



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EDHER ZACARIAS HERRERA

**ESTUDO DE PINHÃO DA ARAUCARIA POR
ESPECTROMETRIA GAMA E FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X**

Londrina
2015

EDHER ZACARIAS HERRERA

**ESTUDO DE PINHÃO DA ARAUCARIA POR
ESPECTROMETRIA GAMA E FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS X**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação, em Física, da
Universidade Estadual de Londrina, como
requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello.

Londrina
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Herrera, Edher Zacarias.

Estudo de pinhão da Araucaria por espectrometria gama e fluorescência de raios X / Edher Zacarias Herrera. - Londrina, 2015.
96 f.

Orientador: Avacir Casanova Andrello.

Dissertação (Mestrado Profissional em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Pinhão - Teses. 2. Pinheiro-do-Paraná - Teses. 3. Espectrometria de raio gama - Teses. 4. Fluorescência de raio X - Teses. I. Andrello, Avacir Casanova. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

EDHER ZACARIAS HERRERA

**ESTUDO DE PINHÃO DA ARAUCARIA POR
ESPECTROMETRIA GAMA E FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS X**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Curso de Pós-Graduação, em Física, da
Universidade Estadual de Londrina, como
requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Paulo José Dos Reis
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Leonardo Carmezini Marques
Instituto Federal do Paraná - IFPR

Londrina, 27 de março de 2015.

Dedico este trabalho a minha familia

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador não só pela constante orientação e a infinita paciência neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade e apoio.

Ao professor Dr. Carlos Roberto Appoloni pelo apoio e a sua dedicação e disponibilidade para comigo e meu trabalho.

Aos colegas e professores do laboratório, especialmente ao Diego, Madson, Rodrigo, Lucas e o Thiago.

Ao Fabio Lopes pela ajuda com a fluorescência.

Aos colegas Isaias e Patrocínio pela ajuda esclarecendo as minhas dúvidas.

A minha família pela compreensão e apoio em todo momento.

A CNPq pelo apoio financeiro.

Herrera Edher Zacarias. **Estudo de pinhão de araucária por espectrometria gama e fluorescência de raios x.** 2015. 111 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

O pinhão da araucária é produzido e consumido em grande parte no estado do Paraná, o qual possui um consumo per capita anual estimado de 0,167 kg aproximadamente. O pinhão foi adquirido em oito pontos de vendas na cidade de Londrina, estado do Paraná. As amostras compradas resultaram num total de 16 amostras de polpa e 8 de cascas, num total de 24 amostras analisadas, afim de determinar o nível de radiação natural e a composição elementar nestas amostras. A espectrometria de raios gama foi aplicada usando um detector de HPGe com uma eficiência relativa de 60% para sedeterminar o nível de radiação nestas amostras para o cálculo da dose efetiva por ingestão. A fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) foi aplicada com um espectrômetro de bancada da Shimadzu modelo EDX-720. Os pinhões primeiramente foram assados, posteriormente, descascados e desidratados. Um total de 24 amostras foram preparadas para serem medidas por espectrometria de raios gama. Para as medições de fluorescência de raios X, 16 pastilhas cilíndricas foram preparadas com o pó feito das polpas do pinhão, sementes e cascas em pó foram colocadas em um chemmplex. Foram analisadas qualitativamente as amostras por fluorescência de raios X, onde se identificaram os elementos K, Fe, Cu, Zn, Rb, Ca, P, Mg e Sr nas cascas e sementes em forma de pó, entretanto, os elementos Mg e Sr só foram detectados nas amostras de casca. Os resultados obtidos por espectrometria gama mostraram que as atividades para o ^{226}Ra , nas amostras de pinhão por quilo em natura, no caso da semente, variaram entre 0,691-2,269 Bq/kg. Já o intervalo de atividade medida para o ^{228}Ra , nestas amostras, foi de 0,386-1,767 Bq/kg. Para o ^{40}K , as atividades foram de 283,405 -1536,820 Bq/k. Foram detectadas atividades de ^{137}Cs nas amostras de semente. A dose efetiva média ponderada foi de 0,68 $\mu\text{Sv/ano}$.

Palavras chave: Pinhão. Araucária. Radiação Gama. EDXRF.

Herrera Edher Zacarias. **Araucaria pine nuts study by gamma spectrometry and fluorescence x-rays.** 2015. 111 p. Dissertation (Masters in Physics) - State University of Londrina, Londrina, 2015

ABSTRACT

The seed of Araucaria is largely produced and consumed in Parana state, which has an estimated annual consumption per capita of approximately 0.167 kg. The samples of seed of Araucaria were acquired in 8 different points of the Londrina city in the Paraná state. From the 8 samples of pine nuts bought, were obtained 16 samples of pulp and 8 of shell, resulting in a total of 24 samples analyzed to determine the natural level of radiation and elemental composition in these samples. The gamma ray spectrometry was applied using a HPGe detector with a 60% relative efficiency to determine the level of radiation in these samples and to calculate the effective dose per intake. The fluorescence X-rays by dispersive energy (EDXRF) was applied with a counter spectrometer from Shimadzu EDX-720 model. The seed of Araucaria were first boiled, then, peeled and dehydrated. Eight samples were prepared to be measured by gamma spectrometry. For measurements of X-ray fluorescence, two cylindrical tablets were prepared with the powder made of the pinhão seeds. Powdered seeds and peel were placed in a chemmplex. The samples were qualitatively analyzed by fluorescent X-rays, where the identified elements K, Fe, Cu, Zn, Rb, Ca, P, Mg and Sr were found in powder form, however, the elements Mg and Sr were detected only in the peel samples. The results obtained by gamma spectrometry showed that the activities for the ^{226}Ra , in the pinhão of Araucaria samples per kilogram in nature, in the case of seed, ranged from 0.691 to 2.269 Bq/kg. However, the interval activity measured for the ^{228}Ra , of these samples were 0.386 to 1.767 Bq/kg. For the ^{40}K , the activities were 283.405 -1,536.820 Bq/k. activities of ^{137}Cs were detected in seed samples. The effective weight average dose was 0.68 $\mu\text{Sv}/\text{year}$.

Key words: Seed. Araucária. Radiation. Gamma. EDXRF.

*Quando se pode ver o futuro não é preciso olhar
para o passado*

(Anônimo)

Lista de símbolos e abreviaturas

A	Atividade
ACP	Analises de componentes principais
AMD	Atividade Mínima Detectável
<i>Dec</i>	Dose efetiva comprometida
CEASA's	Centrais de Abastecimento do Paraná S/A
EC	Captura Eletrônica
e(g)	Dose efetiva comprometida por unidade de ingestão
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Int	Intensidade
LLD	Limite Mínimo de Detecção
PC	Componente principal
σ	Desvio padrão

Lista de Figuras

1.1	Quantidade de pinhão comercializada nos CEASA's de Curitiba, Maringá, Londrina, Foz do Iguaçu e Cascavel, no período de agosto de 1994 a junho de 2002.	2
1.2	Produção e Valor de Pinhão em diferentes estados.	3
3.1	Concentração media dos elementos da crosta terrestre.	9
3.2	Espectro de distribuição em energia de um processo de emissão o β	15
3.3	Representação da emissão da radiação gama pelo núcleo	16
3.4	Nuclídeos da série do ^{238}U	17
3.5	Nuclídeos da série do ^{232}Th	18
3.6	Representação do Efeito Fotoelétrico	20
3.7	Representação do Efeito Coptom	22
3.8	Árvore da Araucária (<i>Araucária Angustifolia</i>)	28
3.9	Partes da Pinha da araucária	29
3.10	Formas de preparação para o consumo do pinhão.	30
4.1	Configuração dos componentes eletrônicos que compõem o sistema de detecção.	35
4.2	Sistema de aquisição de dados para metodologia de espectrometria gama instalado no LFNA-UEL	36
4.3	Porta amostras utilizado na espectrometria de raios gama.	37
4.4	Esquema de atividades feitas para a prepação das amostras	45
4.5	Codificação das amostras de rotina das polpas para a espectrometria gama	48
4.6	Codificação das amostras de casca para a espectrometria gama	49
5.1	Exemplo do espectro gama da polpa da araucária.	52
5.2	Exemplo do espectro gama da casca da araucária	53
5.3	Superposição dos espectros de polpa e casca de pinhão de araucária.	54
5.4	Eficiência em energia calculada com a amostra certificada 1	55
5.5	Atividade (A) em Bq/kg de ^{226}Ra por kilo de pinhão	60
5.6	Atividade (A) em Bq/kg, de ^{228}Ra	61
5.7	Atividade (A) em Bq/kg, para ^{40}K medidos nas amostras de pinhão da araucária	65
5.8	Atividade (A) em Bq/kg, para ^{137}Cs medidos nas amostras de pinhão da araucária	66

5.9	Atividades do ^{137}Cs , ^{226}Ra e ^{228}Ra calculadas nas amostras de polpa por kg in natura	67
5.10	Gráfica de sedimentação para as amostras de polpa.	71
5.11	Biplot para as componentes PC1 e PC2 nas amostras de polpa.	72
5.12	Gráfico Biplot para as componentes PC1vsPC3 e PC1vsPC4 nas amostras de polpa	74
5.13	Dendrograma das amostras de polpa agrupadas pela semelhança das atividades de ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K	75
5.14	Gráfico de sedimentação para as amostras de polpa e casca.	77
5.15	Gráfico Biplot para as componentes PC1 e PC2 nas amostras de polpa e casca	78
5.16	Gráfico Biplot para as componentes PC1vsPC3 e PC1vsPC4 nas amostras de polpa e casca	79
5.17	Dendrograma das amostras de polpa e casca agrupadas pela semelhança das atividades de ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K	80

Lista de Tabelas

1.1	Quantidade Comercializada em 2012 ocorrida no estado do Paraná. . .	2
1.2	Composição pinhão cozido e cru (g/100g)*.	4
3.1	Características de alguns elementos emissores alfa	13
3.2	Radionuclídeos utilizados como fontes de excitação.	23
4.1	Algumas características do ^{137}Cs e ^{60}Co	32
4.2	Massa, em gramas, de RGTh -1, RGU-1 RGK-1 adicionada na preparação das amostras de calibração.	41
4.3	Coeficientes de dose efetiva comprometida (e (g)) por unidade de ingestão para membros do público.	43
4.4	Especificações do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva Shimadzu EDX-720	44
4.5	Amostras de pinhão de araucária e origens	46
4.6	Codificação usada nas atividades medias da polpa e nas amostras de rutina da casca de pinhão de araucária	49
4.7	Massas em g secas das amostras analisadas	50
5.1	ANOVA referente ao ajuste linear aplicados os dados do gráfico da curva de calibração em eficiência	56
5.2	Linhas gama em keV usadas para estimar as atividades dos respectivos radionuclídeos nas amostras de rotina.	57
5.3	Atividade (A) , desvio (σ) e o AMD em Bq/kg para radionuclídeos ^{214}Pb e ^{214}Bi nas amostras de polpa medidas.	57
5.4	Atividade (A), desvios (σ) e AMD em Bq/kg para ^{228}Ac , ^{212}Pb e ^{208}Tl medidos nas amostras de polpa	58
5.5	Atividade (A) com os desvios (σ) em Bq/kg, para ^{226}Ra e ^{228}Ra calculadas nas amostras de polpa de pinhão da araucária por kg in natura	59
5.6	Atividade (A), desvio (σ) e AMD para o ^{40}K medidos nas amostras . . .	62
5.7	Atividade (A) em Bq/kg, desvio (σ) para o ^{137}Cs medidos nas amostras .	63
5.8	Atividade (A)e desvio (σ) em Bq/kg, para ^{137}Cs e ^{40}K calculadas nas amostras de polpa de pinhão da araucária por kg in natura	64
5.9	Atividade (A) em Bq/kg, desvios (σ) para radionuclídeos ^{214}Pb e ^{214}Bi medidos nas amostras da casca do pinhão de araucária	68
5.10	Atividade (A)e desvio (σ) em Bq/kg, desvios para radionuclídeos ^{228}Ac , ^{212}Pb e ^{208}Tl medidos nas amostras da casca do pinhão de araucária . .	68

5.11	Atividade (A) e desvio (σ) em Bq/kg, para ^{226}Ra e ^{228}Ra calculadas nas amostras de casca de pinhão da araucária por kg in natura	69
5.12	Atividade (A) e desvio (σ) em Bq/kg, desvios para o ^{40}K e o ^{137}Cs medidos nas amostras	69
5.13	Atividade (A) em Bq/kg, desvio (σ) para o ^{137}Cs e ^{40}K calculadas nas amostras de casca de pinhão da araucária por kg in natura	70
5.14	Estimação de consumo por habitante de pinhão de araucária usando dados dos CEASA's e IBGE.	81
5.15	Doses efetivas comprometidas (D_{ec}) por ingestão (Sv/ano) por idade, referente ao consumo de Pinhão de araucária estimada para o Paraná.	82
5.16	Elementos identificados nas amostras de pinhão de araucária.	83
5.17	Intensidade (int) e desvio (σ) dos elementos predominantes na casca obtidas por fluorescência de raios X.	85
5.18	Intensidade (int) e desvio (σ) dos elementos predominantes na polpa em pastilhas obtidas por fluorescência de raios X.	86
5.19	Intensidade (int) e desvio (σ) dos elementos predominantes na polpa em pó obtidas por fluorescência de raios X.	87
5.20	Concentração de atividades para o ^{40}K e ^{137}Cs em alguns alimentos no Brasil em Bq/kg.	88
5.21	Recopilação de dados sobre a composição de elementos da farinha de pinhão (broto e polpa separadamente) cru, cozido e assado na matéria.	89

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	6
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1	Radioatividade natural	8
3.1.1	Origem dos elementos	8
3.1.2	Decaimento Radioativo	10
3.1.3	Tipos de Decaimento Radioativo	12
3.1.3.1	Desintegração Alfa	12
3.1.3.2	Desintegração Beta	13
3.1.3.3	Captura Eletrônica (EC)	15
3.1.3.4	Decaimento Gama	16
3.1.4	Séries de Decaimentos Radioativo	16
3.1.5	Radionuclídeos em Alimentos	18
3.1.6	Interação da Radiação com a Matéria	19
3.1.6.1	Efeito Fotoelétrico	20
3.1.6.2	Efeito Compton	21
3.2	Fluorescência de raios X	22
3.2.1	Excitação dos elementos	23
3.3	Análises de componentes principais	24
3.3.1	Biplot	27
3.3.2	Análise de Cluster	27
3.4	Pinheiro de Araucária	28
3.4.1	Formas de consumo do Pinheiro araucária	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	Espectrometria gama	31
4.1.1	Detector semiconductor	31
4.1.2	Calibração em Energia	32
4.1.3	Eficiência de Detecção	32
4.1.4	Blindagem do Sistema de Detecção	33
4.1.5	Resolução em Energia	33
4.1.6	Tempo Morto De Um Detector	34
4.1.7	Eletrônica Nuclear	35
4.1.7.1	Pré-amplificador:	35

4.1.7.2	Amplificador	36
4.1.7.3	Placa multicanal	36
4.1.8	Geometria Utilizada para a espectrometria gama	37
4.2	Análise	37
4.2.1	Expressão para o Cálculo da Atividade	37
4.2.2	Limite Mínimo de Detecção (LLD) e Atividade Mínima Detectável (AMD)	38
4.2.3	Calibração em Eficiência	39
4.2.3.1	Amostras de calibração em energia	40
4.2.4	Dose efetiva comprometida	42
4.3	Espectrometria por fluorescência de raios x	43
4.4	Amostragem	45
4.4.1	Compra do pinhão	45
4.4.2	Cocção do pinhão	46
4.4.3	Separação da casca e da polpa	47
4.4.4	Secagem	47
4.4.5	Trituração e moagem	47
4.4.6	Preparação das amostras para espectrometria gama	47
4.4.7	Codificação das amostras para identificação	48
4.4.7.1	Preparação das Amostras para a Fluorescência de raios X	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Espectros obtidos para amostras de pinhão de araucária por espectrometria gama	51
5.2	Curva de eficiência em energia	54
5.3	Atividade dos radionuclídeos	56
5.3.1	Atividade nas amostras de polpa de pinhão da araucária	56
5.3.2	Atividade nas amostras de casca de pinhão da araucária	67
5.4	Análises por componentes principais	70
5.4.1	Análises por componentes principais nas amostras de polpa	70
5.4.2	Análises por componentes principais com as atividades nas polpas e casca.	76
5.4.3	Cálculo da Dose efetiva comprometida	81
5.5	Análises qualitativas das amostras de pinhão	83
5.6	Comparação dos resultados com a literatura	88
6	Conclusões	90

1 INTRODUÇÃO

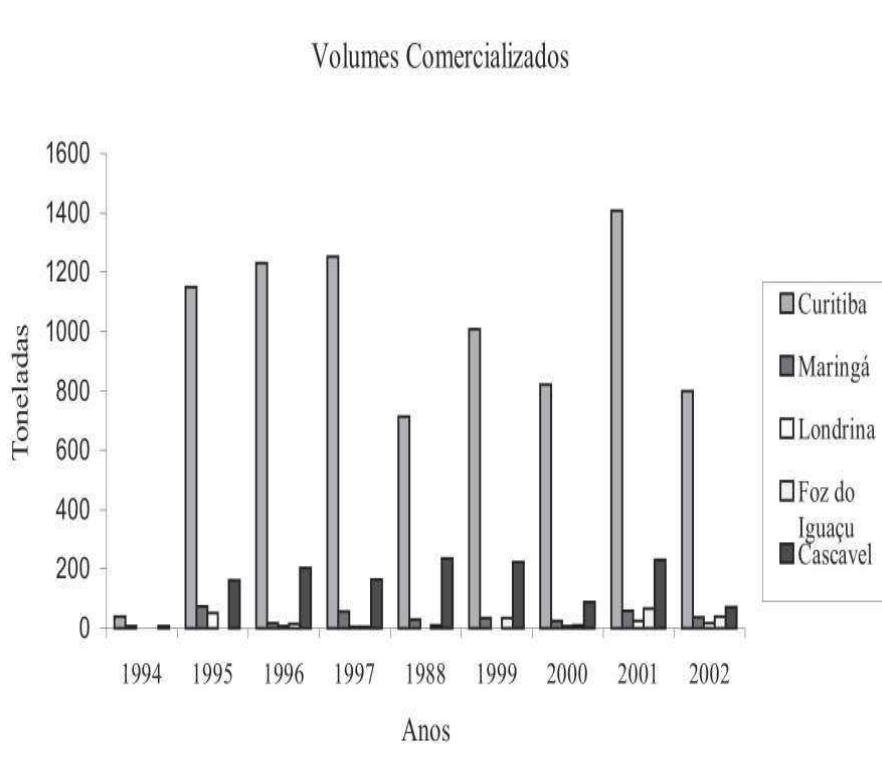
A Araucária (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) conhecida como o Pinheiro do Paraná, segundo Dos Santos (2002) é encontrada na parte leste e central do planalto meridional do Brasil, abarcando os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, até uma pequena região do estado de São Paulo e na Serra da Mantiqueira de Minas Gerais. A araucária ocorre também na província Argentina de Misiones e também existem remanescentes no Paraguai na Bacia do Rio Paraná [Santos et al. 2002].

O Estado do Paraná é um dos maiores produtores de pinhão segundo Dos Santos (2002). A araucária é uma fonte de produtos florestais, tanto madeiráveis como não - madeiráveis. Foi importante para o desenvolvimento econômico do estado. O pinhão, semente da araucária, é um alimento de consumo elevado pela fauna silvestre e pelo homem. Embora o pinhão seja consumido, ele não é bem aproveitado devida a dificuldade do processamento da semente de acordo com Dos Santos (2002).

Segundo a Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento - SEAB, na safra de 1997/1998 mostradas na figura 1.1 a produção total do estado foi de 1.587.460 kg, sendo que deste volume, os municípios de Campo Largo e General Carneiro foram mais expressivos, com respectivamente 7,5 e 6,3% sendo os maiores produtores nesses anos. De acordo com Balbinot (2009) as cifras oficiais podem ter uma considerável discrepância, pela venda informal ou clandestina nas áreas rurais de pinhão.

De acordo com Balbinot (2009) os volumes comercializados pela CEASA's (Centrais de Abastecimento do Paraná S/A) de Curitiba, Maringá, Londrina, Foz do Iguaçu e Cascavel, chegou-se a um volume total comercializado de 10.429 toneladas de pinhão, no período de agosto de 1994 a junho de 2002, que corresponde a uma média anual de quase 1.300 toneladas. A figura 1.2 apresenta a quantidade comercializada nos diferentes CEASA's durante o período de agosto de 1994 a junho de 2002.

Figura 1.1: Quantidade de pinhão comercializada nos CEASA's de Curitiba, Maringá, Londrina, Foz do Iguaçu e Cascavel, no período de agosto de 1994 a junho de 2002.



Fonte: Balbinot (2009, p. 6)

De acordo com Balbinot (2009) o maior ponto de comércio de pinhão é Curitiba e seguido de Maringá, tanto Foz de Iguaçu e Londrina ficaram como cidades de baixo consumo de acordo com a figura 1.1. Dados obtidos do CEASA's no ano 2012 indicam que o maior consumo neste ano foi na cidade de Curitiba e Cascavel, os dados são mostrados na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Quantidade Comercializada em 2012 ocorrida no estado do Paraná.

Municípios com CEASA's	Toneladas de Pinhão	Porcentagem %
Curitiba	511,04	76,5
Cascavel	106,1	15,9
Foz do Iguaçu	30,25	4,5
Maringá	14,68	2,2
Londrina	6,05	0,9

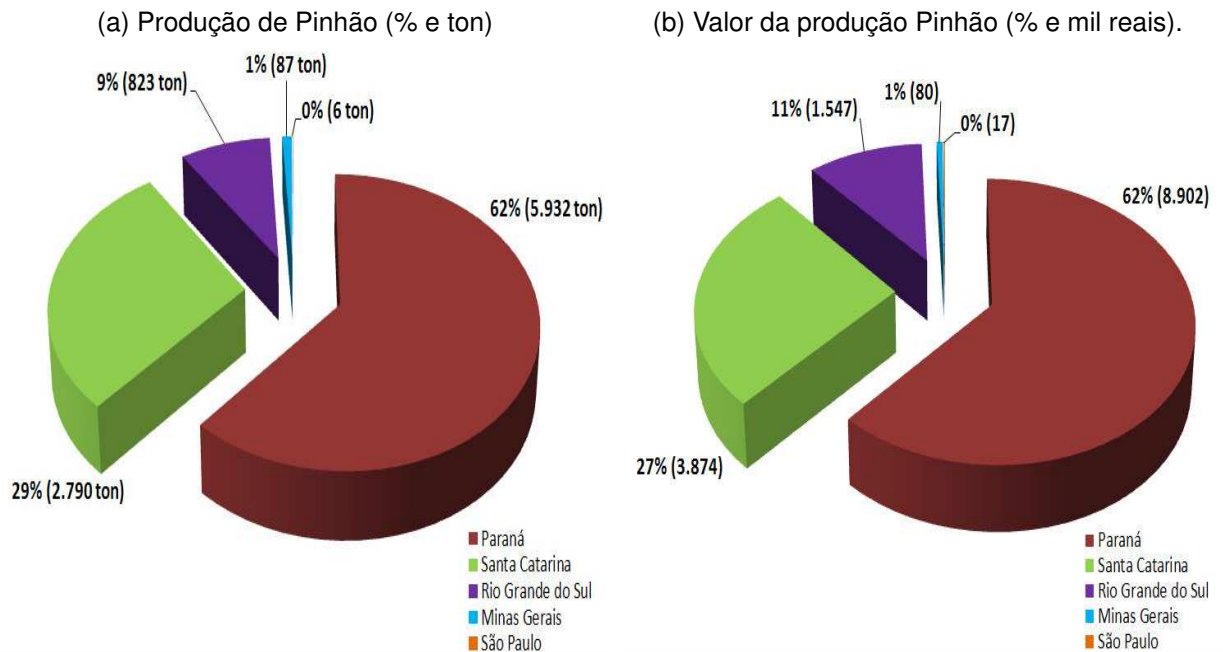
Fonte: CEASA's (2013)

A tabela 1.1 indica o alto consumo de pinhão em Curitiba em 2012, mas Maringá diminuiu o consumo até Cascavel ficar no segundo lugar em consumo de pinhão. Entretanto o consumo de pinhão na cidade de Londrina, em comparação

das outras cidades do Paraná.

Os dados proporcionados pela IBGE (2013) relatam que a produção de pinhão na região sul do Brasil pertencem aos 99% da produção total. Na figura 1.2 apresenta os valores de produção e o impacto destes na economia.

Figura 1.2: Produção e Valor de Pinhão em diferentes estados.



Fonte: IBGE, 2013

O Estado do Paraná é o maior produtor e consumidor brasileiro de pinhão, alcançando um volume de produção de 62%, quanto em relação ao valor da produção no ano de 2012 (R\$ 8,9 milhões) para (5.932 ton.) de pinhão produzido. O segundo principal produtor de pinhão é o Estado de Santa Catarina, sendo quase a metade da produção do Estado de Paraná.

De acordo com Leite (2007) o pinhão tem alto teor nutricional. A polpa é a parte comestível, crua é muito dura, por isso para o consumo humano ela é cozida na água (a forma mais comum de preparação), mas existem animais silvestres que consomem o pinhão cru como roedores e pássaros.

É apresentada o conteúdo nutricional do pinhão cru e cozido mostrado na tabela 1.2.

Tabela 1.2: Composição pinhão cozido e cru (g/100g)*.

Composição de Pinhão	crú	cozido
Umidade	49,5 ± 0,02	50,35 ± 0,71
Cinzas	1,60 ± 0,01	1,41 ± 0,02
Proteínas	3,57 ± 0,05	3,31 ± 0,05
Lipídios	1,26 ± 0,07	1,26 ± 0,09
Fibras solúveis	0,63 ± 0,13	0,55 ± 0,18
Fibras insolúveis	4,26 ± 0,20	5,17 ± 0,25
Amido	36,28 ± 0,11	34,48 ± 0,72
Açúcares solúveis	2,43 ± 0,16	0,64 ± 0,13

Fonte: Adaptado de Leite (2007)

A tabela 1.2 mostra o alto teor de água nas sementes além do alto conteúdo de amido no pinhão, o qual foi comentado por Gama (2010) e Thys (2009) como um futuro ponto de exploração industrial do pinhão.

Uma grande preocupação são os riscos da radioatividade, como ela está presente no cotidiano de nossas vidas. A radioatividade faz parte de nosso entorno por exemplo no solo, nas rochas e até em alimentos.

