de raios X é semelhante para estes dois elementos. Tal afirmação é razoável, pois como mostrado por Parreira (2006) e Melquíades (2007), a sensibilidade varia em função número atômico do elemento, como pode ser visto pela Figura 29.

Figura 29 – Curva de sensibilidade para o raios X característico em função do número atômico.



Fonte: MELQUÍADES (2007)

Como, além de possuírem números atômicos próximos, 26 e 24 respectivamente para o Fe e o Cr, tais números se localizam na curva apresentada na Figura 29 em uma região onde a sensibilidade tem uma menor variação com número atômico. Assim, a suposição de que a sensibilidade para estes dois elementos é a mesma é aceitável tendo em vista que se pretende inferir um valor aproximado para a concentração de Cromo.

Como os dois elementos em questão foram medidos na mesma amostra, sob as mesmas condições, as características físicas da matriz são as mesmas. Assim o fator de absorção (A), (vide Equação 31) também deve ser semelhante, já que a energia referente aos picos das linhas  $K\alpha$  destes elementos são próximas, respectivamente 6,38 e 5,38 keV para o Fe e o Cr.

Além disso, como a energia do  $K\alpha$  do Cromo é menor do que a do  $K\alpha$  do Fe, os raios X característicos emitidos pelo Cr serão ligeiramente mais absorvidos.

Sendo assim, supondo que o fator de absorção para os dois são iguais, não se superestimar a concentração de Cromo.

Levando em conta o que foi discutido, estimou-se a concentração de Cromo nas amostras de solo. Os valores são apresentados na Tabela 38.

**Tabela 38** – Valores estimados para as concentrações de Cr (em ppm) nas amostras de solo.

Amostras de solo						
	SA	SB	SC	SD	SE	SF
Cr (ppm)	26	17	17	16	10	19

Fonte: o próprio autor

Como pode ser vista na Tabela 38, todos os valores estimados para a concentração de Cr foram da ordem de 20 ppm, e todos esses estão abaixo do limite o “valor de alerta”, que, como já citado, é 75 ppm. Com isso pode-se concluir que a quantidade de Cromo presente nas amostras de solo não deve ser consequência de uma possível contaminação do mesmo, pois ainda que o resultado seja apenas uma aproximação, é muito menor do valor limite para a contaminação, 300 ppm (CETESB, 1999).

## 5.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM A LITERATURA

São poucos os trabalhos encontrados na literatura especificamente sobre radioatividade e metais em amostras de bananas. Para comparar os resultados encontrados no presente trabalho com os reportados na literatura, apresenta-se a tabela a seguir.

**Tabela 39** – Dados da literatura para as atividades em amostras de bananas.

Referência	Amostras	Atividades (Bq/kg)			
		K-40	Ra-226	U-238	Th-232
Tchokossa (2013)	Banana	48,77		0,78 ± 0,09	0,10 ± 0,02
Shanthi (2009)*	Banana	136,2 ± 41,1	0,094 ± 0,020	0,12 ± 0,04	0,965 ± 0,4
Zagatto (2008)	Banana prata 1	433 ± 11			
	Banana prata 2	236 ± 6			
	Banana prata 3	181 ± 5			
	Banana nanica 1	282 ± 7			
	Banana nanica 2	320 ± 10			
	Banana nanica 3	360 ± 10			
	Banana nanica 4	297 ± 8			
Mosquera (2008)**	Banana	481 ± 70			
		K-40	Ra-226	Ra-228	
Presente trabalho***	Banana Nanica	183,5 ± 5,2	0,2026 ± 0,0073	0,3665 ± 0,0095	
	Banana Maçã	136,3 ± 12,0	0,244 ± 0,014	0,401 ± 0,014	
	Banana Prata	121,3 ± 17,0	0,1340 ± 0,0087	0,288 ± 0,015	

\* Região de alto fundo natural

\*\* Região de alto fundo devido ao acidente radiológico em Goiânia em 1987

\*\*\*Apresenta-se os valores das médias das atividades dos radionuclídeos para cada tipo de banana e o desvio propagado

**Fonte:** Mosquera (2008); Shanthi (2009); Tchokossa (2013); Zagatto (2008); o próprio autor

Apenas Zagatto (2008) identificou os tipos de bananas analisadas por ele, sendo semelhantes a estudadas no presente trabalho. Todavia mediu somente valores para a atividade do  $^{40}\text{K}$ , assim como Sanches (2008). Os dados estão transcritos exatamente como foram publicados pelos respectivos autores, sendo que a apresentação de alguns desvios não estão de acordo com as normas usuais.

Os valores para a atividade do  $^{238}\text{U}$  apresentados por Tchokossa (2013) e Shanthi (2009) são da mesma ordem de grandeza dos valores da atividade do  $^{226}\text{Ra}$  nas amostras de banana deste trabalho, sendo o seu valor médio de 0,201 Bq/kg. Entretanto, a atividade para o  $^{226}\text{Ra}$ , reportado por Shanthi (2009),  $0,094 \pm 0,020$  Bq/kg, é menor que os valores encontrados no presente trabalho.

Os valores que Tchokossa (2013) e Shanthi (2009) apresentaram para a atividade da série do  $^{232}\text{Th}$  também são da mesma ordem de grandeza que as atividades do  $^{228}\text{Ra}$  para as amostras de bananas do presente trabalho. Mais que isso, a atividade do  $^{232}\text{Th}$  na amostra de banana do trabalho de Shanthi (2009),  $0,965 \pm 0,4$  Bq/kg, é equivalente às atividades encontradas para esse radionuclídeo nas amostras BNA e BMA, embora pode-se perceber que o resultado da referência em questão tem um desvio de quase 50%.