Os trabalhos encontrados na literatura avaliaram o conteúdo nutricional, a caracterização química e algumas propriedades físico-químicas das sementes de pinhão (GAMA et al., 2010; SOUZA, 2014).

O uso da casca de pinhão para a remoção de corantes têxteis como bioissorvente também foi analisada.(ROYER, 2008).

Este trabalho traz resultados sobre atividades, limites mínimos de detecção e doses efetivas comprometidas a partir das amostras de pinhão comercializados na cidade de Londrina, sendo este o primeiro trabalho que estuda a doses efetivas do pinhão por ingestão.

A exposição à radiação acontece diariamente por fontes presentes em nossa vida cotidiana. Essas fontes podem ser solos, ar, água e inclusive nossos alimentos. Existem trabalhos de amostras ambientais que estudam rochas, alimentos, solos, etc que identificam e quantificam radionuclídeos em amostras ambientais (BASTOS; APPOLONI, ; EVANS; DEKKER, 1968). Trabalhos como esses aportam uma informação valiosa para a comparação de dados e ter um registro de

radionuclídeos em amostras ambientais em diferentes períodos de tempo.

A motivação principal do trabalho foi que no Parana a produção de pinhão da araucária é elevado como já foi descrito anteriormente a pesar do baixa taxa de consumo do mesmo, e não existem estudos da quantidade de doses por ingestão de radiação por pinhão de araucária. Porém, o objetivo principal marcado foi a identificação de radionuclídeos presentes e a estimação de doses desses no pinhão de araucária, além de um estudo multi elementar.

A estimação da procedência das amostras de origem desconhecida, utilizando análises de componentes principais e agrupamento hierárquico é o objetivo secundário neste trabalho.

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

Luz Filho (2014) analisou amostras de banana nanica, prata e maçã produzida na região de Londrina, Paraná determinando os níveis de radiação natural e a contaminação por metais nas amostras de banana, por espectrometria de raios gama com um detector de HPGe com uma eficiência relativa de 60% para se determinar o nível de radiação nestas amostras. A análises de contaminantes metálicos foi feita com a fluorescência de raios X foi aplicada com um espectrômetro de bancada da Shimadzu modelo EDX-720. Ele identificou a presença de Fe, S, Si, Ca, K e P em todos os tipos de banana. Os resultados obtidos pela espectrometria gama das atividades para o ^{226}Ra nas amostras de banana variaram de 0,132 - 0,323 Bq/kg. Já o intervalo de atividade medida para o ^{228}Ra nestas amostras foi de 0,258 - 0,568 Bq/kg. Para o ^{40}K as atividades foram de 108,3 - 187,2 Bq/kg. A atividade mínima detectável para o ^{137}Cs foi menor que 0,05 Bq/kg.

Um estudo realizado por Santos et al. (2002) que tinha como objetivo a determinação das concentrações de ^{40}K , em alimentos consumidos pelos habitantes da cidade de Rio de Janeiro. Os principais alimentos consumidos se encontraram na faixa de 20-544 nq/kg úmido e a ingestão por dia foi estimada em 61 Bq.

Pietrzak Flis et al. (1997) determinou da dose efetiva anual por ingestão de alimentos do ^{226}Ra , ^{210}Po e ^{210}Pb para a população adulta em regiões do centro, norte e nordeste da Polônia foi realizada por Pietrzak Flis (1997). O teor de radionuclídeos foi determinada na dieta diária incluindo o cálculo da dose de água potável ingerida na zona central de Polônia. O consumo anual dos gêneros alimentícios foi estimado com base ao consumo médio anual. A partir do coeficiente de consumo dos alimentos e as doses, foram calculadas as doses efetivas anuais. A dose de ^{210}Po e ^{210}Pb foi aproximadamente de 54 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$, e a dose de ^{226}Ra foi de 4 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$.

Melquiades e Appoloni (2004) realizaram medidas de traços radioativos em leite em pó foram realizados através da espectrometria gama de alta resolução. Identificando os radionuclídeos ^{40}K , ^{137}Cs e ^{232}Th (obtido do ^{208}Tl), cujas atividades foram calculadas de acordo com as normas da Agência Internacional de Energia Atômica, estes apresentaram níveis normais para as leites analisados.

Martins et al. (2012) realizou um estudo para avaliar a associação dos níveis de radioatividade, selênio e aflatoxinas em castanha do Brasil de exportação. As determinações de selênio foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e aflatoxinas foram detectadas por LC-MSMS. A radioatividade dos radionuclídeos ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra foi medida por espectrometria gama de alta resolução.

Sives et al. (2008) determinou de radioatividade natural em erva mate (*Ilex paraguayensis Saint Hilaire*) foi realizada mediante a espectrometria gama com um detector de GeHP, foram analisadas a presença de radionuclídeos naturais e artificiais, onde a maior contribuição de atividade encontrada foi para o ^{40}K , as cadeias do Tório e Urânio ficaram abaixo do LLD. Em algumas amostras se observaram a presença do ^{137}Cs .

Dragonovic et al. (2006) realizou uma classificação de amostras de solo de acordo com a sua origem geográfica utilizando espectrometria de raios gama e análise de componentes principais (ACP) foi utilizada para a classificação das amostras de solo de diferentes na Sérvia e Montenegro. Com base em atividades de radionuclídeos ^{226}Ra , ^{238}U , ^{235}U , ^{40}K , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{232}Th e ^7Be detectado por espectrometria de raios gama, a classificação dos solos segundo a origem geográfica foi realizada aplicação do ACP e o resultado obtido na classificação foi de 86,0% das amostras classificadas corretamente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RADIOATIVIDADE NATURAL

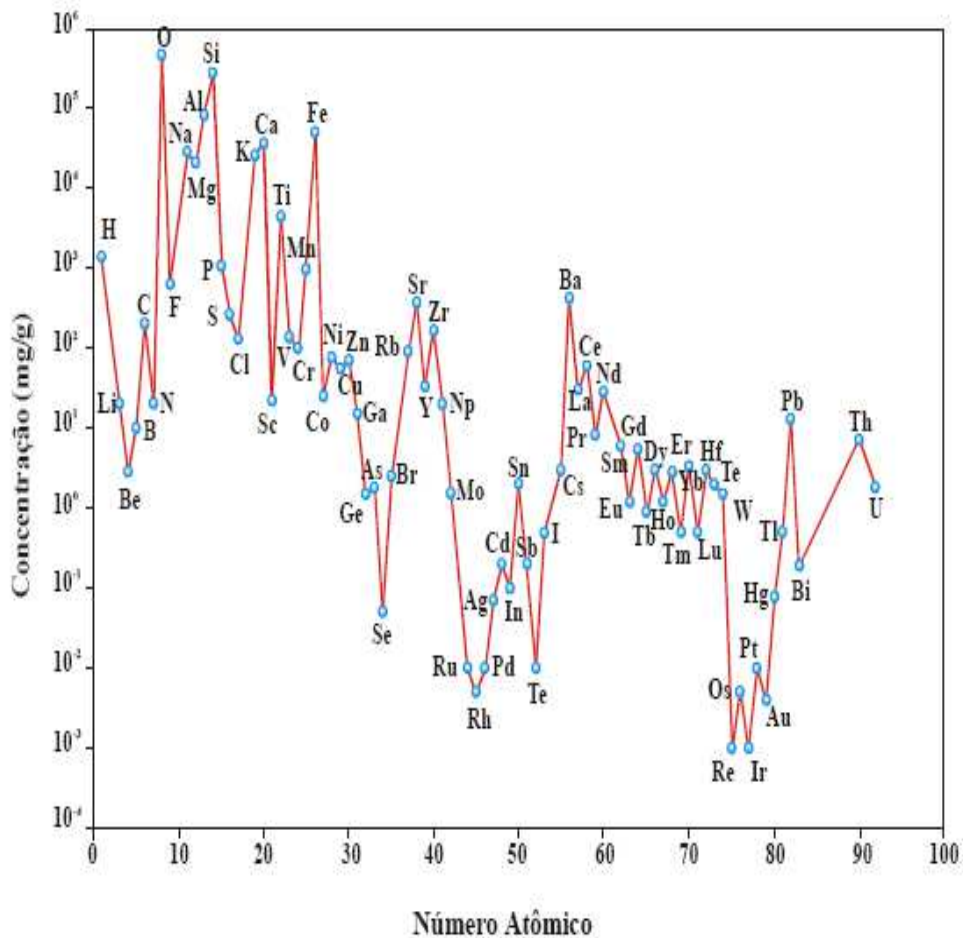
É chamada radioatividade natural aquela existente na natureza sem a intervenção humana. A radiação de fundo deve-se quase exclusivamente pela presença de átomos radioativos no meio ambiente (rochas, terra e pela radiação cósmica) (SCHEIBEL, 2006).

3.1.1 Origem dos elementos

As teorias sobre a origem dos elementos químicos no universo e na terra indicam as estrelas como os locais onde desenvolvem os processos de síntese. As estrelas, compostas inicialmente de hidrogênio, nos diversos estágios de sua evolução, conseguem formar muitos elementos químicos por meio de reações nucleares de fusão, induzidas por temperaturas na faixa de 10^7 a 10^{10} K provocadas por contrações gravitacionais de suas massas e pela energia liberada nas reações. O conteúdo e a massa da estrela estabelecem o caminho de sua evolução. A produção em larga escala de elementos químicos ocorre na fase de "explosão de supernova" que algumas estrelas atingem, se suas massas forem 4 a 8 vezes maiores que a massa do Sol. Neste evento catastrófico, de duração média de 2 segundos, é sintetizada a maioria dos núcleos conhecidos (TAUHATA et al., 2003).

Na figura 3.1 se apresentam as médias dos elementos na crosta terrestre, onde se pode observar que o oxigênio é o elemento mais presente em nosso planeta.

Figura 3.1: Concentração média dos elementos da crosta terrestre.



Fonte: Tauhata (2003)

Devido ao processo de captura rápida de nêutrons durante o processo de explosão da supernova, a maioria dos núcleos dos elementos químicos sintetizados são instáveis. Num pequeno intervalo de tempo, muitos deles se tornam estáveis ao emitir radiações, por ter meia-vida muito pequena. Os nuclídeos de meia-vida longa podem compor, juntamente com os estáveis, os objetos cósmicos e a crosta terrestre, por mecanismo de acumulação gradual. O ^{40}K , o ^{238}U , o ^{235}U , e o ^{232}Th contribuem, juntamente com os radionuclídeos originados pelos seus decaimentos e os cosmogênicos, para a radioatividade natural da crosta terrestre (TAUHATA et al., 2003).

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: ^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na , e ^{85}Kr (TAUHATA et al., 2003).

Além dos radionuclídeos naturais, e os radionuclídeos cosmogênicos, também pode-se encontrar hoje na natureza alguns radionuclídeos que foram produzidos pelo próprio homem. Produto do vazamento em reatores nucleares, e testes ou explosões de bombas nucleares propiciaram o surgimento de vários elementos radioativos. Esses radionuclídeos são chamados de artificiais (LUZ-FILHO VIVIANE SCHEIBEL, 2009; PONTEDEIRO, 2006).

3.1.2 Decaimento Radioativo

Os núcleos são sistemas ligados com A núcleons, com Z prótons e $N = A - Z$ nêutrons. Os números A , Z e N denotam, o número de massa, o número atômico e o número de nêutrons do átomo. São essas grandezas aquelas que definem as propriedades dos elementos químicos. A notação que usaremos para qualquer X elemento químico é A_ZX ou simplesmente $X(Z, A)$ (CHUNG, 2001).

Núcleos em seu estado natural podem emitir radiações. Isso foi descoberto por Henri Becquerel (1886), e pesquisas feitas pelo casal Pierre e Marie Curie deram um entendimento do fenômeno. Anos depois, em 1934, Joliot e Curie (a filha) verificaram que a radioatividade pode ser artificialmente induzida (CHUNG, 2001).

Todo e qualquer processo de emissão de radiação por parte de um nuclídeo radioativo (natural ou artificial) recebe o nome de desintegração nuclear ou decaimento nuclear. Os principais processos de decaimento são o alfa, beta e gama, que serão detalhados posteriormente (CHUNG, 2001).

Seja uma amostra de um nuclídeo radioativo, da ordem do número de Avogadro N_a ($N_a = 6,022 \times 10^{23} / mol$). Supondo que todos os núcleos da amostra tenham igual probabilidade de decair, independentemente da concentração da amostra. 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, esta quantidade variará com o tempo, já que os nuclídeos vão decaindo para outros radionuclídeos. A equação que rege o processo de decaimento nuclear é:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}. \quad (3.1)$$

Onde $N(t)$ é quantidade de átomos presentes depois de um tempo t , N_0 o número de átomos presentes no tempo $t = 0$ e λ a constante de proporcionalidade que é a probabilidade de um núcleo decair por unidade de tempo (CHUNG, 2001).

Portanto, todos os processo de decaimento dependem única e exclusivamente da constante de decaimento λ , que deve ser diferente para diferentes processos e deve ser função das propriedades do núcleo radioativo. Então a equação 3.1 descreve a quantidade de amostra presente inicialmente e como ela vai diminuindo com um tempo t .

O conceito de atividade de uma amostra é o número de decaimentos por segundo. Obtida matematicamente ao multiplicar a equação 3.1 por λ ambos lados, o resultado apresentará a variação da atividade com o tempo.

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t}. \quad (3.2)$$

Onde $A(t)$ é atividade em um dado tempo t , A_0 é a atividade inicial, quando $t = 0$, λ 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 diminui com passar do tempo (CHUNG, 2001).

A radioatividade pode também ser descrita por outras quantidades diferentes da constante de desintegração. Por exemplo a meia-vida $t_{1/2}$, definida como o tempo o qual a amostra do material radioativo é reduzida à metade do seu valor (CHUNG, 2001).

Colocando $N(t) = N_0/2$ na equação 3.1 temos que:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (3.3)$$

Tambem é muito usada a vida média τ , que é definida como a média ponderada dos tempos de vida de cada núcleo da amostra:

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t(-dN) = \int_0^{\infty} t\lambda e^{-\lambda t} dt = 1/\lambda. \quad (3.4)$$

ou

$$\tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}. \quad (3.5)$$

A vida média é o inverso da constante de desintegração e é igual a $t_{1/2}$ a menos do fator $1/\ln 2 \simeq 1,443$ (CHUNG, 2001).

3.1.3 Tipos de Decaimento Radioativo

Serão expostos alguns dos tipos de decaimento radioativo, mas, esses não são os únicos, porém podem-se destacar: a desintegração beta, a desintegração alfa, a captura eletrônica e a desexcitação gama.

3.1.3.1 Desintegração Alfa

A desintegração alfa ou decaimento alfa é a desintegração radiativa na qual um núcleo atômico emite uma partícula alfa e converte-se em um núcleo com quatro unidades a menos de número de massa e duas unidades menos de número atômico. Este tipo de desintegração é típico dos núcleos atômicos muito pesados.



O núcleo emissor tem seu número de massa reduzido em 4 unidades já que perde quatro núcleons e tem o seu número atômico reduzido em 2 unidades já

que perde dois prótons (CHUNG, 2001). Um exemplo de desintegração alfa, é quando o núcleo $^{232}_{90}\text{Th}$ decai para o núcleo do $^{228}_{88}\text{Ra}$, como está descrito na equação seguinte:



As partículas α têm uma interação forte com a matéria, sendo rapidamente absorvidas. A emissão alfa é monoenergética e apresenta um intervalo de 4 a 6 MeV, e aquelas que tem mais probabilidade de decair são os núcleos mais pesados. A maioria dos decaimentos alfa ocorre de um estado excitado diretamente para o estado fundamental do núcleo filho (CHUNG, 2001).

Tabela 3.1: Características de alguns elementos emissores alfa

Isotopo	Meia vida	Energia [MeV]	Ocorrencia
^{241}Am	432.2 a.	5,486	85%
		5,443	13%
^{210}Po	138.376 d.	5,305	100%

Fonte: Leo (1194)

A tabela 3.1 apresenta características de alguns elementos com desintegração alfa. A energia das partículas apresentadas oscilam entre 5 a 6 MeV.

Pelo fato de serem providas com uma carga dupla $+2e$, 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 sua energia, sendo então pequeno o seu alcance. Por exemplo, a partícula alfa que possua energia da ordem de 5 MeV terá um alcance no ar da ordem de poucos centímetros (LEO, 1994; BURCHAM, 1974).

3.1.3.2 Desintegração Beta

A desintegração beta ou emissão beta é um processo no qual um nuclídeo instável emite uma partícula beta para compensar a relação existente entre nêutrons e prótons no núcleo. As betas são partículas carregadas, em módulo, com a mesma carga e massa de um elétron. Elas podem ser um elétron ou um pósitron (LEO, 1994).

As partículas beta dependendo do tipo de interações que ocorrem no interior do núcleo com os nêutrons ou com os prótons, podem ser subdivididas em beta menos (β^-) e beta mais (β^+).

1. **Decaimento Beta mais** (β^+) ocorre quando o núcleo possui excesso de prótons. Neste, o próton pode se transformar em um nêutron



Onde e^+ e ν são respectivamente um pósitron e um neutrino que são emitidos. O número atômico diminui uma unidade após sofrer um decaimento beta mais.

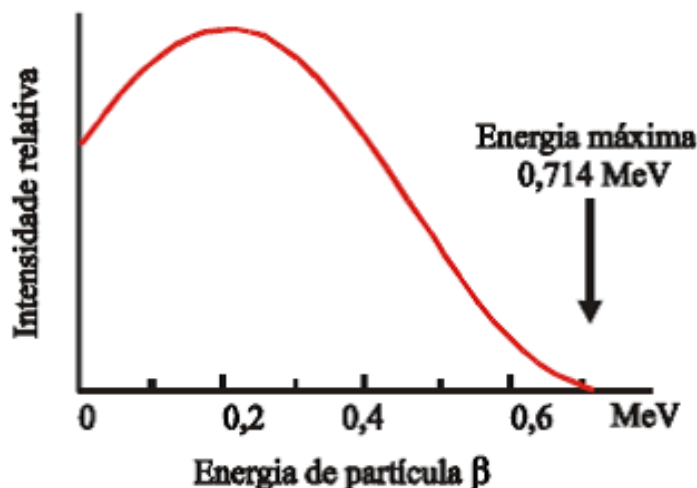
2. **Decaimento Beta menos** β^- ocorre quando o núcleo possui excesso de nêutrons, onde este núcleon se converte em um próton num processo inverso ao do decaimento β^+



Onde e^- é um elétron e $\bar{\nu}$ é um antineutrino, onde ambos são emitidos durante a reação, depois do decaimento β^- . O núcleo ganha um próton, o seu número atômico é aumentado em uma unidade (LEO, 1994).

O espectro de energia da desintegração beta é contínua, por exemplo na figura 3.2

Figura 3.2: Espectro de distribuição em energia de um processo de emissão o β .



Fonte: Adaptado de Tauhata (2003).

O espectro β^+ tem forma semelhante à do espectro β^- , porém um pouco distorcido para a direita, devido à repulsão da carga elétrica positiva concentrada no núcleo. O espectro β^- detectado, difere um pouco do emitido pelo β^+ , devido à atração elétrica do núcleo e repulsão dos elétrons atômicos, que o distorce para à esquerda, no sentido da região de baixa energia. A energia de radiação beta é normalmente representada por seu valor máximo, embora uma melhor caracterização seja dada pelo seu valor médio e pela distribuição características da mesma (TAUHATA et al., 2003).

3.1.3.3 Captura Eletrônica (EC)

A captura eletrônica é um processo na qual um elétron normalmente da camada K, combina-se ou é capturado por um próton do núcleo e forma um nêutron e um neutrino

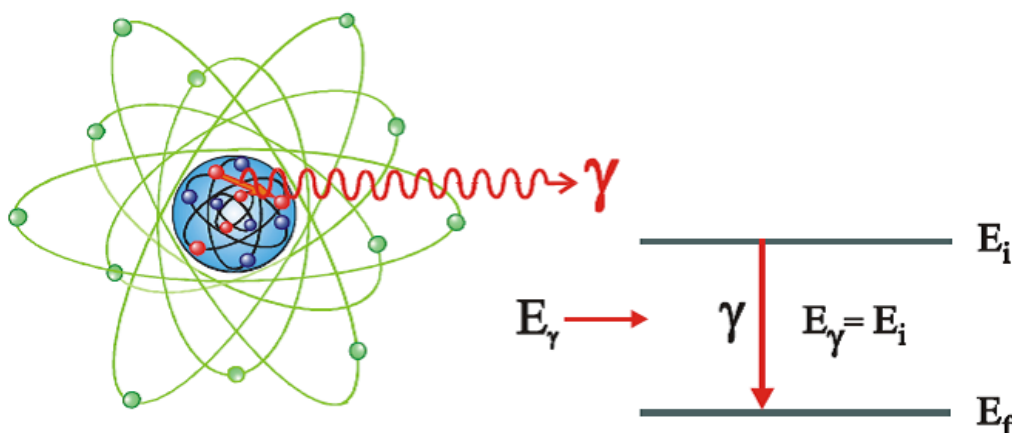


Onde p é o próton, e^- é o elétron capturado, n é o nêutron e ν_e é o neutrino emitido no processo. A energia de emissão neste tipo de processo é menor a 1,022 MeV

3.1.3.4 Decaimento Gama

Quando um núcleo decai por emissão de radiação alfa ou beta, geralmente o núcleo residual tem seus núcleons fora da configuração de equilíbrio, ou seja, estão alocados em estados excitados. Assim para atingir o estado fundamental, emitem a energia excedente na forma de radiação eletromagnética, denominada radiação gama (γ), conforme a ilustrado na Figura 3.3

Figura 3.3: Representação da emissão da radiação gama pelo núcleo



Fonte: adaptado de Tauhata (2003)

A emissão de radiação gama (γ) é o principal processo de liberação de energia, como é mostrado teoricamente na mecânica quântica e verificado experimentalmente. Excesso de energia no núcleo de um átomo é feita na forma de radiação eletromagnética com energia definida

$$E_{\gamma} = E_i - E_f = h \cdot \nu. \quad (3.11)$$

Onde E_i é a energia inicial, E_f é a energia final, h é constante de Planck, e ν é frequência da radiação.

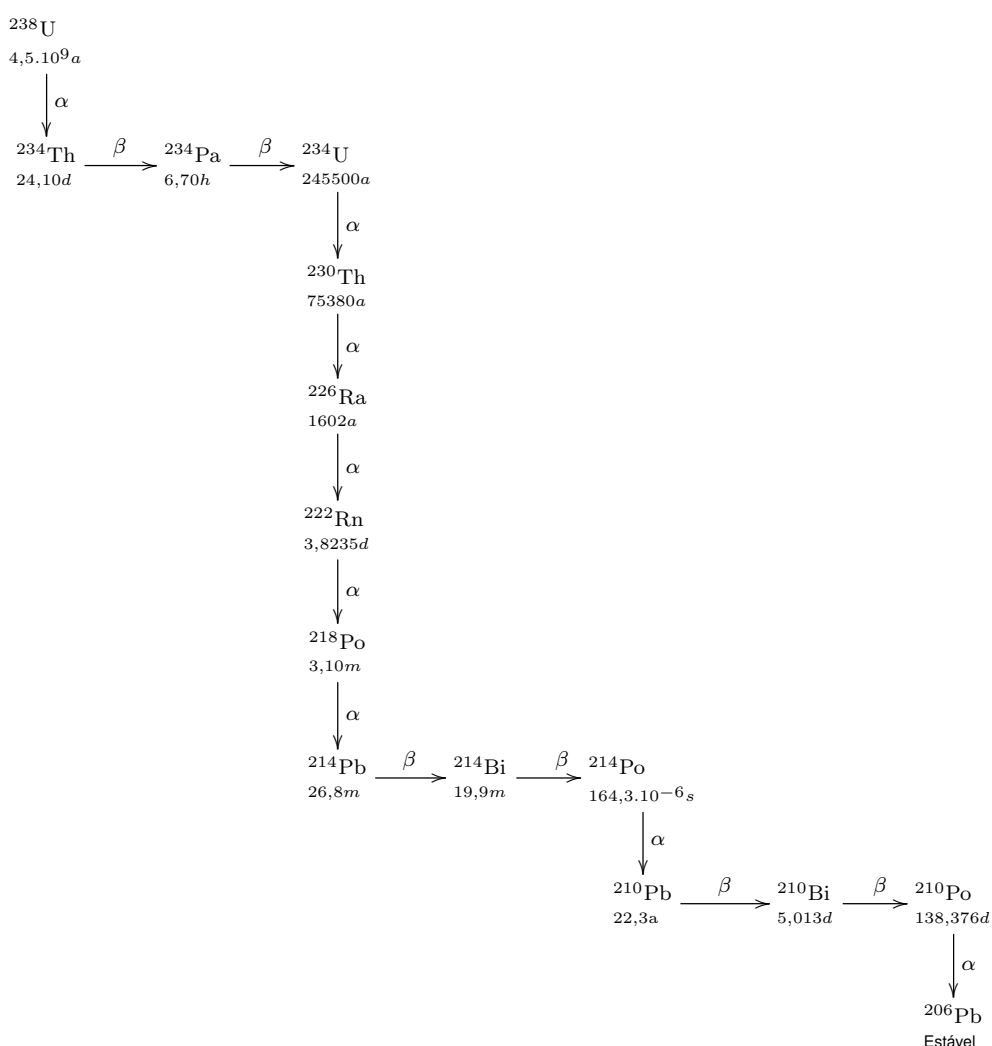
3.1.4 Séries de Decaimentos Radioativo

Um dado núcleo decai dando origem a um outro núcleo também radioativo, que por sua vez pode ainda decair para um novo núcleo que também

seja radioativo e assim por diante até que chegue a um núcleo estável terminando a cascata de decaimentos.

Há, na natureza três grandes cadeias de decaimentos ainda existentes. As duas mais importantes e significativas, devido sua abundância na natureza, são a série do Urânio e a série do Tório, que possuem respectivamente, abundância natural de 99,27% e 100%. A terceira série é a do Actínio, que começa com o ^{238}U e sua abundância natural é de apenas 0,7%.

Figura 3.4: Nuclídeos da série do ^{238}U .



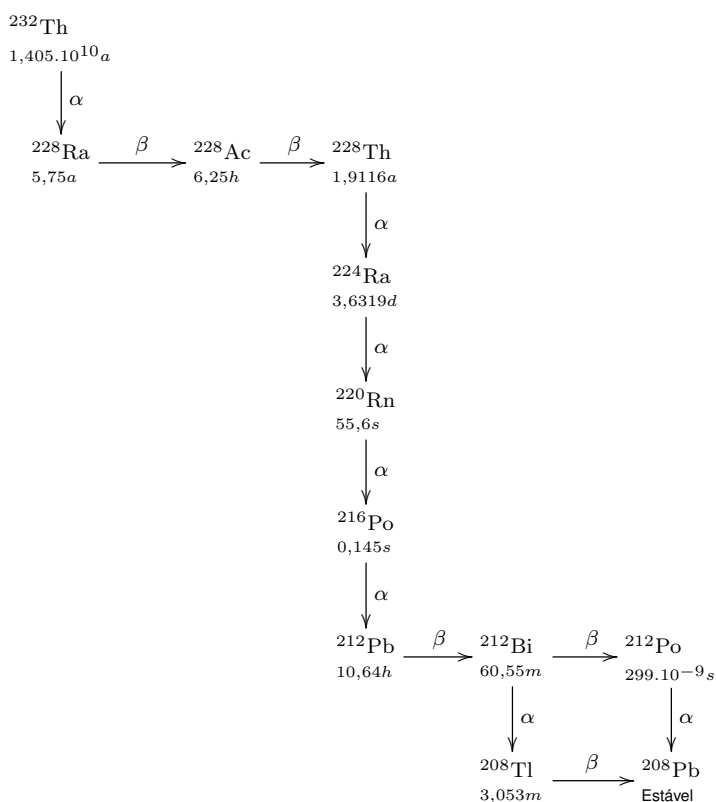
Fonte: Adaptado Kaplan (1963).

A figura 3.4 mostra os nuclídeos participantes da série do ^{238}U com suas respectivas meias-vidas e o tipo de partícula emitida no decaimento, .

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

Tório é mostrada na figura 3.5

Figura 3.5: Nuclídeos da série do ^{232}Th .



Fonte: Adaptado Kaplan (1963)

O núcleo pai é o ^{232}Th e o último nuclídeo da série é o ^{208}Pb que é estável.

3.1.5 Radionuclídeos em Alimentos

Os materiais radioativos do solo são absorvidos pelas plantas de forma primária, e assim começa o ciclo de contaminação para os receptores secundários que são os animais (SCHEIBEL, 2006).

No primeiro período após a contaminação radioativa, o mais comum é a deposição direta na superfície das plantas. A contaminação na dieta humana dependerá da absorção através das raízes das plantas. O processo de absorção dos radionuclídeos a partir do solo não depende somente da fisiologia da planta, mas também dos processos no solo (UNSCEAR, 2000).

A absorção dos radionuclídeos pelas plantas a partir do solo é normalmente descrita por um fator de transferência, que é a razão da concentração do radionuclídeo no vegetal e no solo, ambos em peso seco. O valor do fator de transferência depende de parâmetros como o tipo de solo, PH do solo, tipo de vegetação, condições ambientais e fatores como aragem ou adubação podem alterar o fator de absorção (CARVALHO et al., 2006).

3.1.6 Interação da Radiação com a Matéria

As radiações ionizantes estão presentes no cotidiano, sendo parte de diversos processos. O conhecimento e entendimento destes processos é de fundamental importância para a física nuclear experimental, pois neles estão as bases para o correto uso em muitos campos da saúde, indústria e educação (TAUHATA et al., 2003).

As radiações eletromagnéticas ionizantes de interesse são as radiações X e gama. Essas são de caráter ondulatório, não tem carga nem massa de repouso. Essas radiações podem penetrar em um material, percorrendo grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação (TAUHATA et al., 2003)..

Primeiramente destaca-se o efeito de absorção sofrido por um feixe de fótons ao passar por um material de uma certa espessura. 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 dado pela lei de atenuação da radiação que é uma lei, também conhecida como lei de Lambert-Beer, que é uma relação empírica que, na óptica, relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado.

$$I = I_0 e^{-\mu x} . \quad (3.12)$$

Onde μ 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 (TAUHATA et al., 2003; CHUNG, 2001)..

A penetrabilidade dos raios X e gama é muito maior que a das partículas carregadas, e a probabilidade de interação depende muito do valor de sua

energia. Os principais modos de interação, são apresentadas seguido:

3.1.6.1 Efeito Fotoelétrico

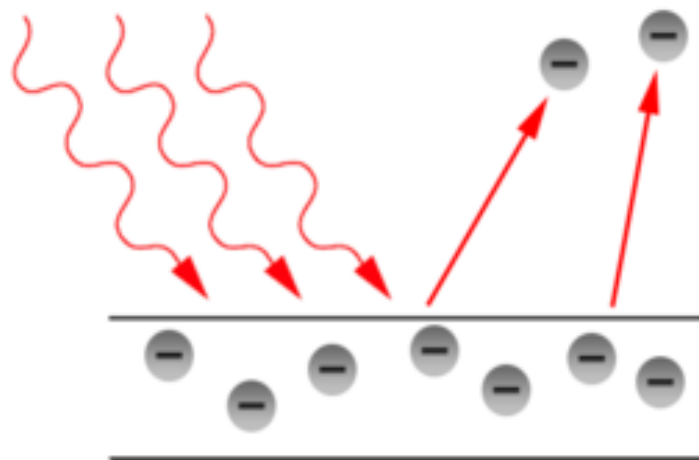
O efeito fotoelétrico acontece quando um fóton de frequência suficientemente alta incide sobre um material sendo absorvido por um elétron ligado. Esse efeito só ocorre com os elétrons ligados dos átomos (geralmente da camada k) para que se conserve o momento. O elétron após absorver totalmente o fóton,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

$$E_c = h\nu - B_e. \quad (3.13)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação, $h\nu$ é a energia do fóton incidente e B_e é a energia de ligação do elétron orbital.

Como E_c expressa a energia do fóton, a menos de um valor constante B_e , a sua transferência para o material de um detector, pode ser utilizada como mecanismo de identificação do fóton e de sua energia. A representação do efeito figura 3.6

Figura 3.6: Representação do Efeito Fotoelétrico



Fuente: Adaptado de Tauhata (2003)

Se pode observar na figura 3.2 que o fóton incidente impacta em um elétron ligado ao núcleo, este é ejectado depois de absorver a energia do fóton incidente.

3.1.6.2 Efeito Compton

É o efeito 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 θ 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 0 até grandes frações da energia da radiação incidente.

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

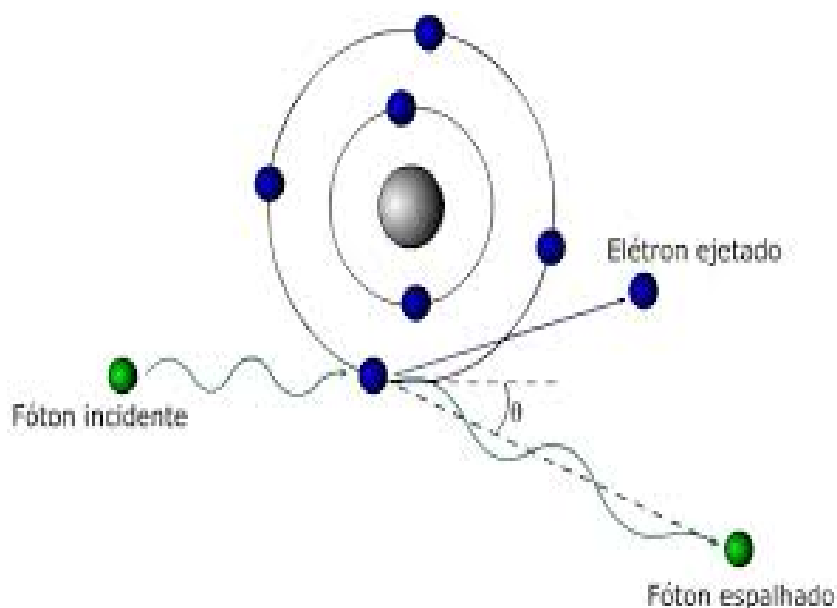
$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \left(\frac{h\nu}{m_0c^2}\right)(1 - \cos\theta)}. \quad (3.14)$$

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 3.14 pode ser derivada das equações de conservação de momento e energia.

A energia transferida para o elétron depende do ângulo de espalhamento do fóton. Assim, a energia máxima que pode ser transferida neste efeito conhecida como Compton *edge* acontece quando o ângulo de espalhamento é igual a 180° , que é uma colisão frontal.

Na figura 3.7 é mostrado a representação do efeito Compton.

Figura 3.7: Representação do Efeito Compton



Fuente: Adaptado de Tauhata (2003)

A figura 3.7 mostra quando o fóton incidente impacta com o elétron, depois da colisão do fóton com o elétron este é ejetado e o fóton é espalhado com uma energia menor que a energia do fóton incidente.

3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise por fluorescência de raios X é um método analítico baseado na medida das intensidades (números de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada segundo Bertin (1995). Os raios X emitidos por tubo de raios X, são utilizados na excitação dos elementos, os quais emitem linhas espectrais com energias características e as intensidades estão relacionadas com a sua concentração na amostra (BERTIN, 1975; FILHO, 1999).

Quando um átomo de um elemento é excitado por uma fonte externa de radiação, os elétrons são ejetados dos níveis internos, e os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X de energia característica. E estes fótons de raios X são usados para a identificação do elemento emissor (MORAES, 2009; FILHO, 1999).

3.2.1 Excitação dos elementos

Para provocar a emissão dos raios X característicos pelos elementos que constituem a amostra, a excitação pode realizar-se de vários modos:

- Por partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons.
- Por raios X e gama e partículas alfa e beta emitidos por algum radionuclídeos.
- Por raios X gerados em tubos.

Os tubos de raios X são as mais utilizadas, mas em análises de amostras com altos teores de certos elementos têm-se empregado fontes radioativas. Dependendo da energia da radiação X ou gama emitida pelo radionuclídeo utilizado, pode-se focar uma faixa ou outra de elementos de interesse (MORAES, 2009; FILHO, 1999)

Tabela 3.2: Radionuclídeos utilizados como fontes de excitação.

Radionuclídeos	Meia-vida	Raios X	Energia
⁵⁵ Fe	2,7 a	Mn – K α	5,9 keV
¹⁰⁹ Cd	1,27 a	Ag – K α ,	22,2 keV
²³⁸ Pu	86,4 a	U – L	13,6 e 17,2 keV

Fonte: Adaptado de Moraes (2009).

A tabela 3.2 mostra alguns radionuclídeos usados como fontes de excitação para obter a fluorescência de raios X característicos de elementos específicos.

Moraes (2009) descreve o funcionamento um tubo evacuado contendo um cátodo em forma de filamento de tungstênio e um ânodo maciço (alvo) de molibdênio (Mo) geralmente. Circuitos distintos servem para aquecer o filamento e acelerar os elétrons emitidos pelo cátodo em direção ao alvo. Sob impacto contra o alvo, os elétrons são levados à condição de repouso, transferindo sua energia cinética aos átomos do alvo de molibdênio (material anódico) O resultado é a emissão de raios X na forma de um espectro contínuo. Nem toda a energia elétrica se converte em energia radiante, o restante perde-se na forma de calor, por isso a necessidade de refrigerar o tubo.

3.3 ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS

O análises de componentes principais (ACP) é uma técnica multivariada que permite reduzir os dados, minimizando a dimensionalidade da matriz de dados, sem perda de informações relevantes por transformações das variáveis originais, por meio da construção de um conjunto de combinações lineares, para estabelecer o número mínimo de fatores (PC), capazes de descrever os dados originais (MANGAS, 2012; VARELLA, 2008; LANDIM, 2011).

O método ACP consiste na transformação de um conjunto original de variáveis em outro conjunto de variáveis ou componentes, obtidas mediante a combinação linear do conjunto original. O conjunto dos primeiros novos de componentes gerados tem que explicar o máximo da variabilidade total, e os demais componentes tem que explicar uma menor quantidade de variância. As combinações lineares são extraídas de tal forma que não exista uma correlação entre elas (MANGAS, 2012; VARELLA, 2008; LANDIM, 2011).

Para o calculo dos componentes principais, definimos a matriz de dados X de $n \times p$ elementos onde p são as características e n os indivíduos de uma população π . As características são representadas pelas variáveis X_1, X_2, \dots, X_p (VARELLA, 2008; HAIR et al., 2009).

A matriz de dados pode ser escrita como

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \dots & x_{2p} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & \dots & x_{3p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & x_{n3} & \dots & x_{np} \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

As variáveis da matriz de dados é representada pela matriz de covariância 'S' ou pela matriz de correlação 'R'. O entendimento dessa estrutura através das variáveis $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$, pode ser na prática uma coisa complicada. O objetivo da ACP é transformar essa estrutura complicada, representada pelas variáveis $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$, em uma outra estrutura representada pelas variáveis $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_p$ não correlacionadas e com variâncias ordenadas, para que seja possível comparar os indivíduos usando apenas as variáveis Y_{is} que apresentam

maior variância. A solução é dada a partir da matriz de covariância S ou da matriz de correlação R (VARELLA, 2008).

A partir da matriz X de dados de ordem $n \times p$ podemos fazer uma estimativa da matriz de covariância Σ da população π que representaremos por S . A matriz S é simétrica e de ordem $p \times p$ (VARELLA, 2008).

$$X = \begin{pmatrix} Var(x_1) & Cov(x_1x_2) & Cov(x_1x_3) & \dots & Cov(x_1x_p) \\ Cov(x_2x_1) & Var(x_2) & Cov(x_2x_3) & \dots & Cov(x_2x_p) \\ Cov(x_3x_1) & Cov(x_3x_2) & Var(x_3) & \dots & Cov(x_3x_p) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Cov(x_px_1) & Cov(x_px_2) & Cov(x_px_3) & \dots & Var(x_p) \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

As características são observadas em unidades de medidas diferentes entre si, por isso é conveniente padronizar as variáveis $X_j (i = 1, 2, 3, \dots, p)$. A padronização pode ser feita com média zero e variância 1, ou com variância 1 e média qualquer

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s(x_j)}, (i = 1, 2, 3, \dots, n) \text{ e } (j = 1, 2, 3, \dots, p). \quad (3.17)$$

Padronização com variância 1 e media qualquer

$$z_{ij} = \frac{x_{ij}}{s(x_j)}, (i = 1, 2, 3, \dots, n) \text{ e } (j = 1, 2, 3, \dots, p). \quad (3.18)$$

onde \bar{x}_j e $s(x_j)$ são a estimativa da média e o desvio padrão da característica j :

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}, \quad (3.19)$$

e

$$s(x_j) = \sqrt{Var(x_j)}, \quad j = 1, 2, \dots, p \quad (3.20)$$

Depois de padronizar segundo Varella (2008) a nova matriz de dados

Z é:

$$Z = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & z_{13} & \dots & z_{1p} \\ z_{21} & z_{22} & z_{23} & \dots & z_{2p} \\ z_{31} & z_{32} & z_{33} & \dots & z_{3p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ z_{n1} & z_{n2} & z_{n3} & \dots & z_{np} \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

De acordo com Varella (2008) a matriz Z das variáveis padronizadas z_j é igual a matriz de correlação da matriz de dados X . Para determinar os componentes principais normalmente partimos da matriz de correlação R . Os resultados encontrados nas análises a partir da matriz S pode ser diferente do resultado encontrado a partir da matriz R .

Os componentes principais são determinados resolvendo-se a equação característica da matriz S ou R , isto é:

$$\det(R - \lambda I) = 0. \quad (3.22)$$

onde a matriz R é:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & r(x_1x_2) & r(x_1x_3) & \dots & r(x_1x_p) \\ r(x_2x_1) & 1 & r(x_2x_3) & \dots & r(x_2x_p) \\ r(x_3x_1) & r(x_3x_2) & 1 & \dots & r(x_3x_p) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r(x_px_1) & r(x_px_2) & r(x_px_3) & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Se a matriz R não tem filas linearmente dependentes, todos os autovalores a matriz R terá p raízes, chamadas de autovalores da matriz R .

Sejam $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$, os autovalores da matriz R então

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_p. \quad (3.24)$$

Para cada autovalor da matriz R corresponde um autovetor associado ao valor do λ_p

$$\tilde{a} = \begin{bmatrix} a_{i1} \\ \vdots \\ a_{ip} \end{bmatrix}. \quad (3.25)$$

Todos autovalores \tilde{a} tem que ser normalizados.

O gráfico de sedimentação são plotados todos los autovalores da matriz R , em ordem decrescente.

3.3.1 Biplot

Biplot é uma técnica multivariada que tem como objetivo a representação gráfica aproximada de uma matriz X de dados em outra $Y_{n \times p}$ de baixa dimensão, que permite a visualização das relações entre indivíduos e características, permitindo assim observar todas as relações em um único gráfico as relações entre todas as variáveis e características (KLEFENS, 2009).

3.3.2 Análise de Cluster

A análise de cluster é um processo de segmentação de um conjunto de dados heterogêneos em vários subgrupos mais homogêneos. No agrupamento, não há classes pré-definidas, os elementos são agrupados de acordo com a semelhança, o que a diferencia da tarefa de classificação (ALBUQUERQUE, 2013; METZ, 2006).

Segundo Metz (2006) um cluster também pode-se definir como um conjunto de entidades semelhantes agrupadas e divididas por atributos de semelhança .

Existem numerosos algoritmos de agrupações e neste trabalho foi utilizado o método de Ward, que consiste em agrupamento de dados que de maneira a atingir sempre o menor erro interno entre os vetores que compõe cada grupo e o

vetor médio do grupo. Isto equivale a buscar o mínimo desvio padrão entre os dados de cada grupo (DUTRA; SPERANDIO; COELHO, 2008; DONI, 2004).

3.4 PINHEIRO DE ARAUCÁRIA

A *Araucária Angustifolia* pertencente à família das *Araucariaceae*, é uma conífera nativa do sul do Brasil, conhecida popularmente como pinheiro-do-paraná ou pinheiro-brasileiro (FREITAS et al., 2009).

A araucária é a única espécie de seu gênero com ocorrência natural no Brasil, distribuídas nos estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e um pouco ao sul de São Paulo, até o sul de Minas Gerais e Rio de Janeiro .

Figura 3.8: Árvore da Araucária (*Araucária Angustifolia*)

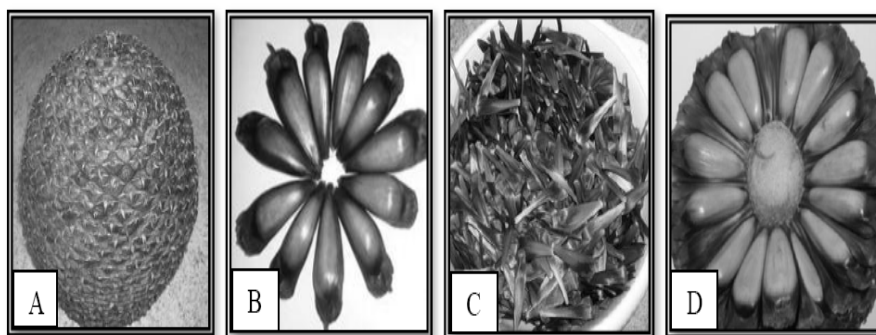


Fonte: www.portaldorancho.com.br

As árvores dessa espécie são dioicas. Os cones masculinos (flores masculinas) são cilíndricos e alongados, medindo de 10 a 22 cm de comprimento, por 2 a 5 cm de diâmetro, sendo compostos por escamas à disposição do vento para ser transportado ao estróbilo feminino (LEITE, 2007).

As flores femininas em estróbilo, chamado de pinha, ficam protegidas no ápice de um ramo por numerosas folhas (Reitz & Klein, 1966), com várias brácteas escamiformes, inseridas sobre um eixo central e cônico. Uma pinha, quando fecundada, pode apresentar entre 10 e 25 cm e é composta por pinhões (sementes), eixo central cônico e brácteas (sementes não desenvolvidas), podendo pesar entre 0,61 a 4,7 kg. Se pode observar na figura 3.8 é apresentada a pinha com as partes que compõem ela.

Figura 3.9: Partes da Pinha da araucária



Pinha (A), sementes (B), brácteas (C) e eixo central da pinha (D).

Fonte: Leite (2007)

A figura 3.9 mostra a pinha da Araucária com um corte transversal mostrando assim, a distribuição das sementes no interior da pinha..

Nas populações naturais, a produção de sementes (pinhão) normalmente ocorre após 15 a 20 anos de idade e, quando plantadas, as árvores isoladas iniciam a produção de sementes entre 10 e 15 anos.

Uma árvore feminina produz, anualmente, uma média de 80 pinhas (OLIVEIRA et al., 2011).

Os pinhões são encontrados em maior quantidade nos meses de abril a junho, porém o maior volume de comercialização ocorre nos meses de junho e julho. Embora sua comercialização seja disciplinada pela Portaria Normativa DC nº 20, grande parte da venda ainda é clandestina (sem emissão de notas fiscais), o que dificulta a mensuração da magnitude deste mercado (PRINCIPAIS; REGIÃO; BRASIL, 2006).

3.4.1 Formas de consumo do Pinheiro araucária

Após o cozimento, o pinhão é descascado e, ainda quente, consumido inteiro.. Para a preparação de algumas receitas também pode ser fatiado em lascas ou bater no liquidificador ou triturador para a mistura com outros ingredientes (BALBINOT et al., 2009; CLENILSO; MOTAI; IDEIII, 2007; GAMA, 2013)

A moagem resulta uma farinha, boa para fazer pão, bolo e nhoque. A farinha resultante que fica no final do processo é utilizada de muitas formas, dependendo dos tipos de receitas que tem o pinhão como ingrediente.

Outra maneira alternativa de consumo é o pinhão assado, que consiste em assar o pinhão sobre uma chapa metálica, um costume comum em zonas rurais. As diversas formas de consumo podem ser observadas na figura 3.10.

Figura 3.10: Formas de preparação para o consumo do pinhão.

(a) Pinhão cozido



(b) Pinhão assado



Fonte: <http://www.mtgsc.com.br/>

Segundo Oliveira (2013) popularmente, diferentes partes da árvore de araucária têm sido empregadas na medicina popular brasileira. Infusões de cascas são usadas para tratar as tensões musculares e varizes, e o xarope produzido com a resina é utilizado para o tratamento de infecções do trato respiratório. A infusão de folhas é usada para tratar escrofulose, fadiga e anemia. O que implica a grande correlação existente da árvore com a população do Brasil, por enquanto não foram realizados muitos estudos sobre os efeitos farmacológicos e os efeitos biológicos do pinhão da araucária.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ESPECTROMETRIA GAMA

A espectrometria de raios gama é uma técnica não destrutiva, e é 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, é uma das fontes de informação mais simples e precisas dos núcleos excitados.

Os detectores atuais são capazes de discriminar transições que diferem de uns poucos KeV's. (CHUNG, 2001).

4.1.1 Detector semicondutor

É constituído de um cristal semicondutor, sendo os mais frequentes de silício ou germânio. Estes detectores também são chamados de detectores do estado sólido. Neste trabalho foi usado um detector de GeHP (germânio hiper-puro). Os detectores de Germânio são os mais usados para a detecção de raios gama, pois o germânio possui um número atômico alto ($Z_{Ge} = 32$) e conseqüentemente, alta seção de choque para o efeito fotoelétrico (LEO, 1994).

Esses detectores são capazes de medir raios gama com energias desde poucos keV até cerca de 10 MeV e ainda possuem alta resolução (KNOLL, 2010).

O modelo do detector HPGe usado no presente trabalho é GC6020, da CANBERRA. Possui um cristal coaxial tipo-p, revestido por uma camada de alumínio, situada a uma distância de 4 mm do mesmo. 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

4.1.2 Calibração em Energia

Para certificar-se que a energia atribuída a um pico é realmente referente ao radionuclídeo da energia em questão, é necessário uma calibração em energia do sistema, uma vez que os sistemas de medidas por espectrometria podem eventualmente apresentar irregularidades como a não-linearidade que dificultam na identificação correta das linhas gama.

Para calibração em energia foi 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 destas energias com o seu respectivo canal no MCA (multicanal).

A calibração realizada para o presente trabalho, as fontes usadas foram as fontes certificadas tipo pastilha de ^{137}Cs e ^{60}Co , algumas das características destes elementos são mostradas na tabela 4.1.

Table 4.1: Algumas características do ^{137}Cs e ^{60}Co

Isotopo	Media-vida	Energia [KeV]	Ocorrência
^{137}Cs	30,08 anos	661,657	85,10%
^{60}Co	5.2714 anos	1173,23	99,85%
		1332,49	99,98%

Fonte: Adaptado do Software Radiation Decay V4.

Se pode observar na tabela 4.1 a energia gama e o porcentagem de ocorrência de emissão para o ^{137}Cs e ^{60}Co

4.1.3 Eficiência de Detecção

Dois tipos de eficiência são utilizados quando se discute detecção de radiação, a eficiência absoluta e a eficiência intrínseca do detector.

A eficiência absoluta é definida como a fração de eventos emitidos pela fonte com os eventos registrados pelo detector (LEO, 1994).

$$\epsilon_a = \frac{\text{eventos registrados}}{\text{eventos emitidos pela fonte}} \quad (4.1)$$

Á eficiência absoluta depende da geometria do detector e a probabilidade de a radiação interagir com ele.

A eficiência intrínseca é a fração de eventos registrados com a quantidade de eventos que chegam no detector (LEO, 1994).

$$\epsilon_a = \frac{\textit{eventos registrados}}{\textit{eventos que chegam no detector}} \quad (4.2)$$

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(Tl) 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}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).

A eficiência relativa do detector de HPGe utilizado no presente trabalho é de 60%.

4.1.4 Blindagem do Sistema de Detecção

A blindagem do detector HPGe utilizado neste trabalho foi da ORTEC, modelo HPLBS1. Esta 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) 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 propriamente dito, e onde é colocada a amostra a ser medida.

4.1.5 Resolução em Energia

A resolução em energia é a capacidade de um 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 de 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 como (KNOLL, 2010):

$$FWHM^2 = FWHM_D^2 + FWHM_X^2 + FWHM_E^2 \quad (4.3)$$

Onde $FWHM_D^2$ é a contribuição devido a efeitos de flutuação estatística, e é representado por:

$$FWHM_D^2 = 2,35 \sqrt{\frac{Fw}{E}} \quad (4.4)$$

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

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

A contribuição do $FWHM_E^2$, referente ao ruído eletrônico, é a representação da soma dos efeitos de borda que ocorrem em todos os dispositivos eletrônicos que compõem o sistema de detecção como um todo. 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, neste trabalho foi possível desprezar este terceiro fator (ZULLIGER; MIDDLEMAN; AITKEN, 1969).