O resultado para a atividade do  $^{40}\text{K}$  na “banana prata 3” de Zagatto é estatisticamente igual aos valores da atividade do referido nuclídeo nas cinco amostras de banana nanica estudadas aqui. Na amostra medida no trabalho de Shanthi (2009), a atividade para esse radionuclídeo teve um valor equivalente à sua atividade em quase todas as amostras do presente trabalho, sendo exceções a BNB e a BNE.

Todos os resultados apresentados por Zagatto (2008) e também por Sanches (2008) são da mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos para o Potássio nas amostras deste trabalho. Em geral, a atividade do  $^{40}\text{K}$  apenas na amostra do trabalho de Tchokossa (2013) não é da mesma ordem de grandeza que os valores da atividade desse isótopo em todas as amostras de banana analisadas aqui. Isso mostra que os dados obtidos no presente trabalho não são discrepantes dos publicados por outros autores.

## 6 CONCLUSÕES

Tendo constatado pela verificação da metodologia que os resultados obtidos com as curvas de eficiência do presente trabalho são aceitáveis, concluímos que os valores para as atividades nas amostras medidas são válidos e confiáveis, além de atestar a calibração em eficiência do sistema e o procedimento de preparação das amostras de calibração.

As amostras de banana nanica e maçã, provenientes do produtor A, apresentaram as maiores concentrações para os radionuclídeos da série do  $^{238}\text{U}$ . Um fato que possivelmente pode ter contribuído para isso, pode estar no solo onde as bananas são cultivadas. Quando as amostras de solos das propriedades foram analisadas, observou-se que o solo da propriedade A pareceu apresentar uma maior concentração para os radionuclídeos da série do Urânio analisados. No entanto, essas mesmas amostras apresentaram os maiores valores de atividade para a série do  $^{232}\text{Th}$ , e o solo referente a essas amostras não pareceu ter uma maior concentração para os radionuclídeos dessa série, se comparado com os demais solos analisados.

Desconsiderando as duas amostras de banana do produtor A, e também a amostra BNB, a atividade dos radionuclídeos da série Tório não variaram entre as demais amostras quando comparada com a atividade de cada radionuclídeo. Tal igualdade é interessante, pois se dá enquanto diferentes tipos de bananas, cultivadas por diferentes produtores rurais, são comparadas. Isso pode mostrar uma tendência em não haver variação nas concentrações dos radionuclídeos da série do Tório, como é o caso para 70% das amostras estudadas no presente trabalho.

Quando as atividades dos pais das séries naturais ou das subséries são comparados, pode-se evidentemente concluir que a concentração de atividade para os nuclídeos da série de decaimento do Tório, em uma mesma amostra de banana, é maior que a atividade dos filhos do  $^{238}\text{U}$  em todas as bananas analisadas,

o que normalmente é uma regra para amostras alimentares (SHANTHI (2009); SCHEIBEL (2006); RADHAKRISHNA (1996); RAJAN (1987); RAMACHANDRAN e MISHRA, (1989); LALIT e SHUKLA, (1982); AROGUNJO (2004).

As atividades de todos os cinco radionuclídeos provenientes das séries naturais não apresentaram nenhuma variação comparando-se as duas amostras de banana prata. Nessas amostras foram encontrados os menores valores das atividades dos radionuclídeos tanto da série do Urânio como da série do Tório.

Os valores para a dose efetiva comprometida referente ao consumo das bananas analisadas no presente trabalho foi muito pequeno se comparado ao limite que a CNEN estabelece como aceitáveis. O que indica que o nível de radiação presentes nestas amostras não devem trazer riscos ao ser humano.

Pela comparação dos resultados apresentados para a atividade do  $^{40}\text{K}$  nas amostras de banana colhidas de um mesmo produtor, percebe-se que os três tipos de bananas analisadas, nanica, prata e maçã, apresentaram valores diferentes, mesmo cultivadas no mesmo solo sob as mesmas condições. Isso induz à conclusão de que esses tipos de bananas absorvem e acumulam Potássio de maneiras diferentes.

Ainda por meio desses resultados, fica notória uma maior concentração de K nas bananas nanicas do que nas demais. Outro resultado interessante pode ser encontrado a partir da comparação entre as cinco amostras de bananas nanica colhidas dos produtores A, B, C, E, F. O valor da atividade do  $^{40}\text{K}$  nessas amostras não apresentou variação considerando a estatística aplicada, mesmo sendo cultivadas em propriedades diferentes e, como mostrado na Tabela 25, em solos que parecem apresentar concentrações diferentes de Potássio. A intensidade para a linha gama do  $^{40}\text{K}$  na amostra de solo retirada da propriedade F é quase duas vezes maior que nas amostras do produtor B e E. Isso mostra que uma maior concentração de Potássio no solo não se traduz em maior concentração desse elemento na banana nanica. Os resultados por fluorescência de raios X corrobora com essa ideia.

Comparando-se os resultados para o MDA do  $^{137}\text{Cs}$  nas amostras de bananas com os limites estabelecidos pela CNEN (1988), percebe-se que os valores para este nuclídeo nas amostras analisadas estão muito abaixo dos valores limites, muito embora o consumo de banana representa uma pequena fração da dieta do homem.

A concentração média de Potássio nas amostras de bananas nanica analisadas foi de 0,6%. Considerando que a polpa de uma banana nanica tem em média 70 gramas, conforme Tabela 6, ela deve, então, conter 0,42 gramas de Potássio, que é mais que 10% do consumo diário mínimo recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para um adulto, que é de 3,51 gramas (WHO, 2013). Os resultados do presente trabalho também apontam que uma amostra de banana maçã deve conter em média 0,16 gramas desse elemento, enquanto a banana prata deve conter 0,39 gramas, o que representa, respectivamente, em torno de 5 a 11% do consumo diário mínimo recomendado pela OMS.