A resolução em energia medida para o HPGe para as linhas 1,17 MeV e 1,33 MeV do ^{60}Co foram 1,95 e 2,03 keV, respectivamente, e resolução de 1,51 keV para o ^{137}Cs .

4.1.6 Tempo Morto De Um Detector

O tempo morto de um detector pode ser definido, de maneira simplificada, como o tempo que o mesmo 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 Eletrônica Nuclear

Eletrônica Nuclear é um subcampo da eletrônica, preocupada com a concepção e utilização de sistemas eletrônicos de alta velocidade para a física nuclear e pesquisa em física de partículas elementares e para uso industrial e médica.

Os elementos essenciais de tais sistemas incluem detectores rápidos para partículas carregadas, discriminadores para separá-los por energia, contadores para contar os pulsos produzidos por partículas individuais, circuitos lógicos rápidos (incluindo coincidência e portões de veto), para a identificação de tipos particulares de eventos de partículas complexa, e analisadores de altura de pulso para triagem e contagem de raios gama ou interações de partículas por energia, por análise espectral

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 o conjunto da eletrônica (KNOLL, 2010; LEO, 1994)..

A figura 4 apresenta o diagrama de fluxo desta eletrônica apresentando os equipamentos usados.

Figura 4.1: Configuração dos componentes eletrônicos que compõem o sistema de detecção.



Fonte: Adaptado do Knoll (2010)

4.1.7.1 Pré-amplificador:

Sua função básica é amplificar os sinais fracos vindos do detector e enviá-los ao amplificador. Uma característica importante do pré-amplificador é que

ele deve adicionar o mínimo possível de ruído ao sinal. Para isso, ele é acoplado ao detector sem utilizar cabos.

4.1.7.2 Amplificador

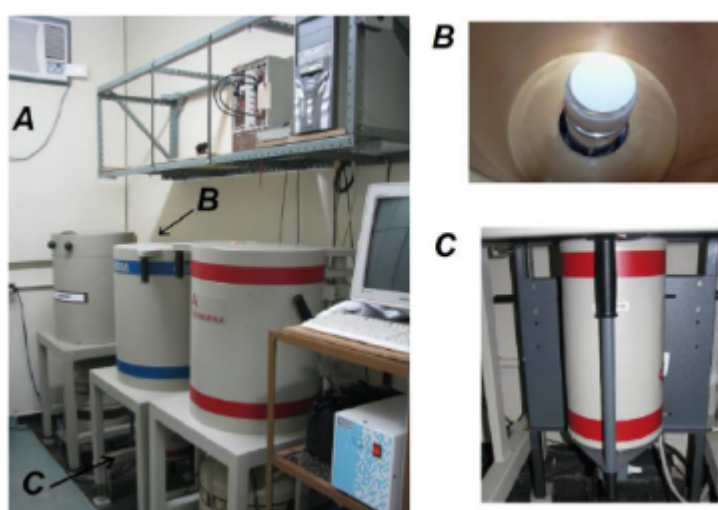
Suas principais funções são: amplificar o sinal vindo do pré-amplificador e formatá-lo de forma conveniente e compatível com os futuros processamentos ao qual o pulso será submetido (LEO, 1994).

4.1.7.3 Placa multicanal

São dispositivos que selecionam os pulsos que chegam de acordo com a sua altura, já que a altura dos pulsos vindos do amplificador é proporcional a sua energia. A placa registra cada altura em um canal, e conta o número de pulsos que chegam 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 do espectro (KNOLL, 2010).

Na figura 4.2 é apresentado o sistema de espectrometria gama instalado no LFNA-UEL.

Figura 4.2: Sistema de aquisição de dados para metodologia de espectrometria gama instalado no LFNA-UEL



(A): Sistema de detecção utilizado

(B): Amostrado posicionado sobre o detector dentro da blindagem;

(C): Reservatório de Nitrogênio líquido

4.1.8 Geometria Utilizada para a espectrometria gama

No presente trabalho, foi utilizado como porta amostra um recipiente cilíndrico de plástico neutro com volume de 300 mL, modelo E/300 produzido pela Pentaflex. A figura 4.3 mostra o porta amostra utilizado.

Figura 4.3: Porta amostras utilizado na espectrometria de raios gama.



Fonte: Adaptado de Luz Filho (2014)

As amostras foram acondicionadas até preencher cerca de dois terços do volume total do recipiente plástico para ter uma quantidade de massa similar em todas as amostras medidas.

4.2 ANÁLISE

4.2.1 Expressão para o Cálculo da Atividade

A atividade de um dado radionuclídeo depende de vários fatores e é calculada pela seguinte equação (IAEA, 1989):

$$A = \frac{N_l}{\epsilon P_\gamma m t} \quad (4.5)$$

Onde, A é a atividade do isótopo em questão, que é a grandeza que pretendemos obter. N_l é o número de contagens liquidadas obtido no fotopico referente à energia do radioisótopo de interesse. P_γ 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.

Além de depender da energia dos fótons, a eficiência absoluta

depende também da quantidade de radiação que incide sobre o detector, já que o mesmo 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 utilizar-se sempre da mesma geometria, com o volume de amostra constante.

As atividades estimadas finais para as séries são calculadas pela média ponderada das atividades de cada um dos filhos da série ou sub-série, segundo a equação 4.5, mostrada abaixo.

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}}. \quad (4.6)$$

Onde A_i são as atividades calculadas para cada radionuclídeo da sub-série (para n radionuclídeos) e σ_i 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:

$$\sigma_{\bar{A}} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2}}}. \quad (4.7)$$

4.2.2 Limite Mínimo de Detecção (LLD) e Atividade Mínima Detectável (AMD)

O limite mínimo de detecção (LLD) e a atividade mínima detectável (AMD) são grandezas imprescindíveis de serem determinadas em um sistema de detecção. Estes 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 necessário obter em um fotopico para que possa-se 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:

$$LLD = 4,66\sqrt{F_c}. \quad (4.8)$$

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 contagem.

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 da eficiência da blindagem do sistema de detecção.

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 4.5.

A equação para o cálculo da atividade mínima detectável (AMD) fica sendo:

$$AMD = \frac{LLD}{\epsilon P_{\gamma} m t}. \quad (4.9)$$

Como temos o LLD dado pela equação 4.6, substituindo o seu valor na equação 4.9, obtemos então que o AMD pode ser dado como:

$$AMD = \frac{4,66\sqrt{F_c}}{\epsilon P_{\gamma} m t}. \quad (4.10)$$

A unidade da equação 4.8 não se altera, e o AMD será dado em $\frac{\text{Bq}}{\text{kg}}$.

4.2.3 Calibração em Eficiência

A equação utilizada para o cálculo da atividade 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 sobre o pico desejado com a atividade deste radionuclídeo na amostra certificada. Com esta equação, torna-se possível determinar a atividade do radionuclídeo de interesse nas amostras analisadas.

A curva de eficiência é obtida a partir da medição de amostras de calibração. Estas amostras de calibração possuem atividade conhecida, e então, da mesma equação que usa-se para a determinação da atividade (equação 4.5), pode-

se determinar a eficiência da seguinte forma:

$$\epsilon = \frac{N_L}{A P_\gamma m t}. \quad (4.11)$$

Temos a massa da amostra e tempo de medida. O P_γ é um valor tabelado para a energia de cada radionuclídeo. N_L é a contagem líquida obtida dos fotópicos 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 (ϵ) de detecção para a amostrada certificada.

A partir das curvas de eficiência, é determinada 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 das curvas de calibração, a energia e a eficiência:

$$\epsilon = e^A E^B. \quad (4.12)$$

Onde A e B são parâmetros de ajuste linear de $\ln(\epsilon)$ versus $\ln(E)$. E é a energia da linha gama em KeV. e ϵ é a eficiência para essa linha. No gráfico da curva de eficiência usa-se $\ln(\epsilon)$ versus $\ln(E)$ para linearizar a equação, já que essas duas grandezas se relacionam exponencialmente.

4.2.3.1 Amostras de calibração em energia

Foram preparadas três amostras de calibração por Luz Filho (2014) com a seguinte codificação (calibração-1; calibração-2 e calibração-3) pela adição de quantidades diferentes de material de atividade certificada a três das amostras de bananas desidratadas escolhidas aleatoriamente por ele dentre as amostras de rotina que foram medidas por noventa e seis horas mostradas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Massa, em gramas, de RGTh -1, RGU-1 RGK-1 adicionada na preparação das amostras de calibração.

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

Fonte: Luz Filho (2014)

A tabela 4.2 mostra as diferentes massas de material certificado utilizado nas amostras de calibração, a medida do aumento da quantidade de material certificado, incrementa-se a quantidade de atividade na amostra.

Os espectros destas três amostras utilizadas como matrizes, foram analisadas e calculou-se a intensidade de área por tempo, como o tempo das medida de rotina do Luz filho (2014) foram de 96 horas, e o tempo de medida usado neste trabalho foi de 24 horas, por isso procedeu-se a estimar a matriz de fundo estimando os contagem por fotópico de interesse que deveria ter em 24 horas de medida.

As amostras com o material certificado foram medidas por 24 horas como as amostras de rotina de pinhão e semente.

Todas as amostras de calibração foram feitas com o mesmo procedimento segundo Luz Filho (2014) que descreve preparação da amostra calibração-1, que é apresenta na sequencia.

Juntando num recipiente plástico limpo e seco dois gramas da amostra RGTh-1 com dois gramas de RGU-1, vide tabela 4.2. Esse dois materiais foram misturados com o auxílio de uma colher de metal, mexendo-se a mistura 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.

Segundo Luz Filho (2014) os 7 gramas de material certificado, obtidos na mistura de RGTh, RGU e RGK foi misturado com 7 gramas da amostra de banana usada como matriz para a calibração-1, e procedeu-se de novo com a mistura por 10 minutos para uma homogeneidade boa. Após isso, foram adicionadas 14 gramas da matriz misturando ela 10 minutos novamente.

De acordo com Luz Filho (2014) ele procedeu a uma sequência de mistura, misturando os 28 gramas obtidos com mais 28 gramas da matriz de banana desidratada com um tempo de mistura de 10 minutos. O procedimento foi repetido com 56 gramas com a mesma quantidade da amostra da matriz; e por logo misturou-se os 112 gramas do material contaminado com as amostras RGTh, RGU e RGK com a última parte restante da amostra utilizada como matriz (LUZ-FILHO, 2014).

Após do 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 calibração-1. O recipiente foi então lacrado com fita e guardado por 40 dias antes da medição.

A amostra certificada 1 foi usada para a curva de eficiência em energia e comparada com a curva de eficiência em energia de Luz filho (2014)

4.2.4 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}K , presentes nas amostras de pinhão, 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:

$$D_{ec} = e(g)A.C \quad (4.13)$$

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. Os referidos coeficientes $e(g)$, de interesse para o presente trabalho, estão resumidos na seguinte tabela 4.3.

Tabela 4.3: Coeficientes de dose efetiva comprometida (e (g)) por unidade de ingestão para membros do público.

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

Fonte: Adaptado de Scheibel (2006).

Segundo os dados do IBGE, não se conheceu o consumo de pinhão *per capita* por ano, uns dos factores pode ser a dificuldade de transporte e a pouca industrialização do pinhão o consumo é regional (SANTOS et al., 2002; BALBINOT et al., 2009).

Serão calculados as estimativas de consumo per capita por ano da seguinte maneira: de acordo com os dados da tabela 1.1 das quantidades comercializada em 2012 ocorrida no estado do Paraná serão divididas pela população das cidades de Curitiba, Cascavel, Foz do Iguaçu, Maringá, e Londrina (SANTOS et al., 2002).

4.3 ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva Shimadzu EDX-720, algumas das especificações fornecidas pelo fabricante são mostradas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Especificações do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva Shimadzu EDX-720

▷

Método analítico	espectrômetro de raios X
Método de medição tipos de amostras aceitáveis	raios X por energia dispersiva
	sólidos, líquidos e pós
Faixa de elementos	Na11 - U92
Gerador de raios	tubo de raios X: alvo de Rh tensão do tubo: 5-50kV corrente do tubo: 1-1000 μ A resfriamento: por ar filtros primários: troca automática entre 5 tipos de materiais
Detector	detector de estado-sólido tipo Si(Li) resfriamento: LN2
Câmara de análise	atmosfera: ar, vácuo, He trocador de amostra: turret de 8 amostras, turret de 16 amostras estágio de precisão
Processamento de dados	microcomputador PC com Microsoft Windows XP e impressora colorida
Software	análise qualitativa análise quantitativa: método de calibração, método FPFilmes finos / background funções de correção: correção interna correção de elementos co-existent função de "Redução do Tempo de Medida" função de "Alternando as Curvas de Calibração"
Dimensões	580x650x420mm ; 80kg

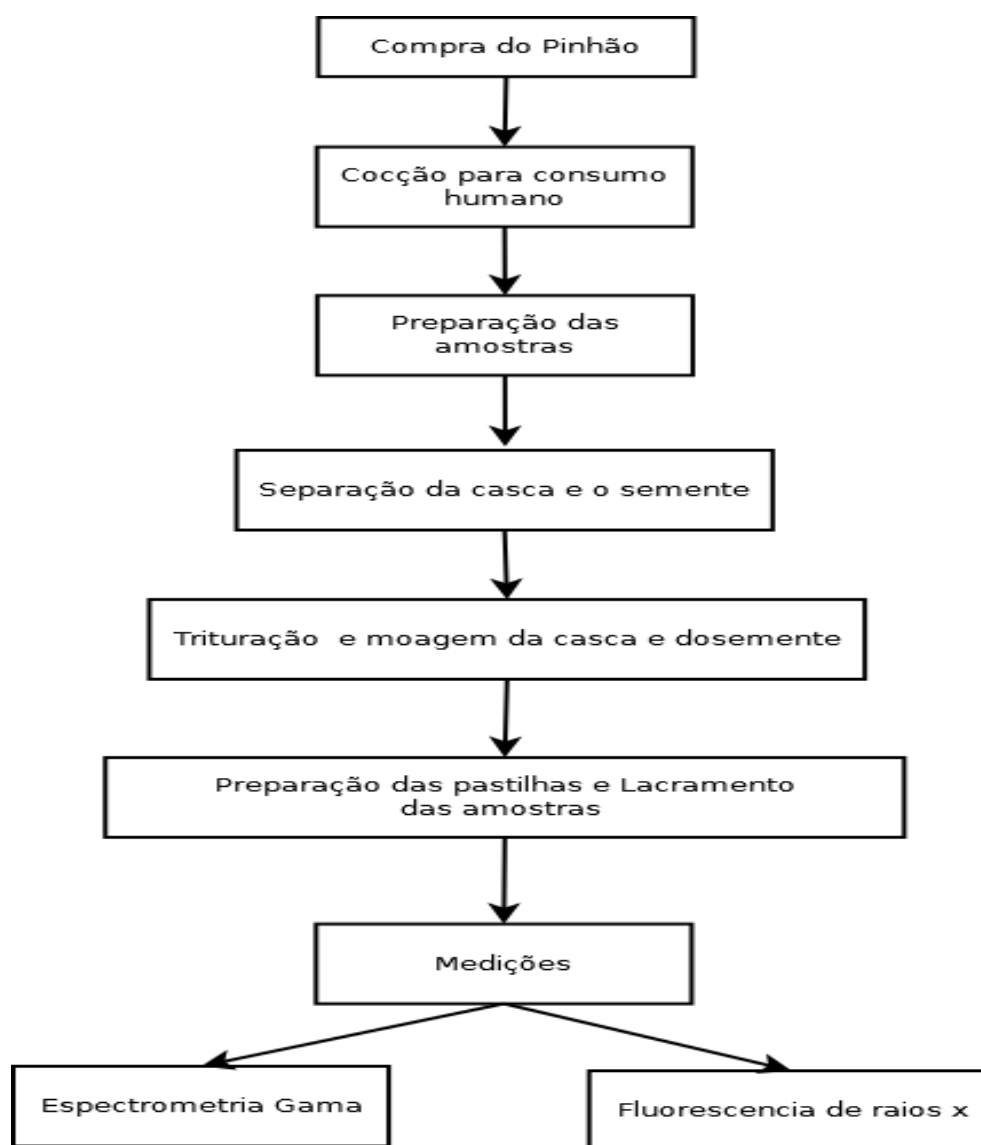
Fonte: <http://www.shimadzu.com.br>

Foi utilizado o equipamento de bancada da Shimadzu EDX-700 para analisar as amostras tanto em pó e pastilhas. O sistema é equipado com tubo de ródio e colimador de 10 mm. As medidas foram de 100 segundos, tensão de 50 kV e corrente de 487~604 μ A para os elementos de titânio à urânio; tensão de 15kV e 1000 μ A para elementos de sódio à escândio.

4.4 AMOSTRAGEM

No seguinte diagrama são mostradas as etapas do processo de preparação das amostras, que serão aprofundadas a continuação

Figura 4.4: Esquema de atividades feitas para a preparação das amostras



Fonte: Própria

4.4.1 Compra do pinhão

As amostras analisadas no presente trabalho eram compostas por 8 lotes que tinham entre 1 a 1,5 kg cada. Estes pacotes foram comprados na cidade de Londrina, Paraná, Brasil.

Alguns pacotes foram comprados nos mercados ou nas feiras de rua. No ato da compra, sempre era perguntado sobre o origem das amostras e se a colheita era do ano ou de anos anteriores.

A tabela 4.5 mostra a distribuição das amostras compradas, e a possível procedência e o tempo de colheita.

Tabela 4.5: Amostras de pinhão de araucária e origens

Amostras	Origens	Colheita
1	Curitiba	Nova
2	Rio Grande do Sul	Nova
3	Curitiba	Nova
4	Desconhecido	Misturado
5	Desconhecido	Nova
6	Curitiba e Rio grande do Sul	Misturado
7	Rio Grande do Sul	Nova
8	Desconhecido	Nova

Fonte: Própria

As amostras 4 e 5 são da mesma cadeia de mercados, e provavelmente tem a mesma origem. A amostra 5 é uma mistura de colheita nova e do ano anterior segundo o fornecedor. As demais amostras foram da colheita do ano 2014.

4.4.2 Cocção do pinhão

O pinhão de araucária foi assado em uma chapa metálica a uma temperatura entre 100°C e 150°C, ate chegar a um ponto de cocção apropriado para o consumo humano.

O processo de cozimento de pinhão em panela de pressão não foi realizado, para evitar a perda de elementos hidrossolúveis, já que um dos objetivos é a análises por EDXRF.

4.4.3 Separação da casca e da polpa

Como não é possível a separação da casca e da polpa do pinhão cru, após da cocção, foi separada manualmente com ajuda de uma faca a casca da polpa.

4.4.4 Secagem

A polpa, após a separação da casca, foi colocada em uma estufa a 105°C por 2 dias, verificando-se que não tinha diferenças estadísticas consideráveis no peso entre o primeiro e o segundo dia.

As cascas foram colocadas na estufa a uma temperatura de 105°C por 1 dia.

4.4.5 Trituração e moagem

Após saírem da estufa, a casca e a polpa estavam completamente secas. As amostras foram trituradas com ajuda de um liquidificador doméstico até que se obtivesse um pó quase homogêneo. Ao abrir o liquidificador no final do tritramento das cascas e polpas, um pó extremamente fino que estava suspenso dentro do copo do liquidificador era liberado para o ambiente. Após este processo precisou-se usar um moinho de grãos manual para uma melhor homogeneização e moagem das amostras da polpa.

No caso da casca aumentou-se o tempo no liquidificador até chegar no máximo possível da homogeneização do pó e fatias pequenas da casca. Não foi possível a utilização do moinho de grãos manual com a casca, pois o moinho não possuía força suficiente para triturar a casca. As amostras de duplicata das cascas não foram medidas

4.4.6 Preparação das amostras para espectrometria gama

Após o processo de trituração e a moagem, a casca e o polpa foram colocadas novamente na estufa a 70°C por um dia, e depois acondicionadas nos

portas amostras apresentado na secção 4.1.8.

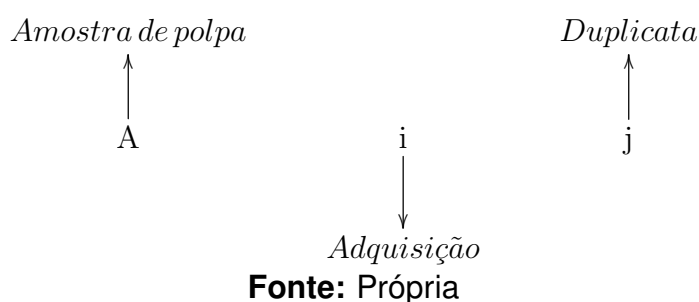
As amostras eram acondicionadas até preencher cerca de dois terços do volume total do recipiente plástico.

Após serem selados, os potes foram pesados e, como cada um deles já havia sido pesado antes do início do processo de enchimento, pôde-se obter as massas líquidas de cada uma das amostras. As amostras foram guardadas por quarenta dias antes de serem medidas para que se atingisse o equilíbrio secular entre o ^{226}Ra e o ^{222}Rn .

4.4.7 Codificação das amostras para identificação

Para as medidas das amostras de rotina foi utilizada a seguinte codificação apresentada na tabela 4.7.

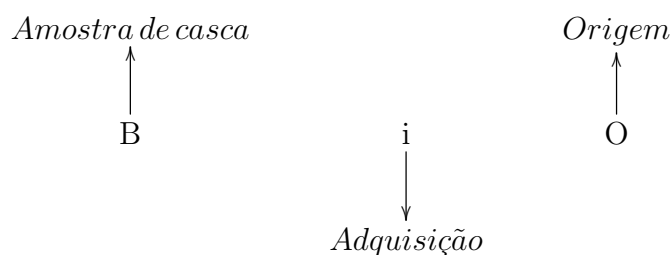
Figura 4.5: Codificação das amostras de rotina das polpas para a espectrometria gama



Como exemplo a codificação A42 pertence a uma amostra de polpa comprada no estabelecimento 4 e numero da duplicata é 2

As amostras de casca não tem duplicata, porém a codificação delas ficou da seguinte forma:

Figura 4.6: Codificação das amostras de casca para a espectrometria gama



Fonte: Própria

E para os valores médios das atividades para uma fácil identificação da procedência das amostras

Tabela 4.6: Codificação usada nas atividades medias da polpa e nas amostras de rotina da casca de pinhão de araucária

Amostras	Origens	Código	
		polpa	Casca
1	Curitiba	A1C	B1C
2	Rio Grande do Sul	A2R	B2R
3	Curitiba	A3C	B3C
4	Desconhecido	A4D	B4D
5	Desconhecido	A5D	B5D
6	Curitiba e Rio grande do Sul	A6CR	B6CR
7	Rio Grande do Sul	A7R	B7R
8	Desconhecido	A8D	B8D

Fonte: Própria

A tabela 4.6 apresenta as codificações usadas no cálculo das atividades medias dos radionuclídeos de interesse.

As massas líquidas das amostras estudadas estão mostradas na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Massas em g secas das amostras analisadas

Amostra	Massa (g)	Amostra	Massa (g)	Amostra	Massa (g)
A11	240,395	A51	133,780	B1C	68,547
A12	247,025	A52	166,666	B2R	55,593
A21	253,028	A61	244,341	B3C	73,176
A22	177,801	A62	224,341	B4D	107,271
A31	209,202	A71	251,973	B5D	77,930
A32	214,987	A72	299,137	B6CR	97,255
A41	151,775	A81	255,456	B7R	90,285
A42	153,119	A82	207,477	B8D	83,191

Fonte: Própria

4.4.7.1 Preparação das Amostras para a Fluorescência de raios X

Para uma melhor homogeneidade das amostras, decidiu-se preparar pastilhas para a medição por fluorescência de raios X a partir as polpas desidratadas. As pastilhas foram confeccionadas com o pó obtido após as amostras terem sido desidratadas, trituradas e peneiradas. Como não foi possível fazer as pastilhas sem um ligante foi usado o ácido bórico (H_3BO_3).

Usou-se 1,000 g de polpa em pó para a produção de uma pastilha misturada com 0,250 g de H_3BO_3 . Esta massa era colocada em um pastilhador de aço, o qual foi submetido a uma pressão de nove toneladas durante dois minutos em uma prensa hidráulica.

As pastilhas ficaram com uma espessura de, aproximadamente, 2,5 mm, o que representa uma amostra infinitamente espessa para os raios X.

Foram confeccionadas 2 pastilhas para cada amostra de pinhão coletada, resultando em um total de 16 pastilhas de pó de pinhão.

Também foram medidas amostras em pó, colocando uma grama de pó de pinhão sobre um chemplex. As amostras da casca também foram colocadas no chemplex.

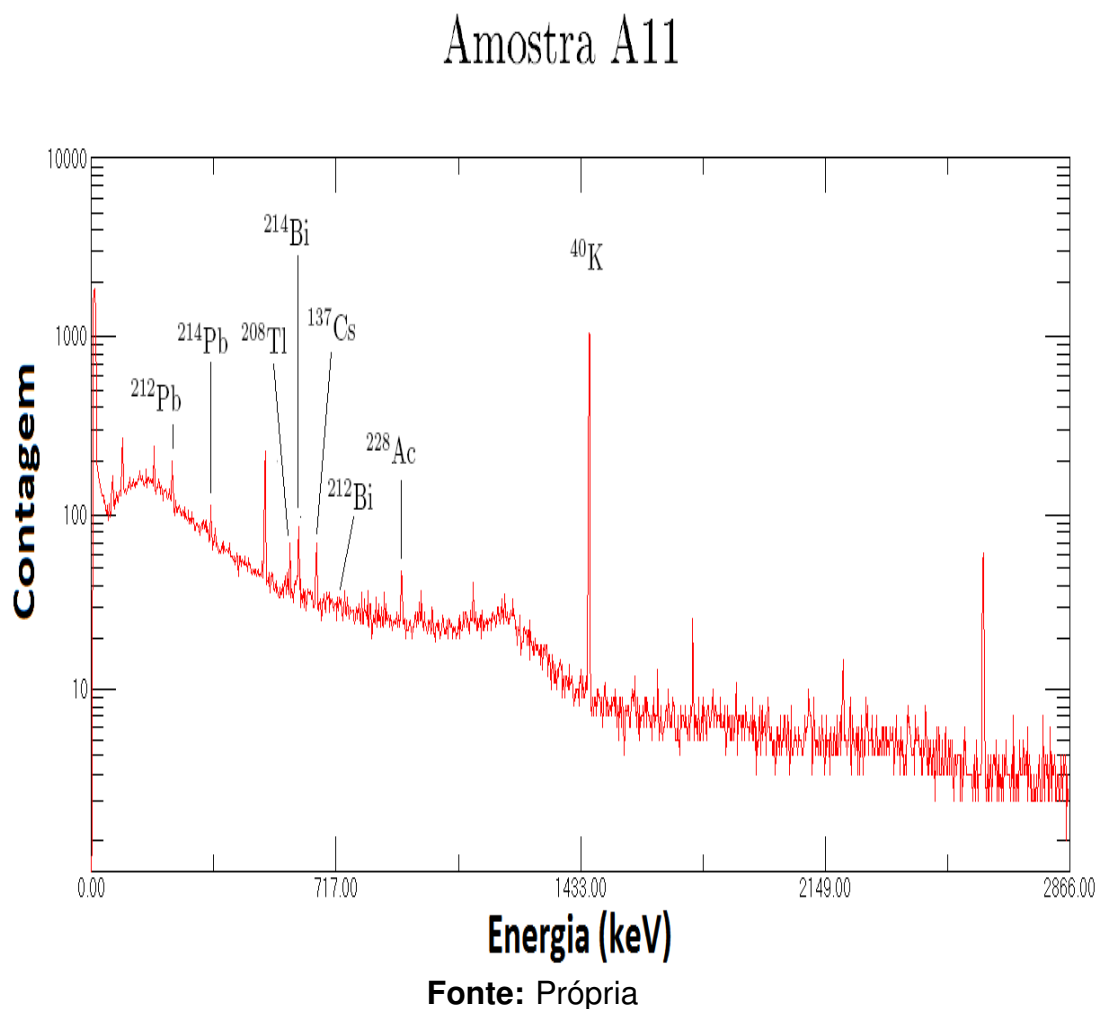
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para as atividades de ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{137}Cs e ^{40}K com os desvios, bem como a medida da presença de metais nas amostras de polpa e casca da araucária e as discussões pertinentes à qualidade dos ajustes e à relevância dos resultados obtidos no presente trabalho.

5.1 ESPECTROS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE PINHÃO DE ARAUCÁRIA POR ESPECTROMETRIA GAMA

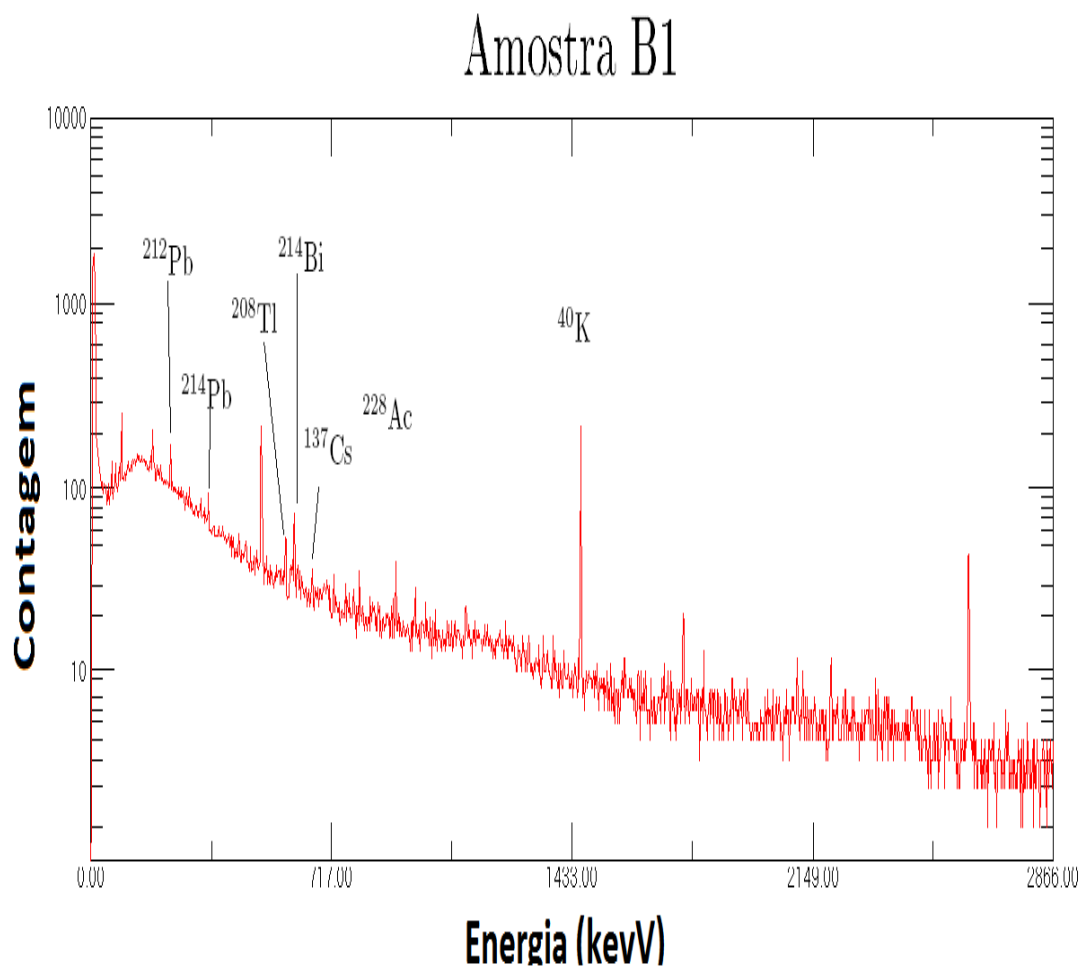
Serão apresentados alguns espectros típicos obtidos com a medição das amostras de polpa e casca do pinhão da araucária, a análise e identificação dos picos de interesse foi realizada com ajuda do software GENIE-2000 destacando algumas das linhas gama para os radionuclídeos medidos.

Figura 5.1: Exemplo do espectro gama da polpa da araucária.



A figura 5.2 mostra um espectro gama da polpa de pinhão de araucária obtido com um tempo de medida de 24 horas, são indicados os picos de interesse pertencentes aos radionuclídeos, onde está plotado a contagem com a energia. A identificação dos radionuclídeos foi feita mediante a identificação do pico de energia no espectro.

Figura 5.2: Exemplo do espectro gama da casca da araucária

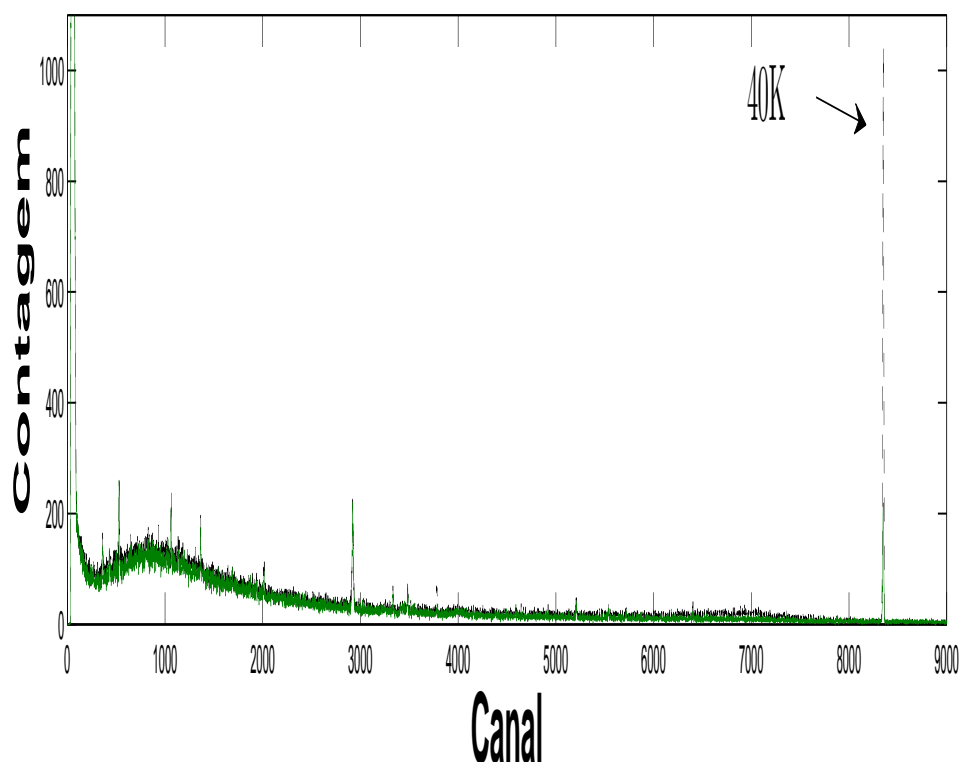


Fonte: Própria

A figura 5.3 apresenta um espectro gama da casca de pinhão de araucária obtido com um tempo de medida de 24 horas. São indicados os picos de interesse que pertencem aos radionuclídeos

A figura 5.4 mostra a superposição da figura 5.2 e a figura 5.3 pertencentes a polpa e a casca.

Figura 5.3: Superposição dos espectros de polpa e casca de pinhão de araucária.



Fonte: Própria

Na figura 5.3 se observa a superposição de espectros de polpas e casca de pinhão, a quantidade de contagem de ^{40}K é maior na polpa, entanto nos demais radionuclídeos tem uma quantidade de contagem similar. Embora as massas sejam distintas se observou diferenças significativas no caso do ^{40}K e não nas demais linhas gama de interesse.

5.2 CURVA DE EFICIÊNCIA EM ENERGIA

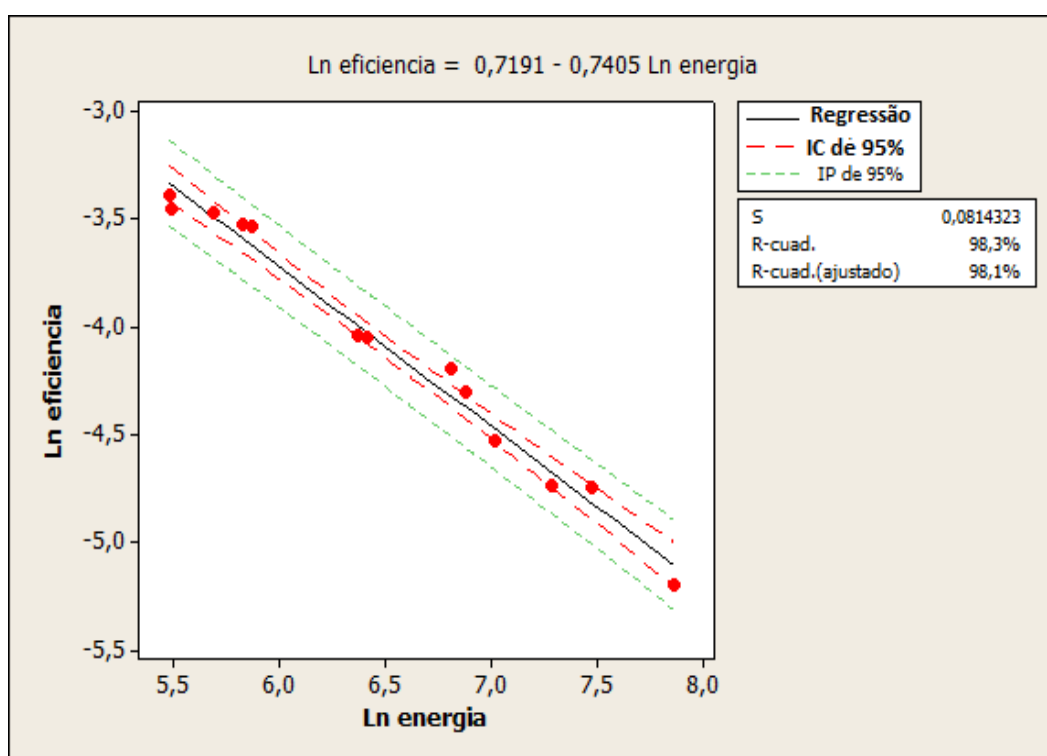
É apresentada a curva de calibração em eficiência, utilizada no presente trabalho, obtida pela medição das amostras de calibração 1. Após a medição, o reporte gerado pelo GENIE-2000 (ver apêndice A.2) brinda as áreas dos fotópicos de interesse, como foi descrita na seção 4.2.3 a obtenção da curva foi realizada da seguinte maneira:

- Os espectros de fundo da amostra certificada 1 foram medidos por 96 horas,

por esta razão foi calculada a intensidade de contagem por energia para assim calcular o espectro de fundo para uma medida de 24 horas.

- Foram subtraídos as áreas para cada fotópico de interesse medidas na amostra de calibração 1, com a áreas de fundo calculada para assim obter a área líquida.
- Com a área líquida foi calculada a eficiência em energia para cada fotópico de interesse usando a equação 4.11.
- Com as eficiências obtidas realizou-se a obtenção da curva de eficiência em energia, neste caso procedeu-se a realizar uma regressão linear para achar a curva mostrada na figura 5.4.

Figura 5.4: Eficiência em energia calculada com a amostra certificada 1



Fonte: Própria

A tabela 5.1 apresenta os parâmetros de ajuste para a obtenção da curva de calibração em energia

Tabela 5.1: ANOVA referente ao ajuste linear aplicados os dados do gráfico da curva de calibração em eficiência

Análises da variância					
Fonte	GL	SC	MC	F	P
Regressão	1	4,15465	4,15465	587,52	0,000
Error	10	0,07071	0,00707		
Total	11	4,22536			

Fonte: Própria

Com os parâmetros de ajuste fazendo a regressão linear utilizando a equação 4.12 a equação que fornece a eficiência (ϵ) em função da energia (E) é dada por:

$$\epsilon = e^{0,7283 E, -0,7214}. \quad (5.1)$$

As amostras de calibração usadas neste trabalho foram preparadas por Luz filho (2014) e a a eficiência (ϵ) em função da energia (E) que ele calculou foi

$$\epsilon = e^{0,80668 E^{-0,7539}}. \quad (5.2)$$

Embora elas sejam as mesmas amostras, a curva de eficiência não é mesma, mas não tem diferenças significativas nas eficiências para os diferentes fotópicos de interesse o qual indica que a metodologia foi a correta. A diferença pode ser atribuída pela diferença de tempos de medida.

Ambas curvas de calibração foram construídas com a medição dos radionuclídeos correspondente a energias da região de interesse. Algumas linhas gama medidas nas amostras de calibração em eficiência, referente aos filhos das séries do ^{238}U e ^{232}Th , foram suprimidas das curvas por critérios estatísticos de exclusão.

5.3 ATIVIDADE DOS RADIONUCLÍDEOS

5.3.1 Atividade nas amostras de polpa de pinhão da araucária

Na tabela 5.3 são apresentadas todas as linhas gama usadas para estimar as atividades dos respectivos nuclídeos mensurados nas amostras de pinhão da araucária.

Tabela 5.2: Linhas gama em keV usadas para estimar as atividades dos respectivos radionuclídeos nas amostras de rotina.

Série	Radionuclídeo	Linha (keV)	P_{γ}
^{238}U	^{214}Bi	609,3	0,45
	^{214}Pb	351,9	0,36
^{232}Th	^{228}Ac	911,2	0,26
	^{212}Pb	238,6	0,44
	^{208}Tl	583,2	0,845
	^{137}Cs	661,7	0,85
	^{40}K	1460,8	0,11

Fonte: Adaptada de <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>

Primeiramente, apresenta-se na tabela 5.3 as atividades para os radionuclídeos pertencentes na série do Urânio medidas nas amostras de pinhão da araucária por espectrometria gama.

Tabela 5.3: Atividade (A), desvio (σ) e o AMD em Bq/kg para radionuclídeos ^{214}Pb e ^{214}Bi nas amostras de polpa medidas.

Amostra	^{214}Pb			^{214}Bi		
	A	σ	AMD	A	σ	AMD
A11	2,116	0,416	0,224	1,352	0,232	0,378
A12	2,247	0,403	0,218	0,643	0,128	0,368
A21	1,039	0,234	0,213	0,503	0,126	0,360
A22	1,369	0,238	0,303	0,684	0,153	0,512
A31	0,768	0,268	0,257	—	—	0,435
A32	0,623	0,234	0,250	0,865	0,160	0,423
A41	0,593	0,262	0,355	2,018	0,319	0,599
A42	1,208	0,378	0,351	2,384	0,378	0,594
A51	0,873	0,326	0,402	1,755	0,341	0,680
A52	1,432	0,526	0,323	—	—	0,546
A61	0,603	0,263	0,220	0,762	0,162	0,372
A62	—	—	0,240	0,708	0,163	0,405
A71	0,691	0,224	0,214	0,608	0,142	0,361
A72	0,842	0,262	0,180	1,077	0,173	0,304
A81	0,739	0,243	0,211	0,527	0,115	0,356
A82	0,692	0,296	0,259	1,497	0,230	0,438

Fonte: Própria

A tabela 5.4 mostra as atividades, desvios e AMD para os radionuclídeos ^{214}Pb e ^{214}Bi nas amostras medidas de polpa. Para o ^{214}Pb a amostra A12 foi com

a maior atividade medida. e a amostra A41 foi a que apresentou a menor atividade, entretanto a amostra A62 ficou acima do LLD mas ficou baixo o AMD.

O ^{214}Bi foi detectado em todas as amostras, mas nas amostras A31 e A52 ficaram abaixo do AMD. a maior atividade medida foi na amostra A42 e a menor aconteceu na amostra A21.

Na tabela 5.4 são mostradas as atividades dos radionuclídeos filhos do ^{232}Th medidos nas amostras de polpas, onde para o ^{228}Ac todos ficaram acima do LLD, mas as amostra A72. A42 e A81 ficaram debaixo do AMD, os valores máximo e mínimo quantificável foram para as amostras A32 de origem desconhecido e A11.

No caso do ^{212}Pb a amostra A51 apresentou a maior atividade e a menor foi A61 que ficou bem perto ao AMD. O ^{212}Pb foi detectado em todas as amostras, porém a amostra A62 ficou abaixo do AMD, e as atividade maior e menor respetivamente foram para A22 e A61. No caso do ^{208}Tl não foi detectado para a amostra A62 e a atividade mais alta encontrada nas amostras de rotina foi para a amostra A22 e a menor para a amostra A31.

Tabela 5.4: Atividade (A), desvios (σ) e AMD em Bq/kg para ^{228}Ac , ^{212}Pb e ^{208}Tl medidos nas amostras de polpa

Amostra	^{228}Ac			^{212}Pb			^{208}Tl		
	A	σ	AMD	A	σ	AMD	A	σ	AMD
A11	0,898	0,188	0,850	0,445	0,106	0,226	0,573	0,123	0,14
A12	1,433	0,287	0,827	0,496	0,114	0,22	0,663	0,13	0,136
A21	1,799	0,298	0,807	0,239	0,08	0,215	0,656	0,127	0,133
A22	1,896	0,364	1,149	1,417	0,229	0,306	0,904	0,181	0,189
A31	2,417	0,341	0,976	0,282	0,081	0,26	0,538	0,135	0,161
A32	2,525	0,399	0,950	0,721	0,148	0,253	0,748	0,15	0,157
A41	0,600	0,144	1,346	1,401	0,235	0,359	1,035	0,198	0,222
A42	—	—	1,334	1,259	0,254	0,355	1,074	0,202	0,22
A51	1,613	0,324	1,527	1,22	0,118	0,407	0,958	0,203	0,252
A52	2,065	0,410	1,226	0,705	0,167	0,327	1,090	0,194	0,202
A61	0,883	0,194	0,836	0,227	0,065	0,223	0,3	0,088	0,138
A62	0,962	0,103	0,910	—	—	0,243	—	—	0,15
A71	1,579	0,254	0,811	0,528	0,132	0,216	0,476	0,107	0,134
A72	—	—	0,683	0,43	0,132	0,182	0,349	0,078	0,113
A81	—	—	0,800	0,373	0,09	0,213	0,508	0,134	0,132
A82	1,495	0,304	0,984	0,737	0,160	0,262	0,829	0,141	0,162

Fonte: Própria

Porém, como foram medidos nuclídeos que se localizam apenas no final da série do Urânio, deve-se, quando estimar a atividade para o pai da série, referir-se ao pai da subsérie do Rádio, que é encabeçada pelo ^{226}Ra . Esta é uma prática normal, pois entre o ^{226}Ra e o ^{238}U encontram-se alguns núcleos de meia-vidas consideravelmente altas. No caso da série do Tório, tendo encontrado as atividades para o ^{228}Ac , ^{212}Pb e o ^{20}Tl , estimou-se a atividade para o pai da subsérie do ^{228}Ra , já que não é preciso supor o equilíbrio entre este último e o ^{232}Th .

Apresenta-se então, na tabela 5.6, os valores para as atividades do ^{226}Ra e do ^{228}Ra , juntamente com os desvios para os mesmos para as amostras analisadas.

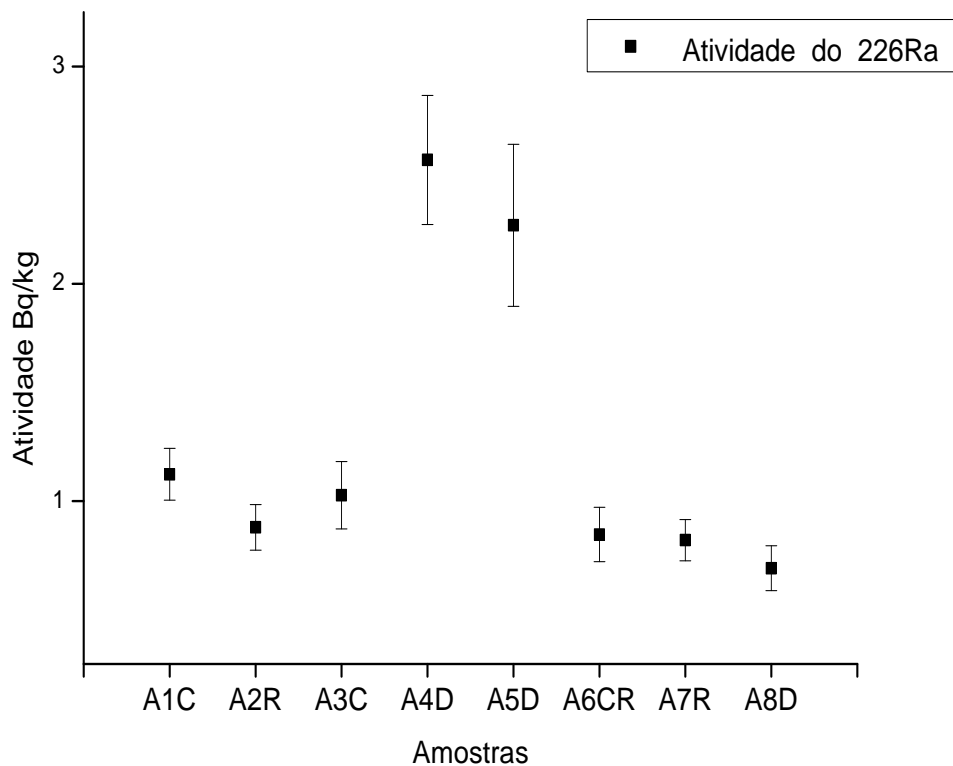
Tabela 5.5: Atividade (A) com os desvios (σ) em Bq/kg, para ^{226}Ra e ^{228}Ra calculadas nas amostras de polpa de pinhão da araucária por kg in natura

Radionuclídeo	^{226}Ra		^{228}Ra	
	Atividade	σ	Atividade	σ
A1C	1,123	0,119	0,686	0,063
A2R	0,879	0,105	0,630	0,069
A3C	1,027	0,155	0,748	0,075
A4D	2,570	0,297	1,767	0,160
A5D	2,269	0,373	0,423	0,057
A6CR	0,846	0,125	0,838	0,073
A7R	0,820	0,095	0,386	0,050
A8D	0,691	0,103	0,653	0,055

Fonte: Própria

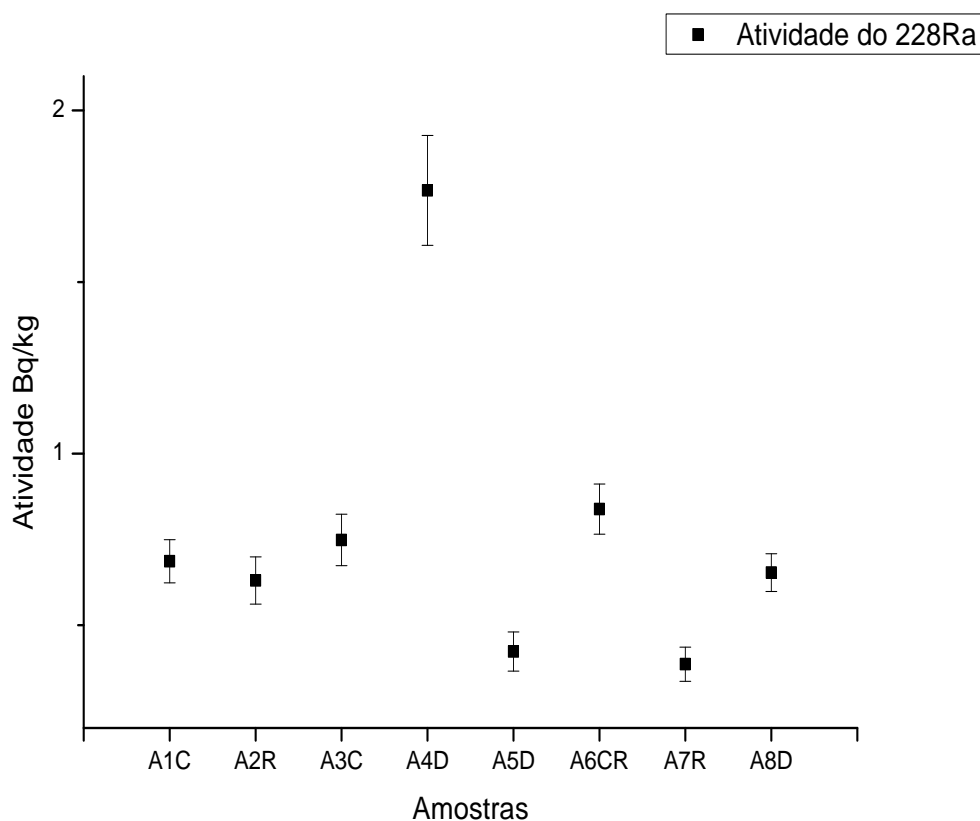
Pode ser visto na tabela 5.5, que as atividades para o ^{226}Ra nas amostras de Curitiba não apresentam uma diferença significativa de atividades entre elas., e as amostras do Rio Grande do Sul se comportam da mesma forma. As amostras A4D e A5D apresentaram as maiores atividades medias e a menor atividade foi da amostra A8D de ^{226}Ra . No caso do ^{228}Ra a maior atividade media foi sa amostra A4D e a menor apresentada pela amostra A5D

Os dados das atividades com os desvios do ^{226}Ra são plotados na figura 5.5.