Nos solos analisados, a concentração média de Fe foi de 1,8 %. E embora a presença de Cromo tenha sido constatada nestas amostras, sua concentração parece estar bem abaixo do limite de contaminação.

## REFERÊNCIAS

- 657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. Official Journal of European Communities, 17/08/2002.
- Agency For Toxic Substances And Disease Registry. Toxicological Profile for Barium, Atlanta, Georgia, United State-Department of Health and Human Services, 1992 apud OSKARSSON, A.; REEVES, A. Barium. In: NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3. ed. USA: Academic Press, Inc., 2007.
- AL-KHAROUF, S. J., AL-HAMARNEH, I. F., DABABNEH, M. Natural radioactivity, dose assessment and uranium uptake by agricultural crops at Khan Al- Zabeeb, Jordan. **Journal of Environmental Activity**, 99, 1192-1199. 2008.
- ALBERS, B.P., STEINDL, H., SCHIMMACK, W., BUNZL, K., Soil-to plant and plant-to-cow's milk transfer of radiocaesium in alpine pastures: significance of seasonal variability. *Chemosphere* 41, 717–723. 2000.
- ALBERTI-FIDANZA, A., BURINI, G., PERRIELLO, G., FIDANZA, F., Trace Elements Intake and Status of Italian Subjects Living in the Gubbio Area. *Environ. Res.* 91, 71–77. 2003
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO O. A; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de Cd e Cu em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729 – 737, 2005.
- AMORIM, T. P. Avaliação físico-química de polpa e de casca de banana in natura e desidratada. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012.

ANJOS, R.M., MOSQUERA, B., SANCHES, N., CAMBUÍ, C.A., MERCIER, H. Caesium, potassium and ammonium distributions in different organs of tropical plants. *Environmental and Experimental Botany*, 65, 111-118. 2009.

AQUINO, K. A. S., AQUINO, F. S. Radiatividade e meio ambiente: os átomos instáveis da natureza. Sociedade Brasileira de Química. São Paulo. 2012.

AROGUNJO, A. M., OFUGA, E. E. E AFOLABI M. A. Levels of natural radionuclides in some Nigerian cereals and tubers. *Journal of Environm. Radioactivity*, Vol. 82, pag. 1-6, 2004.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **CERCLA: priority list of hazardous substances**, 2007a. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>> Acesso em: 05 Jan. 2011.

AZOUAZI, M., OUAHIDI, Y., FAKHI, S., ANDRES, Y., ABBE, J. CH., BENMANSOUR, M. Natural radioactivity in phosphates, phosphogypsum and natural waters in Morocco. *Journal of Natural Radioactivity*, 54, 231-242. 2001.

BACCHI, M. A. Quantificação de terra em carregamentos de cana-de-açúcar pela determinação de radionuclídeos de ocorrência natural. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP. Piracicaba, 1996.

BASTOS, R. O., ANDRELLO, A. C. AND APPOLONI, C. R. Gamma-Ray measurements in uppermost soil profile of a grazing area around Londrina city, Paraná State, Brazil. *International Nuclear Atlantic Conference*. 2005.

BASTOS, R. O. e APPOLONI, C. R. Radioatividade de rochas provenientes das formações geológicas pertencentes à bacia hidrográfica do rio Tibagi. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina. 2008

BELLINI, B.S. Estudo da radiação natural em parques do grande ABCD e Mauá. Relatório final de Iniciação Científica – Centro Universitário da FEI. 2010.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O . A (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa, 2000

BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. O enxofre no solo. In: BORKET, C.M.; LANTMANN, A.F. **Anais do Simpósio sobre Enxofre e Micronutrientes na Agricultura Brasileira**. Londrina: EMBRAPA-CNPSO/IAPAR/SBCS, 1988. p.11-29.

BONIOLO, M. R. Biossorção de Urânio nas cascas de banana. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 2008.

BORGES, A. L., SOUZA, L. S., PEIXOTO, C.A.B., JUNIOR, J.L.C.S. distribuição do sistema radicular da bananeira Prata-Anã em duas frequências de fertirrigação com Uréia. *Rev. Bras. Frutic.*, 30. 2008.

BORGES, R. C. Caracterização química e radiológica do fosfogesso de Imbituva-SC e aspectos ambientais do uso na recuperação de solos agrícolas. Tese de pós-graduação – Universidade Federal Fluminense. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO). Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação (NEPA). Unicamp. 2011.

BRATAKOS M. S, LAZOS E. S, BRATAKOS S. M. Chromium Content of Selected Greek Foods. *Sci Total Environ* 2002; 290:47– 58.

BUENO, L. Análise de radionuclídeos naturais e chumbo em produtos alimentícios e dietas. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 1999.

BURCHAM, E M. **Física Nuclear**. Editorial Reverté, S.A, 1974.

BURGER, J., GAINES, K.F., BORING, C.S., STEPHENS, W.L., SNODGRASS, J., DIXON, C., MCMAHON, M., SHUKLA, S., SHUKLA, T., GOCHFELD, M., Metal Levels in Fish from the Savannah River: Potential Hazards to Fish and other Receptors. *Environ. Res. A* 89, 85–97. 2002

CACCURI, L. S. Avaliação da exposição ocupacional ao  $^{222}\text{Rn}$  no galpão da salvaguardas do IPEN. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 2007.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; VAN RAIJ, B.; ABREU, C. A. (Eds.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. Cap. 5, p. 89-124.