Figura 5.5: Atividade (A) em Bq/kg de ^{226}Ra por kilo de pinhão

Fonte: Própria

Pode-se observar que as atividades para todas as amostras menos as amostras A5D e A4D apresentam atividades similares. As demais amostras apresentaram atividades similares.

Figura 5.6: Atividade (A) em Bq/kg, de ^{228}Ra 

Fonte: Própria

O comportamento mostrado para o ^{228}Ra nas amostras é observado na figura 5.6 onde a maior atividade foi da amostra A4D, mas amostras A1C, A2R, A3 e A8D apresentaram valores semelhantes entre si. As amostras A5D e A7R ficaram com valores próximos entre si. O erro associado na atividade da amostra A4D foi a maior entre todas.

A tabela 5.6 são apresentados as atividades do ^{40}K nas amostras de pinhão da araucária

Tabela 5.6: Atividade (A), desvio (σ) e AMD para o ^{40}K medidos nas amostras

Radionuclídeo	^{40}K		
	A	σ	AMD
A11	564,193	5,250	7,590
A12	562,777	5,198	7,386
A21	491,356	4,951	7,211
A22	603,895	6,357	10,262
A31	518,653	5,403	8,721
A32	530,984	5,495	8,487
A41	848,939	8,224	12,021
A42	630,377	7,099	11,916
A51	740,935	8,111	13,638
A52	678,556	6,996	10,954
A61	518,076	4,965	7,467
A62	420,678	4,720	8,133
A71	426,129	4,640	7,241
A72	240,303	3,055	6,099
A81	517,656	4,887	7,142
A82	615,574	6,046	8,794

Fonte: Própria

Observou-se pela tabela 5.6, que as atividades de todas as amostras estão acima do AMD e que os erros na atividade do ^{40}K são pequenos, em comparação a ordem de grandeza da atividade do ^{40}K . As maiores atividades foram para a amostra A41 e a menor medida foi na amostra A72 respectivamente. Os desvios para o ^{40}K foram entorno ao 10%, devido ao alto contagem apresentados neste fotópico.

Na tabela 5.7 são apresentados as atividades do ^{137}Cs nas amostras de polpa de araucária

Tabela 5.7: Atividade (A) em Bq/kg, desvio (σ) para o ^{137}Cs medidos nas amostras

Radionuclídeo	^{137}Cs		
	A	σ	AMD
A11	0,992	0,171	0,141
A12	0,688	0,143	0,137
A21	0,148	0,062	0,134
A22	—	—	0,191
A31	1,225	0,092	0,162
A32	1,381	0,191	0,158
A41	1,308	0,262	0,223
A42	0,239	0,080	0,221
A51	0,906	0,254	0,254
A52	—	—	0,134
A61	—	—	0,139
A62	0,421	0,121	0,151
A71	1,130	0,169	0,135
A72	0,326	0,085	0,113
A81	1,166	0,182	0,133
A82	—	—	0,207

Fonte: Própria

Segundo a tabela 5.7 a amostra A21 apresentou uma atividade próxima ao AMD, mas com os valores do desvio a atividade pode ficar abaixo do AMD. Na amostra A22 foi detectado o ^{137}Cs mas esta amostra ficou abaixo do AMD. Para a amostra A52 foi detectada a presença do ^{137}Cs mas não foi possível calcular a atividade deste porque apresentou uma atividade menor que o AMD. Na amostra A61 não foi detectada a presença do ^{137}Cs .

A seguir é apresentada a tabela 5.8 a qual contem as atividades em Bq / kg por origem dos radionuclídeos ^{137}Cs e ^{40}K

Tabela 5.8: Atividade (A) e desvio (σ) em Bq/kg, para ^{137}Cs e ^{40}K calculadas nas amostras de polpa de pinhão da araucária por kg in natura

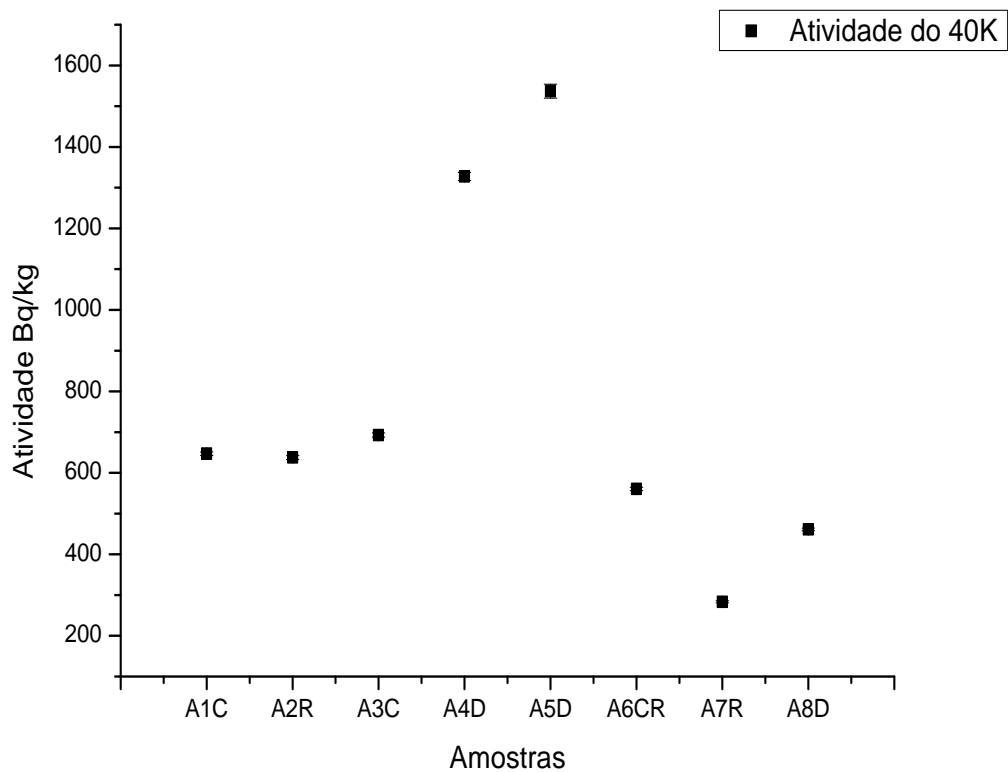
Radionuclídeo	^{137}Cs		^{40}K	
	Atividade	σ	Atividade	σ
A1C	0,950	0,119	647,165	4,243
A2R	0,902	0,105	637,609	4,806
A3C	0,800	0,155	692,852	5,087
A4D	1,135	0,297	1327,462	9,863
A5D	0,948	0,265	1536,820	16,976
A6CR	0,262	0,075	560,558	4,092
A7R	0,736	0,095	283,405	2,501
A8D	0,638	0,099	461,285	3,284

Fonte: Própria

Observa-se na tabela 5.8 as atividades médias de ^{137}Cs e ^{40}K sendo a amostra A4D a que apresentou a maior atividade de ^{137}Cs e a menor foi da amostra A6CR, Houve uma semelhança entre as amostras do mesmo origem, No caso do ^{40}K a maior atividade foi na amostra A5D e a menor para a amostra A7R.

Os dados da tabela 5.8 são plotados em dois figuras para observar com mais facilidade os valores de atividade (A), em Bq/kg, para ^{137}Cs e ^{40}K nas amostras de polpa.

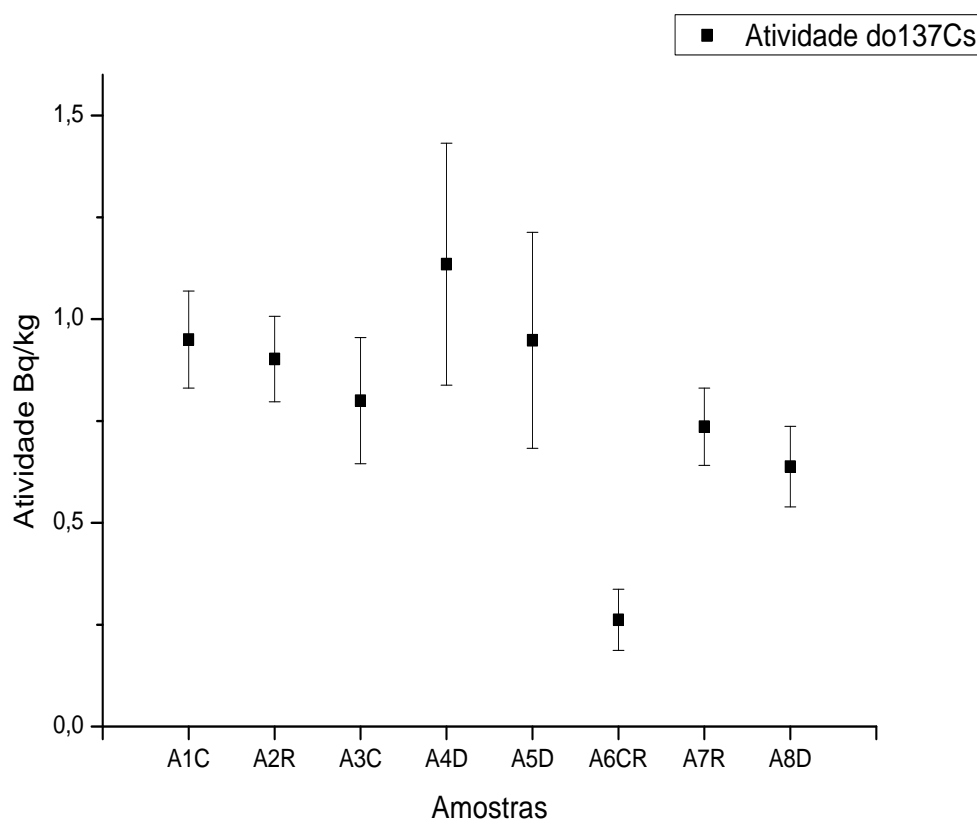
Figura 5.7: Atividade (A) em Bq/kg, para ^{40}K medidos nas amostras de pinhão da araucária



Fonte: Própria

Segundo a figura 5.7 as amostras A1C, A2R, A3C e A6CR apresentaram atividades similares, mas as atividades mais elevadas foram para as amostras A4D e A5D. Pela diferença de escalas entre as atividades e os desvios não é possível identificar na figura 5.9 as barras dos erros.

Figura 5.8: Atividade (A) em Bq/kg, para ^{137}Cs medidos nas amostras de pinhão da araucária

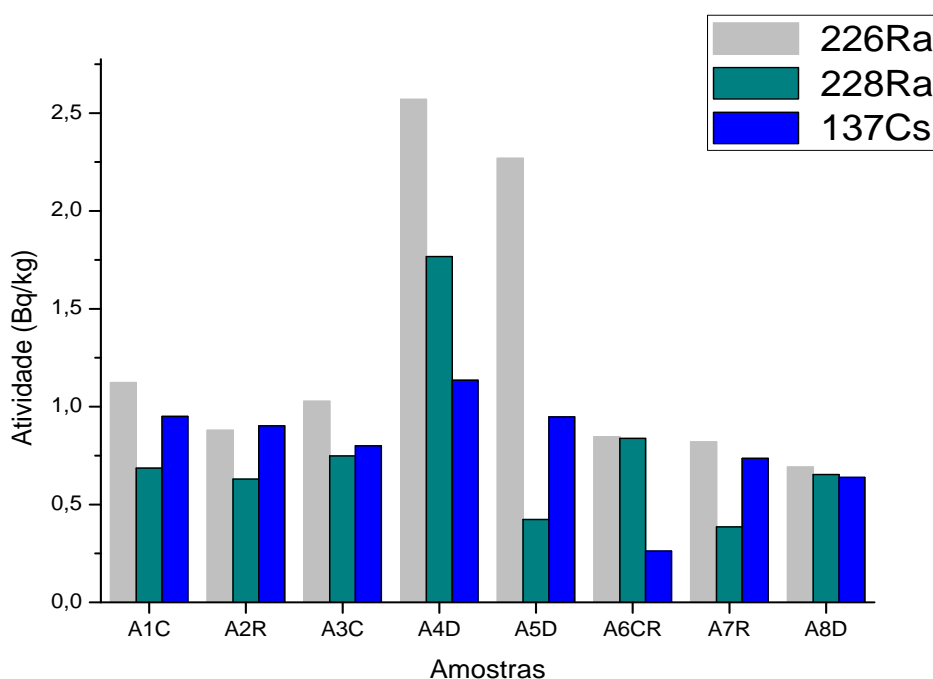


Fonte: Própria

Houve uma similaridade no comportamento das atividades encontradas para o ^{137}Cs , todas as amostras menos a amostra A6CR apresentaram atividade em torno de 1 Bq/kg o que pode significar que para este radionuclídeo o fator de transferência do solo é similar em todas elas. Fazendo uma comparação entre as atividades da figura 5.7 e a figura 5.8 as amostras A4D e A5D apresentaram as maiores atividades de ^{137}Cs e ^{40}K . O Cs é um metal alcalino com pouca solubilidade com semelhanças físico-químicas ao K. Normalmente o Cs^+ é o predominante, e ele não forma complexos solúveis e por isso ele pode ser depositado em partes aéreas da árvore. Devido a grande mobilidade do Cs, este chega até as polpas, transportados desde a terra.

As atividades do ^{137}Cs , ^{226}Ra e ^{228}Ra são plotados na figura 5.9.

Figura 5.9: Atividades do ^{137}Cs , ^{226}Ra e ^{228}Ra calculadas nas amostras de polpa por kg in natura



Fonte: Própria

De acordo com a figura 5.9 todas elas menos as amostras A4D e A5D tiveram um comportamento similar, mas estas amostras apresentaram atividades similares de ^{226}Ra e ^{137}Cs , e atividade do ^{228}Ra ficou menor para amostra A5D. As demais amostras apresentaram um comportamento similar entre elas. A atividade predominante nas amostras pertence ao radionuclídeo ^{226}Ra .

5.3.2 Atividade nas amostras de casca de pinhão da araucária

No cálculo das atividades das amostras de pinhão usou-se a mesma amostra de calibração para o cálculo de eficiência em energia. Como as cascas não são de elevada importância para o consumo não foram feitas as medidas das duplicatas das amostras de casca. Embora não sejam importantes no cálculo de doses, elas podem relevar dados acerca da distribuição dos radionuclídeos de interesse.

Apresenta-se na tabela 5.9 as atividades para os radionuclídeos pertencentes à série do Urânio medidas nas amostras de casca de pinhão da

araucária por espectrometria gama.

Tabela 5.9: Atividade (A) em Bq/kg, desvios (σ) para radionuclídeos ^{214}Pb e ^{214}Bi medidos nas amostras da casca do pinhão de araucária

Radionuclídeo	^{214}Pb			^{214}Bi		
	A	σ	AMD	A	σ	AMD
B1C	3,424	0,527	1,327	2,291	0,702	0,785
B2R	2,626	0,586	1,636	1,686	0,769	0,968
B3C	—	—	1,243	3,743	1,046	0,735
B4D	—	—	0,848	—	—	0,502
B5D	2,119	0,413	0,935	2,791	0,742	0,553
B6CR	3,398	0,660	1,167	1,379	0,341	0,432
B7R	2,172	0,394	1,008	0,795	0,444	0,596
B8D	3,544	0,505	1,093	4,097	0,820	0,647

Fonte: Própria

Observando a tabela 5.9 para os valores do ^{214}Pb e ^{214}Bi todas ficaram acima do LLD, mas as amostras B3C para o ^{214}Pb e B4D para o ^{214}Pb e ^{214}Bi ficaram debaixo do AMD e o maior valor calculado foi para a amostra B8D e a menor para a amostra B5D. O maior valor de atividade calculado nas amostras de rotina para o ^{214}Bi foram na amostra B8D e o menor para a amostra B7R, para a atividade do ^{214}Bi .

Na tabela 5.10 são mostradas as atividades dos radionuclídeos filhos do ^{232}Th medidos nas amostras de casca.

Tabela 5.10: Atividade (A) e desvio (σ) em Bq/kg, desvios para radionuclídeos ^{228}Ac , ^{212}Pb e ^{208}Tl medidos nas amostras da casca do pinhão de araucária

Amostra	^{228}Ac			^{212}Pb			^{208}Tl		
	A	σ	AMD	A	σ	AMD	A	σ	AMD
B1C	1,475	0,391	2,980	2,995	0,570	0,794	1,957	0,437	0,491
B2R	—	—	3,674	3,348	0,659	0,979	2,626	0,507	0,605
B3C	8,615	0,988	2,791	2,897	0,522	0,744	2,248	0,351	0,460
B4D	—	—	1,904	0,606	0,183	0,507	1,174	0,248	0,314
B5D	6,532	0,971	2,621	3,147	0,540	0,698	1,379	0,341	0,432
B6CR	—	—	2,100	2,293	0,447	0,560	1,288	0,287	0,346
B7R	3,734	0,624	2,262	2,061	0,404	0,603	1,724	0,339	0,373
B8D	4,904	0,780	2,455	1,642	0,449	0,654	2,093	0,320	0,405

Fonte: Própria

Para o ^{228}Ac na amostra B2R não foi detectado, nas amostras B4D e B6CR ficaram abaixo do AMD. A maior atividade aconteceu na amostra B3R e a

menor foi medida na amostra B1C. No caso do ^{212}Pb todas as amostras ficaram acima do AMD, a maior atividade foi medida na amostra B2R e a menor B4D a qual ficou muito próximo ao AMD nessa amostra.

Com as atividades calculadas do ^{214}Pb e ^{214}Bi se procede ao cálculo da atividade para o ^{226}Ra e ^{228}Ra da casca da polpa por kg de pinhão cru

Tabela 5.11: Atividade (A) e desvio (σ) em Bq/kg, para ^{226}Ra e ^{228}Ra calculadas nas amostras de casca de pinhão da araucária por kg in natura

Radionuclídeo	^{226}Ra		^{228}Ra	
	A	σ	A	σ
B1C	9,679	1,353	2,291	0,702
B2R	9,025	1,844	1,686	0,769
B3C	11,253	3,145	3,743	1,046
B4D	—	—	—	—
B5D	6,431	1,019	2,791	0,742
B6CR	4,082	0,685	1,379	0,341
B7R	3,814	0,718	0,795	0,444
B8D	9,774	1,137	4,097	0,820

Fonte: Própria

A maior atividade de ^{226}Ra na casca por kg. de pinhão cru foi para a amostra B3C e a menor para B7R. No caso do ^{228}Ra a maior atividade calculada por kg de pinhão cru foi para a amostra B2R e a menor para a amostra B4D.

A tabela 5.11 apresenta os valores das atividades (A), desvios e AMD para o ^{137}Cs e ^{40}K medidas nas amostras para as cascas do pinhão de araucária.

Tabela 5.12: Atividade (A) e desvio (σ) em Bq/kg, desvios para o ^{40}K e o ^{137}Cs medidos nas amostras

Radionuclídeo	^{137}Cs			^{40}K		
	A	σ	AMD	A	σ	AMD
B1C	—	—	0,495	224,245	5,878	26,617
B2R	—	—	0,610	302,927	7,562	32,819
B3C	0,878	0,211	0,463	149,822	4,201	24,933
B4D	1,283	0,348	0,316	384,576	6,673	17,009
B5D	—	—	0,349	332,373	6,058	18,760
B6CR	—	—	0,435	291,517	6,577	23,412
B7R	0,802	0,240	0,376	309,210	6,215	20,208
B8D	—	—	0,408	319,274	6,127	21,932

Fonte: Própria

Observa-se na tabela 5.12 que as amostras B1C, B2R, B5D, B6CR e B8D ficaram abaixo do LLD para o ^{137}Cs , como era esperado todas as amostras de casca ficaram acima do AMD para o ^{40}K .

A tabela 5.13 apresenta as atividades calculadas nas amostras de casca de pinhão da araucária por kg in natura para o ^{137}Cs e ^{40}K .

Tabela 5.13: Atividade (A) em Bq/kg, desvio (σ) para o ^{137}Cs e ^{40}K calculadas nas amostras de casca de pinhão da araucária por kg in natura

Radionuclídeo	^{137}Cs		^{40}K	
	A	σ	A	σ
B1C	—	—	719,709	18,865
B2R	—	—	1198,783	29,925
B3C	2,640	0,634	450,432	12,630
B4D	2,631	0,714	788,719	13,686
B5D	—	—	938,304	17,102
B6CR	—	—	659,439	14,878
B7R	1,954	0,585	753,461	15,144
B8D	—	—	844,325	16,203

Fonte: Própria

Observa-se na tabela 5.12 que as amostras B1C e B2R não foram medidos e as amostras, B5D, B6CR e B8D ficaram abaixo do AMD para o ^{137}Cs . Enquanto para o ^{40}K todas estão acima do AMD e o valor máximo calculado foi para a amostra B2R e o mínimo para a amostra B3C.

5.4 ANÁLISES POR COMPONENTES PRINCIPAIS

5.4.1 Análises por componentes principais nas amostras de polpa

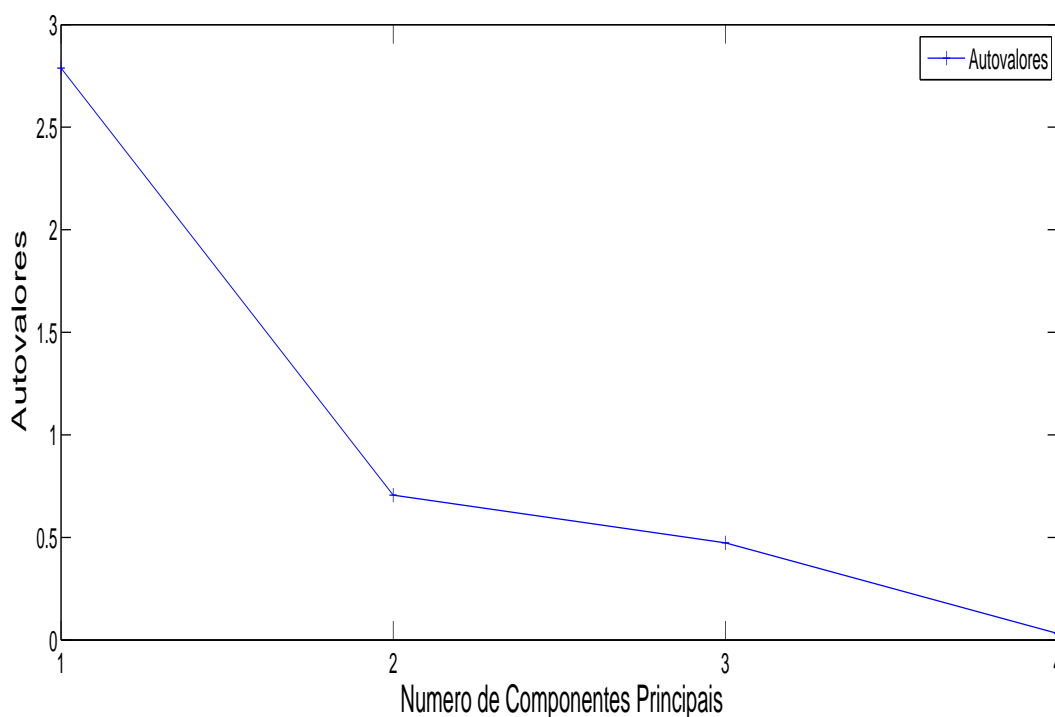
Uns dos objetivos é estudar a possibilidade de estimar a origem das amostras desconhecidas de pinhão de araucária, com as atividades de ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K por quilograma, in natura. Primeiro foram analisadas as atividades da polpa dos radionuclídeos de interesse. Foram analisadas, depois da análise individual da polpa, as atividades da polpa e da casca juntas.

Devido a quantidade de dados o método, do ACP foi auto escalado.

Os dados das atividades por quilograma do ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K das tabelas 5.5 e a tabela 5.8 das polpas in natura foram analisadas pelo ACP apresentada nos seguintes gráficos.

A figura 5.10 representa o gráfico de sedimentação, nela se pode identificar a quantidade de componentes principais necessária para estudar o conjunto de dados.

Figura 5.10: Gráfica de sedimentação para as amostras de polpa.

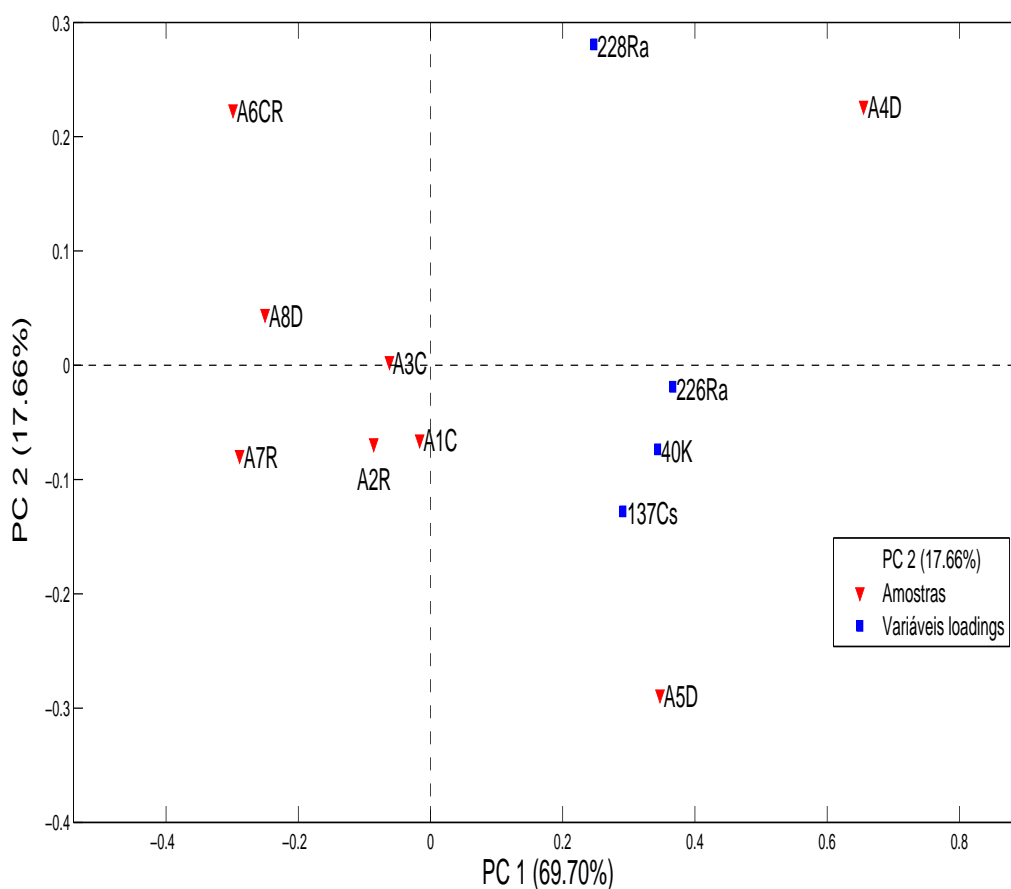


Fonte: Própria

Pode-se observar na figura 5.10 que a quantidade de componentes principais necessária para a descrição das atividades nas amostras de polpas é dois, os quais explicam 87,36% da variância, pela quantidade de dados não temos autovalores altos.