CARVALHO, C., ANJOS, R.M., MOSQUERA, B., MACARIO, K., VEIGA, R. Radiocesium contamination behavior and its effect on potassium absorption in tropical or subtropical plants. *Journal of Environmental Radioactivity*, 86, 241-250. 2006.

CASACUBERTA, N., MASQUÉ, P., GARCIA-ORELLANA, J., BRUACH, J.M., ANGUITA, M., GASA, J., VILLA, M., HURTADO, S., GARCIA-TENORIO, R. Radioactivity contents in dicalcium phosphate and the potential radiological risk to human population. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 814-823. 2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Lodos de curtumes – critérios para o uso em áreas agrícolas e procedimentos para apresentação de projetos**. Manual técnico. P 4.233. 1999

CHAKRABORTY, S.R., AZIM, R., RAHMAN, A.K.M. R. AND SARKER, R. Radioactivity concentrations in soil and transfer factors of radionuclides from soil to grass and plants in the Chittagong City of Bangladesh. *Journal of Physical Science*, 24, 95-113. 2013.

CHAO, J. H. NIU, N. CHIU, C. Y. LIN, C. A potential dating technique using  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  ratio for tracing the chronosequence of elemental concentrations in plants. - *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 641–648

CHIBOWSKI, S. Studies of radioactivity contaminations and heavy metal contents in vegetables and fruit from Lublin, Poland. Polish Journal of Environmental Studies, 9, 249-253. 2000.

CHOPIN, G. R. Humics and radionuclide migration. Radiochuma. Acta. 2008. 44/45. 23-28

CHIBOWSKI, S., GLADYSZ, A. Examination of radioactivity contamination in the soil-plant system and their transfer to selected animal tissues. Polish Journal of Environmental Studies, 8, 19-23. 1999.

CNEN-NE-3.01. Diretrizes Básicas de Radioproteção, julho de 1988. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/>

CURRIE, L. A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Analytical Chemistry, Vol 40, (3), pag. 586-593, 1968.

DAVISSON, C. M. Interaction of gama-radiation with matter. In: K. Siegbahn, Alpha-, Beta-, and Gamma Ray Spectroscopy (5 ed., Vol. 1). New York: American Elsevier. 1979.

DICKSON, B.L., SCOTT, K.M. Interpretation of aerial gamma-ray surveys-adding the geochemical factors. Journal of Australian Geology and Geophysics, 17, 187-200. 1997.

DOMINGUES, T. C. G. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. Dissertação de Mestrado – Instituto Agrônômico. 2009.

DURANCE, E. M. RADIOATIVITY IN GEOLOGY: principles and applications. Chichester, England:Ellis Horwood, 1986

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Nutrientes Vegetais no Meio Ambiente: ciclos bioquímicos, fertilizantes e corretivos. Documento 66. 2008

ENDO, L. M. E APPOLONI, C. R. Análise de Cosméticos de Uso Infantil e Adulto Através da Metodologia De EDXRF Portátil.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina. 2009

FADIGAS, F. S., AMARAL-SOBRINHO, N. M. B., MAZUR, N., ANJOS, L. H. C., FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, 61.2002.

FAO - Food And Agriculture Organization. Banana statistics 2011. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome (2011).

FELDSINE P.; ABEYTA, C.; ANDREWS, W. AOAC International Methods Committee Guidelines for Validation of Qualitative and Quantitative Food Microbiological Official Methods of Analysis **Journal of AOAC International**, v.85, p.1187-1200, 2002.

FERREIRA, C. F. Diagnose funcional de cultivares de milho (*Zea mays* L.) de diferentes níveis tecnológicos. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná. 2009.

FIRESTONE, R. B. Table of Isotopes, 1999.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. Dossiê: os minerais na alimentação. Nº 4. 2008

FORTESCUE, J.A.C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect - 1990. **Applied Geochemistry**, v.7, p.1-53, 1992.

GOMES, G. S. **Exposição a urânio natural em águas subterrâneas e efeitos renais: uma revisão de literatura.** Universidade Federal da Bahia. Faculdade e Medicina da Bahia. Monografia. Salvador. 2013

GOMES, M.A.F.; SOUZA, M.D. de; BOEIRA, R. C.; TOLEDO, L. G. de. **Nutrientes vegetais no meio ambiente:** ciclos biogeoquímicos, fertilizantes e corretivos.

Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 50 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 18).

HARVEY, P.; ZAHAR, J. Dicionário Oxford de Literatura Clássica (grega e latina), 2014. Acessado em: <http://educacao.uol.com.br/biografias/democrito.jhtm>.

HOELING, B., REED, D., SIEGEL, P. B. Going bananas in the radiation laboratory. *Am. J. Phys.*, 67, 440-442. 1999.

HUSAIN, A., BAROON, Z., AL- KHALAFAWI, M., AL-ATI, T., SAWAIA, W. Toxic metals in imported fruits and vegetables marketed in Kuwait. *Environmental International*, 21, 803-805. 1995.

ICRP-10. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. **Report of the Committee IV on evaluation of radiation doses to body tissues from internal contamination due to occupational exposure.** Pergamon Press. Londres, 1968. (ICRP-10).

IBGE (Instituto brasileiro de geografia e estatística). Pesquisa de orçamentos familiares. Aquisição alimentar domiciliar per capita. 2009.

IAEA Official Instructions for the IAEA-CU-2007-03 world wide open proficiency test on the determination of radionuclides in soil, spinach and water. IAEA Reference Materials Group, Chemistry Unit, Seibersdorf, Austria, 2007.

IAEA-TECDOC-1363, Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data, IAEA, Vienna, Austria (2003).