A seguir na figura 5.11 é mostrado o gráfico biplot entre as componentes PC1 e PC2 respectivamente.

Figura 5.11: Biplot para as componentes PC1 e PC2 nas amostras de polpa.



Fonte: Própria

O PC1 acumula 69,70% da variância e o PC2 17,66% da variância, ambos acumulam um total de 87,36% da variância total, o que descreve quase a totalidade dos dados. Observa-se no gráfico biplot podem-se agrupar em dois grupos, as amostras A4D e A5D de origem desconhecido agrupadas na região direita e as demais na região esquerda. As amostras A3C e A1C provenientes de Curitiba ficaram agrupadas e a amostra A2R apresentou atividades similares as amostras A3C e A1C e ficou próximo a elas.

A amostra A8D ficou próxima a amostra A7R devida as similaridades das atividades dos radionuclídeos de interesse nestas amostras. Uma conjetura sugerida pelo agrupamento é que estas amostras tem origem similar. A amostra A6CR ficou a uma distância considerável das demais.

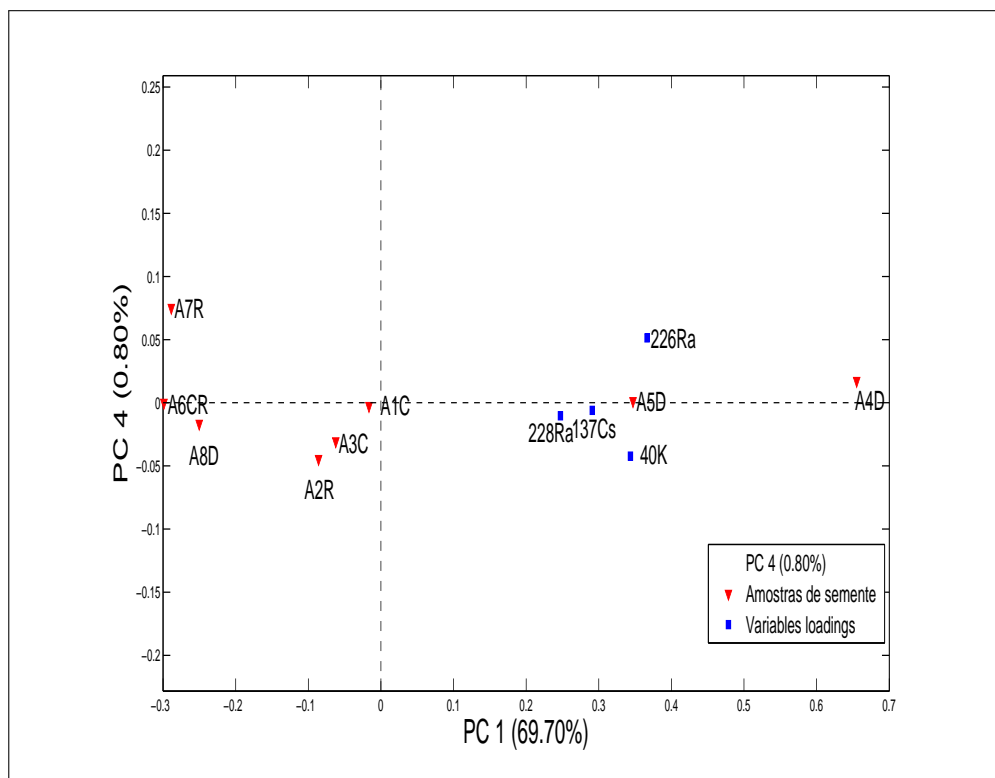
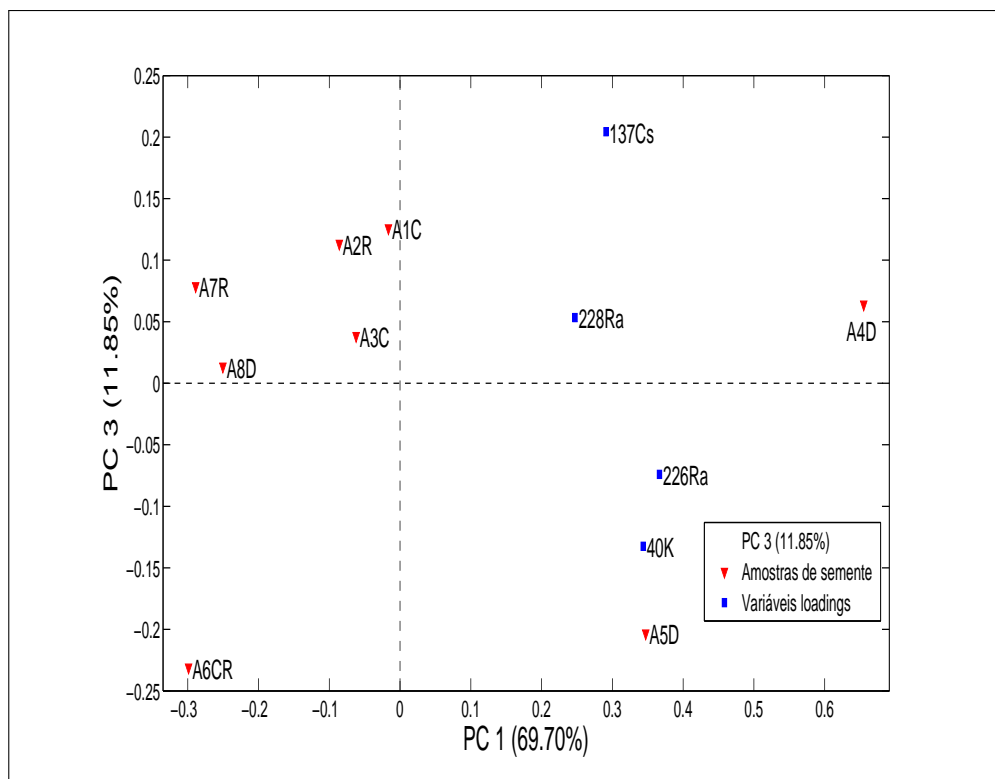
Na figura 5.12 são apresentados os gráficos Biplot para as compo-

nentes PC1vsPC3 e PC1vsPC4 para as amostras de polpa. Nestas figuras se pode observar a semelhança de agrupações nas amostras de polpa.

As mesmas amostras são agrupadas nas mesmas regiões: As amostras A4D e A5D ficaram agrupadas na região esquerda e as demais na direita;

Figura 5.12: Gráfico Biplot para as componentes PC1vsPC3 e PC1vsPC4 nas amostras de polpa

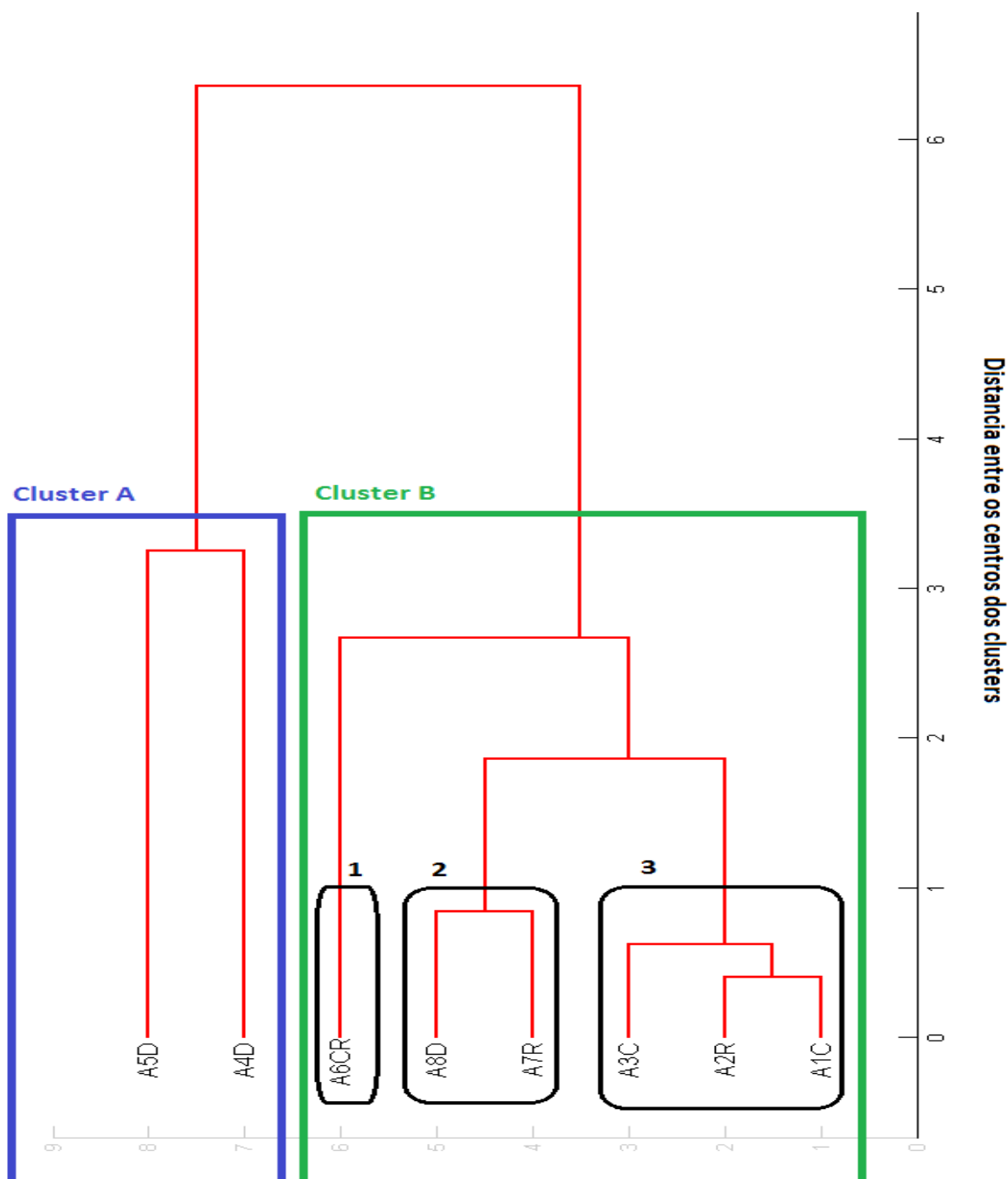
(a) Biplot para as componentes PC1vsPC3



(b) Biplot para as componentes PC1vsPC4

Com os valores obtidos no ACP foi realizado um dendrograma com os dados do ACP usando o método de Ward's de análise de agrupamento hierárquico usando os valores obtidos para as 4 componentes principais é apresentada mostrada na figura 5.13.

Figura 5.13: Dendrograma das amostras de polpa agrupadas pela semelhança das atividades de ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K .



Fonte: Própria

Na figura 5.13 se pode observar a agrupação de dois grupos principais

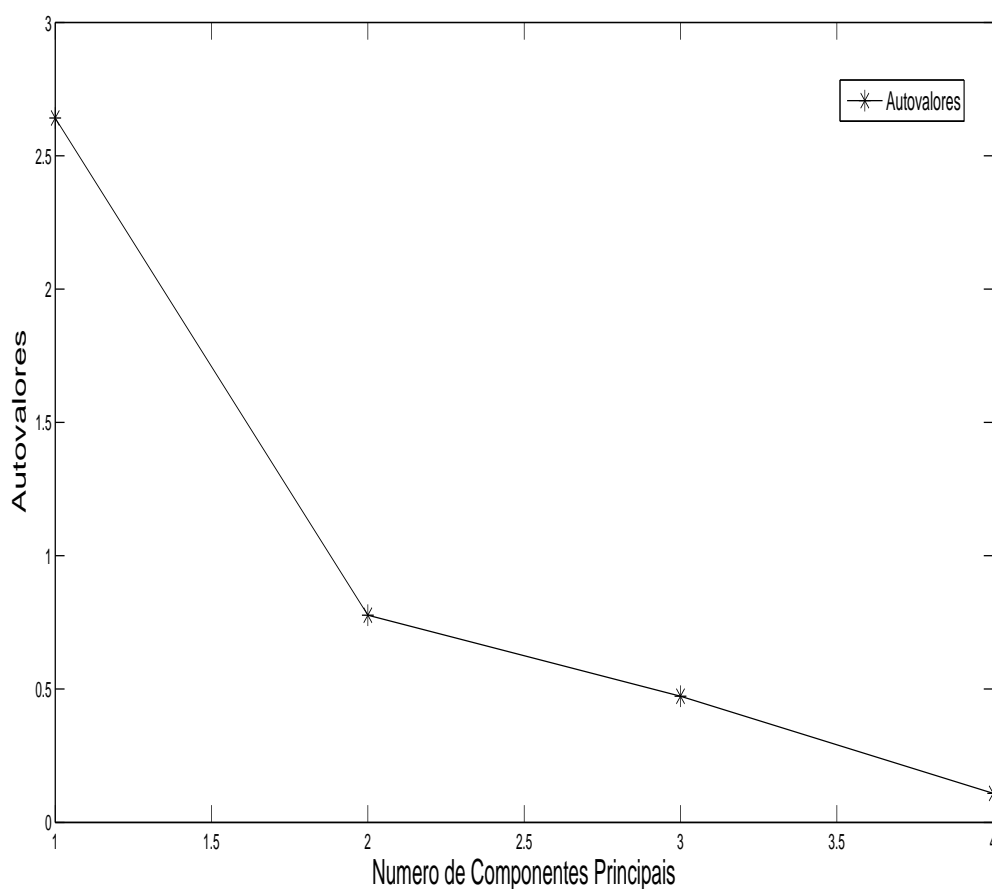
que são o cluster A que agrupa 25% das amostras e o cluster B que agrupa 75% das amostras de polpa. No cluster A estão contidos as amostras A5D e A4D, estas amostras segundo o provedor tem a mesma origem, entretanto o cluster B tem 3 agrupações contidas três agrupações chamadas de **1**, **2** e **3**. A agrupação **1** tem só a amostra A6CR no interior, na agrupação **2** estão contidas as amostras A7R e A8D e na agrupação **3** estão contidas as amostras A3C, A2R e A1C.

Só amostra A8D foi agrupada com uma amostra de origem conhecido, pode-se estimar que a origem da amostra A8D é a mesma que a amostra A7R a qual é Rio Grande do Sul.

5.4.2 Análises por componentes principais com as atividades nas polpas e casca.

Os dados das atividades por quilograma in natura do ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K das tabelas 5.5, tabela 5.8, tabela 5.10 e a tabela 5.12 das polpas e casca foram analisadas pelo ACP apresentado nos seguintes gráficos.

Figura 5.14: Gráfico de sedimentação para as amostras de polpa e casca.



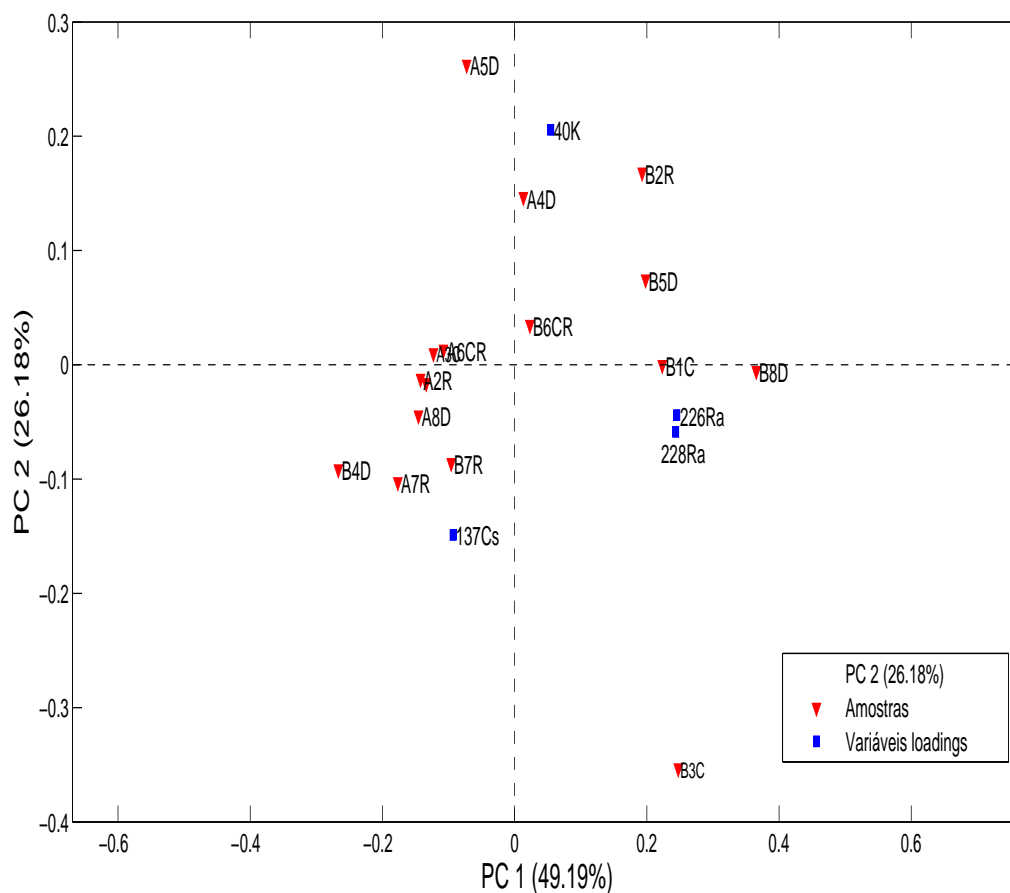
Fonte: Própria

Pode-se observar que a quantidade de componentes principais necessária para a descrição das atividades nas amostras de polpas é dois, os quais logram explicar 75,37% da variância, devido a quantidade de dados não temos autovalores altos. O método do ACP foi auto escalado

De acordo com a figura 5.15 PC1 acumula 49,19% da variância e o PC2 26,18% da variância, ambos acumulam um total de 75,37% da variância total, o que descreve quase toda a totalidade dos dados.

A continuação é mostrado o gráfico biplot entre as componentes PC1 e PC2 respectivamente.

Figura 5.15: Gráfico Biplot para as componentes PC1 e PC2 nas amostras de polpa e casca



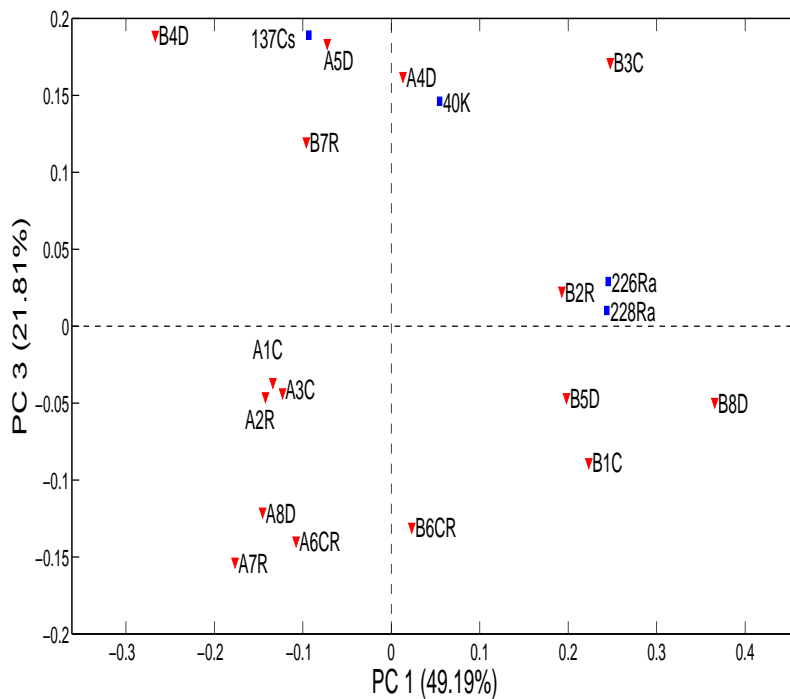
Fonte: Própria

Pode-se observar na figura 5.15 a existência de dois grupos de classificação. Quase todas as amostras de casca ficaram na região direita, apenas a amostra B4D ficou na região esquerda. As proximidades das amostras de mesma origem de polpas em comparação com as casca foram diferentes, e não houve um agrupamento por origens entre as cascas. Comparando com a figura 5.11 as amostras de polpa ficaram agrupadas a uma distância menor, e as amostras A4D e A5D ficaram na mesma região que as demais amostras de polpa.

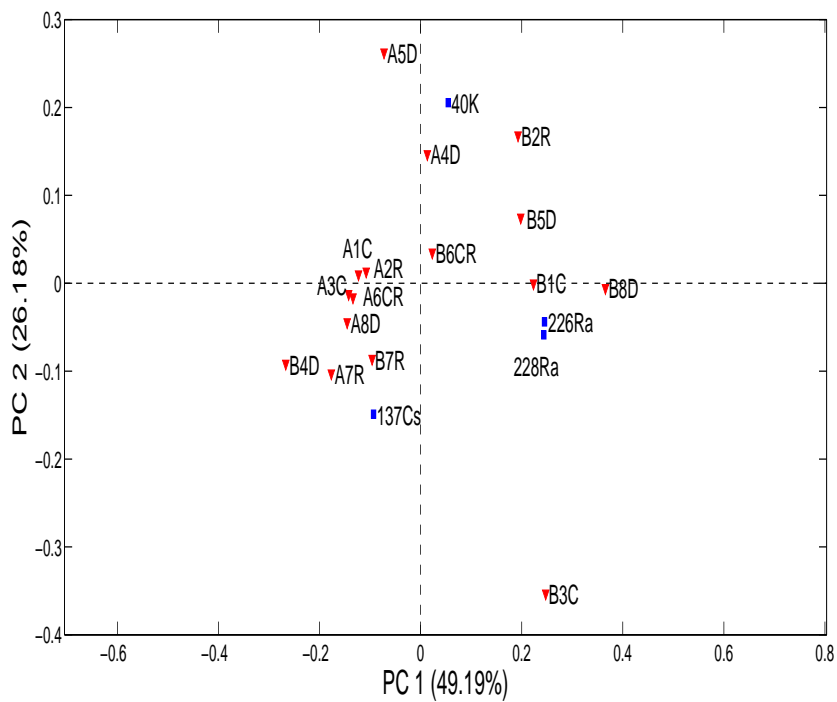
Na figura 5.16 são apresentados os gráficos Biplot para as componentes PC1vsPC3 e PC1vsPC4 para as amostras de casca e de polpa:

Figura 5.16: Gráfico Biplot para as componentes PC1vsPC3 e PC1vsPC4 nas amostras de polpa e casca

(a) Biplot para as componentes PC1vsPC3



(b) Biplot para as componentes PC1vsPC4

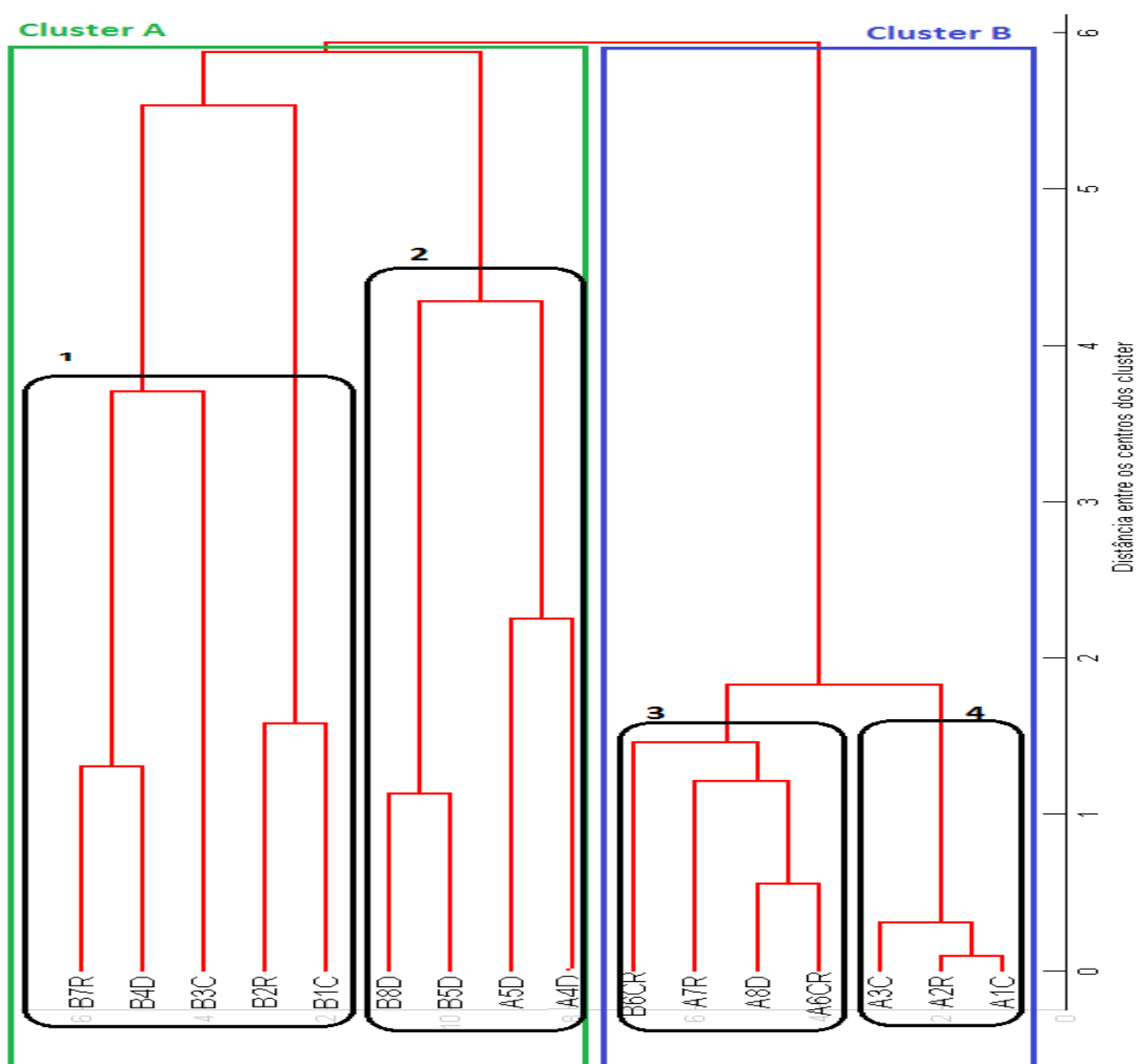


Fonte: Própria

Na figura 5.16 no Biplot para as componentes PC1vsPC3 e PC1vsPC4 nas amostras de polpa e casca os agrupamentos ficaram muito próximos para as amostras de polpa e casca.