IAEA-Technical Reports Series 295, Measurements of radionuclides in foods and the environment, Vienna, Austria (1989).

IAEA – International Atomic Energy Agency. International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. Safety series nº 115, 1996.

IAEA. Worldwide Open Proficiency Test for X Ray Fluorescence Laboratories (PTXRFIAEA10). **Determination of Major, Minor and Trace Elements in a Sandy Soil. 2013**

IEEE, STANDARD TEST PROCEDURES FOR GERMANIUM GAMMA-RAY DETECTORS, Standard Test Procedures for Germanium Gamma-Rays Detectors, 325, 1986.

IKEOKA, R. A. e APPOLONI, C. R. Análise de Cerâmicas Arqueológicas do Sambaqui do Bacanga (São Luís, MA) por EDXRF Portátil. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina. 2009

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 1. ed. Boca Raton: CRR Press, 1984. 315 p.

KAPLAN, I. Nuclear Physics, Addison-Wesley Publishing Comp., Inc., 1963.

KAPLAN, I. Nuclear Physics. 2<sup>a</sup> ed. Reading: Addison-Wesley. 1972.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: Uma revisão. Revista do Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, órgão complementar do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais (Geonomos). Vol 5. p.17-40, 1998.

KIM, M. C.; SUNG, N. K.; SHIM, K, H.; LEE, M. H.; LEE, J. I. The contents of heavy metals in fruits and vegetables collected from Jinju Disctrit. Korean J. Food Sci Technol. Vol. 13. N<sup>o</sup> 4 (1981)

KNOLL, G. F., "Radiation Detection and Measurement". 3<sup>rd</sup> ed, John Wiley & Sons, Inc. New York. (2000).

LALIT, B. Y. E SHUKLA, V. K. Natural radioactivity in foodstuffs from high natural radioactivity areas of southern India. In Proceedings of 2nd Special Symposium on Natural Radiation Environment. 1982.

LANGMUIR, D e HERMAN, J. S. The mobility of thorium in natural waters in low temperatures. *Geochimica et Geochimica Acta*. 1980. 44, 1753-766

LAVI, N., GROPPI, F. E ALFASSI, Z. B. On the measurement of  $^{40}\text{K}$  in natural and synthetic materials by the method of high-resolution gamma-ray spectrometry. *Radiation Measurements*. Vol. 38 pp. 139-143, 2004.

LEO, W. R., "Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments". 2<sup>nd</sup> ed, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. (1994).

LIMA, J. S. **Apostila do Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo**. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002. ( material entregue em sala de aula aos alunos).

LONGUI, M.; ZAGO, P.; FREITAS, P.; CORDEIRO, R. Desidratação de banana. *Faculdades Adamantinenses Integradas*. Adamantina, 2011

LORIA, L. G., MORA, P., BADILLA, M.  $^{40}\text{K}$  e  $^{137}\text{Cs}$  em banana exportado por Costa Rica. *Agronomia Costarricense*, 23, 157-163. 1999.

LUZ-FILHO, I. V. e APPOLONI, C. R. Níveis de radiação em amostras de fosfato bicálcico (DCP) e rações bovinas e avícolas por espectrometria de raios gama. *Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina*. 2009

MARTINS, R., A. A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Rontgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física* vol. 20, no. 4 (1998)

MARTINS, R., A, **Como Becquerel não descobriu a radioatividade**, publicado no *Caderno Catarinense de Ensino de Física* 7 (1990) 27-45)

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MELQUIADES, F. L., APPOLONI, C.R. Comparação de dois métodos em espectrometria de raios gama para análise de radioatividade de baixo nível. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, 4. 2002.

MELQUÍADES, F. L. Medida da concentração de metais em água com equipamento portátil de EDXRF. Tese (doutorado). Dep. de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2007.

MERCALI, G. D. Estudo de transferência de massa na desidratação osmótica de banana (*Musa sapientum*, shum.). Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

MLWILO, A.; MOHAMMED, N. K.; SPYROU, M. N. Radioactivity levels of staple foodstuffs and dose estimates for most of the Tanzanian population. *Journal Of Radiological Protection*. **27** (2007) 471-480

MOSQUERA, B., CARVALHO, C., VEIGA, R., MANGIA, L., ANJOS, R.M.  $^{137}\text{Cs}$  distribution in tropical fruit trees after soil contamination. *Environmental and Experimental Botany*, 55, 273-281. 2006.

MUNIZ, D. H. F., OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, 4, 83-100. 2006.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA. 1999

NASREDDINE, L., EL SAMAD, O., HUALLA, N., BAYDOUN, R., HAMZÉ, M. AND PARENT-MASSIN, D. Activity concentrations and mean annual effective dose from

gamma-emitting radionuclides in the lebanese diet. *Radiation Protection Dosimetry*, 131, 545-550. 2008.

NISTI, M.B., SANTOS, A. J. G., PECEQUILO, B. R. S., MÁDUAR, M.F., ALENCAR, M. M., MOREIRA, S. R. D. Fast methodology for time counting optimization in gamma-ray spectrometry based on preset minimum detectable amounts. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 281, 283-286. 2009.

NKWOCHA, E. E., PAT-MBANO, E. C., TONY-NJOKU, N. F. Assessment of heavy metal concentration in food crops grown around Eteleboul oil flow station in Bayelsa State, Nigeria. *International Journal of Science and Nature*, 2, 665-670. 2011.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. ***Scientia Agricola***, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 28, p. 785-796, 2004

OMS.Department of Protection of the Human Environment. Depleted uranium : sources, exposure and health effects. In : World Health Organization, ed. Full Report. In WHO 2001 (WHO/SDE/PHE/01.1). Genève : WHO, 2001.

PAIVA E FREITAS, L. K., ANDRADE, M. L., MAIA, M. M. O., JUNIOR, A. T. C., MEDEIROS, H. J., KNACKFUSS, M. I. Consumo de macronutrientes por usuários de academias de ginástica. *Revista Brasileira de Nutrição Esportiva*, 7, 43-50. 2013.

PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. *Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada*, 10. 2006.

PASSOS, J. A. L. Avaliação da transferência de metais pesados no sistema solo-planta e o seu desenvolvimento: estudo de caso do lodo da Cetrel. *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia*. 2004.

PESSOA, E. F. Introdução à Física Nuclear. São Paulo: EdUSP. 1978.

RADHAKRISHNA, P., SOMASHEKARAPPA, H. M., NARAYANA, Y. E SIDDAPPA, K. Distribution of some Natural and artificial radionuclides in Mangalore environment of South India. J. Environ. Radioactivity. Vol. 30 (1), pag. 31-54, 1996.

RAJAN, M. P., KANNAN, V., GANAPATHY, S. E YENGAR, M. A. R. Radiation exposure estimates from natural and man made sources in environment of Kalpakkam. Seventh National Symposium on Radiation Physics, Mangalore, India. Pag. 16-20, 1987.

RAMACHANDRAN, T. V.E MISHRA, U. C. Measurement of natural radioactivity levels in Indian foodstuffs by gamma spectrometry. Appl. Radiation Isotopes. Vol. 40 (8), pág. 723, 1989.

RIBEIRO, I. C. M.; ROSOLEM, J. C.; GRUBHOFER, N. J.e ANDRADES, S. A. **○ Cromo e o Meio Ambiente.** Centro Universitário Franciscano – UNIFAE. Curitiba. 2009

ROBISON, W. L., HAMILTON, T. F., BOGEN, K. T., CONRADO, C. L., KEHL, S. R.  $^{137}\text{Cs}$  inter-plant concentration ratios provide a predictive tool for coral atolls with distinct benefits over transfer factors. Journal of Environmental Radioactivity, 99, 181-189. 2008.

SANCHES, N., ANJOS, R.M. AND MOSQUERA, B.  $^{40}\text{K}/^{137}\text{Cs}$  discrimination ratios to the aboveground organs of tropical plants. Journal of Environmental Radioactivity, 99, 1127-1135. 2008.

SANCHES, N. L. Correlação entre as distribuições de Césio e Potássio ao longo de plantas tropicais. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Fluminense. 2008.

SANTOS, E. S., GAMA, E. M., FRANÇA, R. S., SOUZA, A. S. e MATOS, R. P. Espectrometria de fluorescência de raios X na determinação de espécies químicas

**ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17; p.3413. 2013

SANTOS, H. L.; VASCONCELOS, C. A. e FRANÇA, G. E. Enxofre. Informações agropecuárias v. 7 (81) set. 1981

SANTOS R. N., MARQUES, L. S. E BRENHA-RIBEIRO F.  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  em rochas vulcânicas das ilhas da Trindade e Martin Vaz. Geochimica Brasiliensis. Vol. 14 (1), pag. 135-153, 2000.

SAWICKI, M.; LECERCIE, D.; GRILLON, G.; GALL, B.; SÉRANDOUR, A. L.; PONCY, J. L.; BAILLY, T.; BURGADA, R.; LECOUVEY, M.; CHALLEIX, V.; LEYDIER, A.; PELLET-ROSTAING, S.; ANSOBORLO, E. e TARAN, F. **Bisphosphonate sequestering agents. Synthesis and preliminary evaluation for in vitro and in vivo uranium(vi) chelation.** European Journal of Medicinal Chemistry Volume 43, Issue12. 2008

<sup>a</sup>SCHEIBEL, V. Determinação das doses efetivas por ingestão de farinhas de cereais através da espectrometria de raios gama. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina. 2006

<sup>b</sup>SCHEIBEL, V. ; APPOLONI, C.R. ; SCHECHTER, H. . Natural radioactivity traces in South-Brazilian cereal flours by gamma-ray spectrometry. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 270, n.1, p. 163-165, 2006

SCHEIBEL, V., APPOLONI, C. R. Medida de traços radioativos em alimentos de exportação do Paraná. Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento Vol. 4 (3), pág. 1129, 2002.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas). Estudos de Mercado SEBRAE/ESPM. Banana. 2008.

SENTHILKUMAR, B.; DHAVAMANI, V.; RAMKUMAR, S.; PHILOMINATHAN, P. Measurement of gamma radiation levels in soil samples from Thanjavur using a-ray

spectrometry and estimation of population exposure. *Journal of Medical Physics*. **35.1** (2010)48-58.

SHAO-HUA, HAI-LONG WU, A-LIN XIA, QING-JUAN HAN AND YAN ZHANG. Determination of Carbendazim in bananas by excitation-emission Matrix Fluorescence with Three Second-order Calibration Methods. *Analytical Sciences*, 23, 1173-1177. 2007.

SHAKHASHIRO, A., AZEREDO, A. M. G. F., SANSONE, U., FAJGELJ, A. Matrix materials for proficiency testing: optimization of a procedure for spiking soil with gamma-emitting radionuclides. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 2509-2515. 2007.

SHANTHI, G. KUMARAN, J. T. K.; RAJ, G. A. G.; MANIYAN, C. G. "Natural radionuclides in the South Indian foods and their annual dose". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. (2009), doi:10.1016/j.nima.2009.10.068

SHANTHI, G. KUMARAN, J. T. K.; RAJ, G. A. G.; MANIYAN, C. G. Radioactivity in food crops from highbackground radiation area in southwest India. *Current Science*, Vol. 97, No. 9, 2009

SHARMA, LAL, N.; SHARMA, I. P.; TALWAR, P. K.; NAGPAUL, I. M.; CHAKARVART, K. K.; Uranium Assay in Milk. *Health Physics*, 43, 425-428 (1982).

SHEPPARD, S. C. SHEPPARD, M.I. ILIN, M. TAIT, J. SANIPELLI, B. Primordial radionuclides in Canadian background sites: secular equilibrium and isotopic differences. - *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008) 933e946

SHIMADZU. **EDX-720/800HS Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometers.** Disponível em:

<<http://www.ssi.shimadzu.com/products/productpage2011.cfm?product=EDX>>.

Acesso em: 15 abr. 2013.

SILVA NETO, S. P. da; GUIMARÃES, T. G. Evolução da cultura da banana no Brasil e no mundo. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/287/>>. Acesso em: 05 jan. 2011.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342, 2009.

SOUSA, E. B., CARVALHO, F. W. A., WANDERLEY, R. O. S., SILVA, E. R., ANDRADE, J. A. M., WANDERLEY, P. A. Caracterização físico-química da banana prata (*Musa sapientum*) comercializada em quatro cidades do sertão da Paraíba. VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Tocantins, 2012.

SOUZA, J. L. de; FERREIRA, F. J. F. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, U e Th) da quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 23 p. 251-274, 2005.

STIPP, S. R. e CASARIN, V. A importância do enxofre na agricultura brasileira. Informações agronômicas. Nº 129. 2010

TAVARES, A. D. Determinação de Cádmio e Chumbo em alimentos e bebidas industrializados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba. 2010.

TAUHATA, L., Salati I. P. A., Prinzió R.Di e Prinzió, M. A. R. R.Di. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Rio de Janeiro – IRD/CNEN, 2003.

TCHOKOSSA P., OLOMO J.B., BALOGUN F.A. AND C.A. ADESANMI C.A. “Assessment of Radioactivity Contents of Food in the Oil and Gas Producing Areas in Delta State, Nigeria” International Journal of Science and Technology Vol 3, No. 4, pp 245 – 250. 2013

The Columbia Electronic Encyclopedia, 6ª ed. (2012). Crookes tube. Visitado em 31 de março de 2014.

TURNER, J. E. Atoms, Radiation, and Radiation Protection. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1995.

UNSCEAR. United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report, United Nations Scientific Committee On The Effects Of Atomic Radiation, New York. 1993.

UNSCEAR. United Nations Scientific Committee on the effects of atomic radiation, Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report, United Nations Scientific Committee On The Effects Of Atomic Radiation, New York. 2000.

VIEIRA, M. R. Desenvolvimento de um sistema monocromatização versátil para Raios X. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2010

WHO. WHO issues new guidance on dietary salt and potassium. Geneva (2013). Disponível em: [http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/salt\\_potassium\\_20130131/en/index.html](http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/salt_potassium_20130131/en/index.html).

ZAGATTO, V. A. B. MEDINA, N. H.; OKUNO, E.; UMISED, N. K "Natural Radioactivity in Bananas". 8th International Symposium (NRE VIII) AIP Conf. Proc. 1034, **pp. 264-268 (2007)**

ZILIOI, E. Tecnologia de frutas e hortaliças. Disciplina ministrada ao curso de Engenharia de Alimentos – Faculdades Adamantinenses Integradas. 2011.

ZULLIGER, M. R.; MIDDLEMAN, L. M.; AITKEN, D. Linearity and Resolution of Semiconductor Radiation Detectors. IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol 16 pag 47-61, 1969.

## **ANEXOS**

**ANEXO I**  
Lista De Equações

## LISTA DE EQUAÇÕES

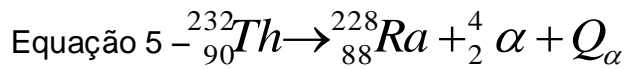
## Capítulo 3

Equação 1  $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$

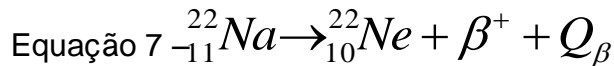
Equação 2  $A_t = A_0 e^{-\lambda t}$

Equação 3  $P(n) = \frac{m^n}{n!} e^{-m}$

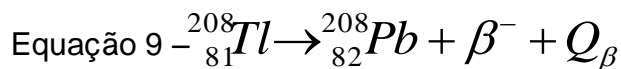
Equação 4  $(A; Z) \rightarrow (A - 4; Z - 2) + {}^4_2\alpha + Q_\alpha$



Equação 6  $p \rightarrow n + e^+ + \nu + Q_\beta$



Equação 8  $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} + Q_\beta$



Equação 10  $p + e^- \rightarrow n + \nu + Q$

Equação 11  $I = I_0 e^{-\mu x}$

Equação 12  $h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \left(\frac{h\nu}{m_0 c^2}\right)(1 - \cos\theta)}$

Equação 13  $E = h\nu - \Phi$

## Capítulo 4

$$\text{Equação 14 - } FWHM^2 = FWHM_D^2 + FWHM_X^2 + FWHM_E^E$$

$$\text{Equação 15 - } FWHM_D^2 = 2,35 \sqrt{\frac{FW}{E}}$$

$$\text{Equação 16 - } t = 8t_{\frac{1}{2}}^{(filho)}$$

$$\text{Equação 17 - } T_{\acute{o}timo} = T_F \times \sqrt{\frac{C_t}{C_F}}$$

$$\text{Equação 18 - } A = \frac{N_L}{\varepsilon.P_\gamma.m.t}$$

$$\text{Equação 19 - } \bar{A} = \frac{\frac{A_1}{\sigma_1^2} + \frac{A_2}{\sigma_2^2} + \frac{A_3}{\sigma_3^2} + \dots}{\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \frac{1}{\sigma_3^2} + \dots}$$

$$\text{Equação 20 - } \sigma_{\bar{A}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_{12}^2} + \frac{1}{\sigma_3^2} + \dots}}$$

$$\text{Equação 21 - } LLD = 4,66\sqrt{F_c}$$

$$\text{Equação 22 - } MDA = \frac{LLD}{\varepsilon P_\gamma m t}$$

$$\text{Equação 23 - } MDA = \frac{4,66\sqrt{F_c}}{\varepsilon P_\gamma m t}$$

$$\text{Equação 24 - } \varepsilon = \frac{N_L}{A.P_\gamma.m.t}$$

$$\text{Equação 25 - } \varepsilon = e^A E^B$$

$$\text{Equação 26 - } B_1 \leq B_2$$

$$\text{Equação 27 - } B_1 = |V_{IAEA} - V_{Lab}|$$

$$\text{Equação 28 - } B_2 = 2,58\sqrt{D_{IAEA}^2 + D_{Lab}^2}$$

$$\text{Equação 29 - } P = 100\sqrt{\left(\frac{D_{IAEA}}{V_{IAEA}}\right)^2 + \left(\frac{D_{Lab}}{V_{Lab}}\right)^2}$$

$$\text{Equação 30 - } \varepsilon = e^{0,80668}E^{-0,75394}$$

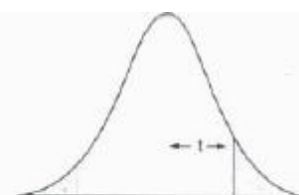
$$\text{Equação 31 - } Erro_{40K} = 9,3\frac{Th}{K}$$

**ANEXO II**  
Parâmetros Para Distribuição De *Student*

## Anexo II - Parâmetros para Distribuição de *Student*

Parâmetros para a distribuição de *Student* para os respectivos graus de liberdade

Pontos de probabilidade da distribuição *t* com *v* graus de liberdade.



<i>v</i>	Área de probabilidade									
	0,4	0,25	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	318,31	636,62
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	22,326	31,598
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,213	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,449	4,029	4,785	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
60	0,254	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Fonte: Box, G. E. P.; Hunter, W. G., e Hunter, J. S., *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*. Nova York, Wiley, 1978. Pearson, E. S. e Hartley, H. O. (eds.), *Biometrika tables for statisticians*, vol. I, Cambridge University Press (1958). Fisher, R. A. e Yates, F., *Statistical tables for Biological, Agricultural and Medical Research*, Longman Group Ltd. (1974) - Tabela III. Reproduzida com autorização da John Wiley & Sons, Inc; Biometrika Trustees e Longman Group UK Ltd.

**ANEXO III**  
Valores Nutricionais Da Banana

### Anexo III – Valores Nutricionais da banana

O quadro a seguir apresentado por USDA (Nutrient Database for Standard Reference, Release 13 (November 1999)) traz os valores nutricionais para cada 100 gramas da parte comestível da banana.

Valor Nutritivo de 100 gramas de <b>Banana</b>		
Nutriente	Unidades	Valor por 100 gramas de porção comestível(*)
<b>Macro Componentes</b>		
Água	g	74,26
Energia	kcal	92
Energia	kJ	385
Proteína	g	1,03
Lípidos (total)	g	0,48
Carboidratos por diferença	g	23,43
Fibra dietética (total)	g	2,4
Cinzas	g	0,8
<b>Minerais</b>		
Cálcio, Ca	mg	6
Ferro, Fe	mg	0,31
Magnésio, Mg	mg	29
Fósforo, P	mg	20
Potássio, K	mg	396
Sódio, Na	mg	1
Zinco, Zn	mg	0,16
Cobre, Cu	mg	0,1
Manganês, Mn	mg	0,15
Selênio, Se	mcg	1,1
<b>Vitaminas</b>		
Vitamina C, Ácido Ascórbico	mg	9,1
Tiamina (B-1)	mg	0,04
Riboflavina (B-2)	mg	0,1
Niacina	mg	0,54
Ácido Pantotênico (B-5)	mg	0,26
Vitamina B-6	mg	0,57
Folato (B-9)	mcg	19,1
Vitamina (B-12)	mcg	0
Vitamina A, IU	IU	81
Vitamina A, RE	mcg_RE	8
Vitamina E	mg_ATE	0,27
<b>USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 13 (November 1999)</b>		

**ANEXO IV**  
Sites Acessados

## SITES ACESSADOS

Neste anexo listamos os sites acessados para pesquisas bibliográficas para a confecção da dos textos que compõem o capítulo 3 do referido trabalho, nomeado como Fundamentação Teórica.

[www.nautilus.fis.uc.pt/personal/cfiolhais/extra/artigos/histfisnuclear](http://www.nautilus.fis.uc.pt/personal/cfiolhais/extra/artigos/histfisnuclear) Acessado dia 22/05/14 às 12:05 hrs.

[www.colegioweb.com.br/trabalhos-escolares/quimica/radioatividade/descoberta-da-radioatividade.html](http://www.colegioweb.com.br/trabalhos-escolares/quimica/radioatividade/descoberta-da-radioatividade.html). Acessado dia 29/05/14 às 17:15 hrs.

<http://saude-info.info/dioxido-de-silicio-em-alimentos.html>. Acessado dia 01/12/14 às 10:00 hrs.