Com os dados do ACP foi realizado um dendrograma usando o método de Ward's de análise de agrupamento hierárquico usando os valores obtidos para as 4 componentes principais é apresentado a continuação:

Figura 5.17: Dendrograma das amostras de polpa e casca agrupadas pela semelhança das atividades de ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K



Fonte: Própria

Na figura 5.17 é apresentado o dendrograma para as amostras de

polpas e cascas, se pode observar dois agrupamentos principais que são o cluster A e B. No cluster A estão contidas 87,50% das amostras de casca, entretanto no cluster B estão contidas 75% das amostras de polpa. No agrupamento 1 contida dentro do cluster A se observa que todas os 5 elementos contidos no agrupamento são amostras de casca, entretanto no agrupamento 2 existem duas amostras de casca e duas de polpa.

No cluster B temos o agrupamentos 3 e 4, no agrupamento 3 uma amostra de casca foi agrupada com as polpas, e no no agrupamento 4 não foram agrupadas amostras de casca com polpa.

Os agrupamentos do cluster B são similares com o dendrograma da figura 5.13. Foram separadas quase todas as amostras de acordo ao tipo delas, isso foi o resultado obtido mais ressaltante.

Não foi possível estimar o origem das amostras desconhecidas utilizando as amostras de casca.

5.4.3 Cálculo da Dose efetiva comprometida

Com a quantidade comercializada nos CEASA's no ano 2012 e os dados da IBGE foram calculados os consumos por habitante e foi feita média geral, a qual será usada para o cálculo das doses de ingestão de pinhão. As quantidades comercializadas foram in natura, porém a média geral também é in natura.

Tabela 5.14: Estimação de consumo por habitante de pinhão de araucária usando dados dos CEASA's e IBGE.

Municípios	Toneladas de Pinhão	População	Consumo kg/hab
Curitiba	511,04	1.751.907 hab	0,292
Cascavel	106,1	286.205 hab	0,371
Foz do Iguaçu	30,25	256.088 hab	0,118
Maringá	14,68	357.077 hab	0,041
Londrina	6,05	506.701 hab	0,012
			média: 0,167

Fonte: Adaptada de CEASA's (2013) e IBGE.

Com os dados da tabela 5.5 foram calculadas as médias das atividades (A) nas polpas em Bq/kg de ^{226}Ra e ^{228}Ra por quilo de pinhão in natura,

como as cascas não são consumidas de forma direta, não foram calculadas as doses de consumo para estas. As atividades médias com os desvios para os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra foram $0,932 \pm 0,045$ e $0,612 \pm 0,023$, respectivamente.

O consumo de pinhão em comparação a outros alimentos tem um baixo consumo como a banana ou arroz etc. O qual será refletido no cálculo das doses.

Considerando a média da atividade do ^{226}Ra e ^{228}Ra para todas as amostras de pinhão e com a taxa de consumo *per capita* calculada a partir dos dados do CEASA's e a quantidade de habitantes nas cidades reportado pelo IBGE foi estimado o consumo do pinhão.

Tabela 5.15: Doses efetivas comprometidas (*Dec*) por ingestão (Sv/ano) por idade, referente ao consumo de Pinhão de araucária estimada para o Paraná.

Dose efetiva comprometida ($\mu\text{Sv/ano}$).						
Idade (anos)	Valores referentes ao consumo de pinhão			Valores de referência segundo UNSCEAR		
	^{226}Ra	^{228}Ra	Soma	^{226}Ra	^{228}Ra	Soma
1 a 2	0,96	0,58	1,54	7,5	31	38,5
7 a 12	0,8	0,39	1,19	12,0	40,0	52,0
>17	0,28	0,07	0,35	6,3	11	17,3
média	0,68	0,35	1,02	8,1	21	29,1

Fonte: Adaptadas de UNSCEAR (2006).

Dados os valores médios das doses efetivas, por radionuclídeo, verifica-se que o ^{228}Ra apresentou dose efetiva comprometida média de $0,68 \mu\text{Sv/ano}$, valor que se encontra duas ordens de grandeza abaixo dos valores de referência da UNSCEAR, $21 \mu\text{Sv/ano}$.

A dose efetiva média ponderada foi de $0,68 \mu\text{Sv/ano}$, valor que é aproximadamente 13 vezes menor que o de referência, qual seja, $8,1 \mu\text{Sv/ano}$.

A diferença obtida para as doses e os valores referenciados é esperada, já que os valores calculados no presente trabalho referem-se apenas a dose devido ao consumo de pinhão. Além da baixa taxa de consumo *per capita*, os valores de referência contém outros alimentos da dieta diária.

Não foi calculado o (*Dec*) para o ^{40}K , já que a dose deste radionuclídeo é controlado pelo organismo pelo controle homeostático. As doses equivalentes

anuais para tecidos a partir do ^{40}K são 165 e 185 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$ para adultos e crianças, respectivamente. Sua dose efetiva total é de 170 μSv (UNSCEAR, 2000; SCHEIBEL, 2006)..

5.5 ANÁLISES QUALITATIVAS DAS AMOSTRAS DE PINHÃO

Para a fluorescência de raios X conforme já descrito no item 4.3 foram feitas 2 pastilhas para as amostras de polpa, e, também foram analisadas de maneira direta colocando o pó da casca e a polpa no chemplex nas 8 amostras de pinhão adquiridas nos diferentes mercados e feiras da cidade de Londrina.

Na seguinte tabela são apresentados os elementos que foram identificados nas amostras de pinhão.

Tabela 5.16: Elementos identificados nas amostras de pinhão de araucária.

Amostra	Forma de medida	Elemento										
		K	Fe	Ca	Cu	Zn	Rb	P	S	Sr	Mn	Y
A1C	Pastilha	2	2	2	1	0	2	2	2	0	0	0
	Pó	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
B1C	Pó Casca	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
A2R	Pastilha	2	2	2	1	1	2	2	2	0	0	0
	Pó Casca	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
B2R	Casca	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
A3C	Pastilha	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
	Pó	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
B3C	Pó Casca	2	2	2	2	1	2	2	2	1	2	0
A4D	Pastilha	2	2	2	1	2	2	2	2	0	0	1
	Pó	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	1
B4D	Pó Casca	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
A5D	Pastilha	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	1
	Pó	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
B5D	Casca	2	2	2	2	2	2	2	2	0	2	0
A6CR	Pastilha	2	2	2	2	1	2	2	2	0	0	0
	Pó	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
B6CR	Pó Casca	2	2	1	1	1	2	2	1	2	2	0
A7R	Pastilha	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
	Pó	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
B7R	Pó Casca	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	0
A8D	Pastilha	2	2	2	2	1	2	2	2	0	0	0
	Pó	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
B8D	Pó Casca	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0

Fonte: Própria

Observa-se na tabela que os elementos K, Fe, Cu, Zn, Rb, Ca, P e o S foram detectados em todas as amostras tanto de polpa e casca. Entretanto elementos como o Sr e Mn foram detectados só nas amostras da casca e o Y só em 2 amostras de polpa A4D e A5D.

O Sr está presente no meio ambiente, nas rochas, no solo e na terra. O Sr é insolúvel em água, mas, quando forma compostos solúveis em água constituem um grande perigo para a saúde em uma alta quantidade. O Sr tem propriedades químicas semelhantes ao Ca e muitas vezes é absorvido por organismos vivos como se fosse Ca (CARRACEDO-MARTÍNEZ; PÍA-MORANDEIRA, 2010; VETERE, 2002).

Não foram detectados Sr nas polpas, mas, a casca é consumida em forma de chá medicinal, e como o Sr não é solúvel em água e o consumo não é frequente, esta prática não gera risco.

O Cu é um metal de transição não ferroso, abundante na terra, porém a nossa convivência com este elemento é diária. Ele está presente em quase todos nossos alimentos e no ar. Considerado como micronutriente, o Cu só é perigoso em altas concentrações ou períodos de exposição de níveis anormais de concentração podendo ocasionar nestes casos dano no fígado e no rim. Ainda não foi comprovado se o Cu é um elemento cancerígeno (AMANCIO; HILÁRIO, 1989; SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

Só foram detectadas em duas amostras o Y o qual foi absorvido pela árvore do solo. Isto indica que a terra onde foram coletadas as amostras A4D e A5D podem ser consideradas como terra raras devida a presença do Y nestas terras (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A seguir serão mostradas as intensidades dos elementos predominantes nas amostras de pinhão segundo o reporte gerado pelo Shimadzu 700, os quais indicam quais possui uma intensidade necessária para a quantificação desses elementos nas amostras.

Tabela 5.17: Intensidade (int) e desvio (σ) dos elementos predominantes na casca obtidas por fluorescência de raios X.

Amostra	B1C		B2R		B3C	
Elemento	Int	σ	Int	σ	Int	σ
K	2,012	0,241	1,462	0,190	1,166	0,167
Ca	0,284	0,045	0,297	0,038	0,264	0,039
Fe	1,069	0,061	0,829	0,029	0,748	0,038
S	0,047	0,002	0,032	0,001	0,031	0,001
Mn	0,011	0,001	0,008	0,000	0,250	0,013
P	0,239	0,013	0,300	0,011	—	—
Cu	0,524	0,016	0,481	0,009	0,537	0,015
Rb	—	—	—	—	0,515	0,008
Sr	—	—	—	—	0,319	0,004
Zn	—	—	—	—	—	—
Amostra	B4D		B5D		B36CR	
Elemento	Int	σ	Int	σ	Int	σ
K	2,550	0,288	2,539	0,275	1,885	0,241
Ca	0,366	0,040	0,367	0,036	0,316	0,040
Fe	0,831	0,030	0,055	0,001	0,910	0,065
S	0,053	0,001	0,016	0,001	0,043	0,001
Mn	0,012	0,001	0,290	0,009	0,332	0,016
P	0,011	0,001	0,656	0,011	—	—
Cu	—	—	0,857	0,009	—	—
Rb	—	—	—	—	0,887	0,014
Sr	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	0,246	0,004	—	—
Amostra	B7R				B8D	
Elemento	Int		σ		Int	σ
K	2,515		0,257		2,322	0,270
Ca	0,496		0,051		0,392	0,044
Fe	0,878		0,033		1,298	0,054
S	0,048		0,001		0,048	0,001
Mn	0,759		0,026		0,377	0,015
P	0,008		0,000		—	—
Cu	0,687		0,012		0,729	0,017
Rb	1,179		0,011		—	—
Sr	—		—		—	—
Zn	—		—		—	—

Fonte: Própria

Pode-se observar na tabela 5.16 as intensidades e os desvios calculados para as amostras de casca obtidos com a fluorescência de raios X. Os elementos que podem ser quantificados são o K, Ca, Fe, S e o Mn para todas as

amostras. O Sr só teve uma intensidade alta para a amostra B3C.

A tabela 5.17 e a tabela 5.18 mostram as intensidade de elementos predominantes nas polpas com duas formas de preparação das amostras de polpa para a fluorescência de raios X.

Tabela 5.18: Intensidade (int) e desvio (σ) dos elementos predominantes na polpa em pastilhas obtidas por fluorescência de raios X.

Amostra	A1C		A2R		A3C	
Elemento	Int	σ	Int	σ	Int	σ
K	3,171	0,625	3,619	0,677	3,414	0,608
P	0,049	0,005	0,056	0,006	0,051	0,005
S	0,072	0,003	0,074	0,003	0,062	0,003
Fe	0,738	0,049	0,923	0,059	0,051	0,005
Rb	3,022	0,085	3,517	0,088	3,804	0,099
Cu	—	—	—	—	—	—
Amostra	A4D		A5D		A6CR	
Elemento	Int	σ	Int	σ	Int	σ
K	3,023	0,602	3,905	0,703	3,420	0,650
P	0,048	0,005	0,063	0,006	0,051	0,005
S	0,058	0,003	0,084	0,004	0,078	0,003
Fe	0,037	0,001	1,492	0,091	4,903	0,299
Rb	4,682	0,129	5,459	0,131	4,572	0,124
Cu	0,762	0,032	—	—	—	—
Amostra			A7R		A8D	
Elemento			Int	σ	Int	σ
K			3,363	0,612	3,469	0,645
P			0,039	0,003	0,055	0,006
S			0,049	0,005	0,077	0,003
Fe			0,076	0,003	4,877	0,127
Rb			4,077	0,114	0,800	0,049
Cu			0,663	0,024	0,663	0,024

Fonte: Própria

Tabela 5.19: Intensidade (int) e desvio (σ) dos elementos predominantes na polpa em pó obtidas por fluorescência de raios X.

Amostra	A1C		A2R		A3C	
Elemento	Int	σ	Int	σ	Int	σ
K	4,024	0,688	3,627	0,649	3,518	0,573
P	0,055	0,005	0,046	0,004	0,047	0,004
S	0,075	0,003	0,139	0,007	0,068	0,003
Fe	0,535	0,023	0,059	0,002	0,550	0,037
Rb	3,025	0,048	2,775	0,047	2,753	0,044
Cu	0,719	0,019	0,653	0,019	0,784	0,022
Zn	0,587	0,014	—	—	0,501	0,012
Amostra	A4D		A5D		A6CR	
Elemento	Int	σ	Int	σ	Int	σ
K	3,540	0,627	3,291	0,606	3,290	0,625
P	0,057	0,005	0,049	0,005	0,050	0,005
S	0,062	0,002	0,070	0,003	0,073	0,003
Fe	0,353	0,014	5,281	0,106	0,423	0,021
Rb	2,734	0,038	4,404	0,074	5,711	0,126
Cu	0,671	0,017	0,386	0,018	0,753	0,024
Zn	0,516	0,011	0,781	0,023	—	—
Amostra	A7R		A8D			
Elemento	Int	σ	Int	σ		
K	3,278	0,613	3,955	0,664		
P	0,048	0,005	0,053	0,004		
S	0,075	0,003	0,081	0,003		
Fe	0,390	0,020	0,438	0,018		
Rb	5,553	0,122	5,622	0,107		
Cu	0,700	0,022	0,714	0,019		
Zn	—	—	0,648	0,015		

Fonte: Própria

As intensidades nas amostras de polpa em pó medidas por fluorescência de raios X foram maior comparadas com as amostras de pastilhas de polpa. Além de isso, para algumas amostras, o Zn apresentou uma intensidade necessária para ser quantificado, o que não aconteceu com as pastilhas de polpa.

A contagem para os elementos foi maior para as medidas feitas para as polpas em pó, o que sugere que a mistura do pó de polpa com o ligante causa uma perda de dados ganhando uma geometria estável.

5.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM A LITERATURA

De acordo com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), no ano de 1988, os limites aceitáveis para a concentração de atividade do ^{40}K em alimentos é 707-2234 Bq/kg ; e para Césio como sendo 600 Bq/kg para a soma de atividades dos radioisótopos ^{137}Cs e ^{134}Cs (CNEN, 2005).

Neste trabalho todas as amostras ficaram abaixo dos limites impostos pela CNEN.

Não foram encontrados trabalhos sobre radioatividade em pinhão de de araucária, mas só foram encontrados estudos sobre os elementos presentes nas polpas de pinhão de araucária.

Serão comparadas as atividades encontradas neste trabalho com alguns alimentos para as atividades do ^{40}K e ^{137}Cs em alimentos, publicados a partir de pesquisas realizadas no Brasil expostos a seguir na tabela 5.20:

Tabela 5.20: Concentração de atividades para o ^{40}K e ^{137}Cs em alguns alimentos no Brasil em Bq/kg.

Alimentos	Atividade em Bq/kg	
	^{40}K	^{137}Cs
Farelo de soja	1473	<1,3
Soja em grão	745	<1,1
Açúcar	745	<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	14,47	<0,04

Fonte: Adaptado de Aquino (2012)

As amostras de polpa apresentaram um valor mínimo de $283,405 \pm 2,501$ e máximo de $1536,820 \pm 16,976$ nas atividades de ^{40}K em Bq/kg. A média da atividade para o ^{40}K com os erros propagados é de $498,032 \pm 1,469$ Bq/kg. Estes valores são por quilograma de pinhão em natura

O ^{137}Cs apresentou atividades no intervalo de $0,262 \pm 0,075$ e $1,135 \pm 0,297$ Bq/kg. A atividade média do ^{137}Cs com os erros propagados foi de $0,649 \pm$

0,040 Bq/kg.

Estes valores tem uma semelhança com os dados de Aquino (2012)

Diferentes pesquisas quantificaram as concentrações dos elementos maioritários do pinhão da araucária. Neste trabalho não foi feito o calculo das concentrações, mas de acordo com as concentrações da bibliografia, foi feita uma comparação entre concentrações e intensidades nas amostras de polpas.

Tabela 5.21: Recopilação de dados sobre a composição de elementos da farinha de pinhão (broto e polpa separadamente) cru, cozido e assado na matéria.

Elementos	Schweitzer (2014)		Cordenunsi (2004)		NEPA (2006)	
	Cru	Assado	Cozido	Cru	Assado	Cozido
P	202,3±1,6	194,3±3,5	205,6±2,7	102,7±1,3	93,3±1,6	166±2,3
K	368,9±2,4	367,8±4,9	454,4±5,6	—	—	727±9,7
Ca	23,8±1,3	20,8±1,7	10,8±1,1	12,8±0,8	15,8±1,2	16±1,3
Mg	41,7±2,7	41,6±0,8	37,9±1,2	55,0±0,5	52,0±2,3	53±1,9
Fe	16,4±1,1	25,1±1,3	11,4±1,0	0,72±0,1	0,67±0,05	0,8±0,2
Mn	0,8±0,3	0,8±0,2	1,1±0,3	—	—	0,41±0,05
Zn	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,81±0,2	0,77±0,06	0,8±0,08
Cu	0,2±0,05	0,4±0,1	0,2±0,05	0,26±0,1	0,23±0,09	0,18±0,03

Fonte: Adaptado de Schweitzer (2014), Cordenunsi et al. (2004) e NEPA (2006)

Com a Fluorescência de raios X foram detectados os elementos K, Fe, Cu, Zn, Rb, Ca, P O os elementos predominante de nas amostras de de polpa foram os K, P , S, Fe, Rb, Cu. O Zn foi detectado mas a quantidade de intensidade foi baixa em comparação ao K o qual concorda com a tabela das composições. O Ca tem uma atividade maior que o Fe, mas a intensidade foi maior no Fe que o Ca apesar de elas não terem uma relação linear.

Não foram detectados Mg nas amostras de polpa, mas sim na casca. O Rb detectado tem uma intensidade alta e não apareceu nos dados obtidos na pesquisa bibliográfica. O Y que só foi detectado em duas amostras não foi encontrado na literatura.

A forma de cocção ou preparação de pinhão não influi de maneira importante no teor de elementos no pinhão.

6 CONCLUSÕES

A amostra A4D foi a que apresentou a maior atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{137}Cs mas no para o ^{40}K a amostra A5D foi a que apresentou maior atividade. Estas duas amostras foram a que apresentaram maior diferença entre os valores de atividade das demais amostras. Se pode sugerir que estas duas amostras tem a mesma origem, mas as causas dos valores das atividades destas amostras podem ser causadas pelo solo, pela idade da pranta e fator de absorvância. Estes fatores não são conhecidos e só pode-se estimar as causas dos valores das atividades para os radionuclídeos de interesse.

As atividades nas amostras de cascas foram maiores que nas de polpas. Isso não aconteceu com as amostras A4D e B4D que não apresentaram este comportamento.

Comparando as atividades da serie do ^{238}U e ^{232}Th em todas as amostras de polpa as atividades da serie do ^{238}U foram maiores. Entretanto isso não aconteceu nas amostras da casca onde a variação de atividades para as series do ^{238}U e ^{232}Th variaram

Os níveis de atividade do ^{137}Cs foram maiores na amostra A4D. Entretanto que a amostra A5D presentou a maior atividade de ^{40}K foi a amostra A5D.

As atividades do ^{137}Cs ficaram abaixo dos limites encontrados na literatura.

Com a Fluorescência de raios X foram detectados nas amostras de polpa os elementos K, Fe, Cu, Zn, Rb, Ca, P e o S em todas as amostras tanto de polpa independente do tipo de preparação da amostra, e o elemento Y foi detetado em duas amostras que foram A4D e A5D. Os elementos detectados tem concordância com a bibliografia encontrada, mas não foi detetado Mn nas amostras de polpa. Os Elementos que podem ser quantificados pela fluorescência nestas amostras são o K, Fe, Cu, P e Zn e Rb. Não foram calculadas as concentrações dos elementos.

Os elementos detectados nas cascas em forma de pó foram o K, Fe,

Cu, Zn, Rb, Ca, P, S, Sr e Mn. Os elementos que apresentaram uma maior quantidade de intensidade e porém, são os elementos predominares nas cascas de pinhão de araucária são K, Ca, Fe, S, Mn, P e Cu

As intensidades de Ca nas cascas fora, maiores que nas polpas, entretanto nas amostras medidas em pó das polpas as intensidades foram maiores que nas pastilhas.

A dose efetiva média ponderada para o ^{226}Ra e ^{228}Ra foi de 0,68 $\mu\text{Sv/ano}$, valor que é aproximadamente 13 vezes menor que o de referência, qual seja, 8,1 $\mu\text{Sv/ano}$.

As análises por ACP não tiveram uma efetividade alta para a classificação de origem das amostras em todos os casos, mas em alguns de eles classificou de maneira correta. A maior contribuição que o análises de ACP mostrou foi que as cascas e as polpas ficaram separadas em grupos diferentes de classificação tanto nos gráficos biplot como dendrograma.

Referências Bibliográficas

Website desenvolvido por Brookhaven National Laboratory.

<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>. 22 de Novembro do 2015.

ALBUQUERQUE, M. A. D. Análise de agrupamento hierárquica e incremental-estudo de caso em ciências florestais. 2013.

AMANCIO, O. M. S.; HILÁRIO, M. O. E. Deficiência de cobre. *Rev. nutr. PUCCAMP*, v. 2, n. 1, p. 98–114, 1989.

AQUINO, K. A. S. *Radiatividade e meio ambiente: os átomos instáveis da natureza*. São Paulo: [s.n.], 2012.

BALBINOT, R. et al. Tendências de consumo e preço de comercialização do pinhão (semente da araucaria angustifolia (bert.) o. ktze.), no estado do paraná. *AMBIÊNCIA*, v. 4, n. 3, p. 463–472, 2009.

BASTOS, R. O.; APPOLONI, C. R. Radioactivity of rocks from the geological formations belonging to the tibagi river hydrographic basin.

BERTIN, E. P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analy sis*. [S.l.]: Plenum Press, 1975.

BURCHAM, W. *Física nuclear*. [S.l.]: Reverté, 1974.

CARRACEDO-MARTÍNEZ, E.; P IA-MORANDEIRA, A. Impacto de una alerta sanitaria sobre la utilización de ranelato de estroncio. *Gaceta Sanitaria*, Elsevier, v. 24, n. 2, p. 151–153, 2010.

CARVALHO, C. et al. Acumula o e comportamento a longo prazo de césio em plantas tropicais. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 4b, p. 1345–1348, 2006.

CHUNG, K. *Introdu o   física nuclear*. EdUERJ, 2001. ISBN 9788575110157. Disponível em: <<http://books.google.es/books?id=S1BqAQAACAAJ>>.

CLENILSO, C. V. T. do A.; MOTAI, S.; IDEIII, C. A. M. G. M. Conserva o pós-colheita de pinhões [sementes de araucaria angustifolia (bertoloni) otto kuntze] armazenados em diferentes temperaturas. *Ciência Rural*, SciELO Brasil, v. 37, n. 2, 2007.

CNEN, N. 3.01. *Diretrizes Básicas de Prote o Radiológica*, 2005.

DONI, M. V. Análise de cluster: métodos hierárquicos e de particionamento. *São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo*, 2004.

DRAGOVIĆ, S.; ONJIA, A. Classification of soil samples according to their geographic origin using gamma-ray spectrometry and principal component analysis. *Journal of environmental radioactivity*, Elsevier, v. 89, n. 2, p. 150–158, 2006.

DUTRA, R. M. O.; SPERANDIO, M.; COELHO, J. O método ward de agrupamento de dados e sua aplicação em associação com os mapas auto-organizáveis de kohonen. *Brasil: Laboratório de Planejamento de Sistemas de Energia Elétrica, Universidade Federal de Santa Catarina*, 2008.

EVANS, E.; DEKKER, A. Comparative cs-137 content of agricultural crops grown in a contaminated soil. *Canadian Journal of Plant Science*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 48, n. 2, p. 183–188, 1968.

FILHO, V. F. N. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (edxrf) e por reflexão total (txrf). *Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, 1999.

FREITAS, A. et al. Antiviral activity-guided fractionation from araucaria angustifolia leaves extract. *Journal of ethnopharmacology*, Elsevier, v. 126, n. 3, p. 512–517, 2009.

GAMA, T. M. M. T. B. *Estudo comparativo dos aspectos físico-químicos do pinhao nativo e do pinhao proveniente de processos de polinização controlada de Araucaria angustifolia e da influencia do tratamento térmico*. Dissertação (Mestrado), 2013.

GAMA, T. M. M. T. B. et al. A influência de tratamentos térmicos no teor de amido, colorimetria e microscopia de pinhão nativo (araucaria angustifolia) e pinhão proveniente de polinização controlada. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 4, n. 2, 2010.

HAIR, J. F. et al. *Análise multivariada de dados*. [S.l.]: Bookman, 2009.

KLEFENS, P. C. d. O. *O Biplot na análise fatorial multivariada*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009.

KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.

LANDIM, P. M. B. *Análise estatística de dados geológicos multivariados*. [S.l.]: Oficina de Textos, 2011.

LEITE, D. M. da C. *Avaliação nutricional da semente do Pinheiro-do-Paraná (Araucaria angustifolia)*. Tese (Doutorado) — Universidade Santa Úrsula, 2007.

LEO, W. R. *Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach*. [S.l.]: Springer, 1994.

LUZ-FILHO, C. A. *Estudo de bananas Nanica, Maçã e Prata por espectrometria gama e fluorescência de raios X*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Londrina (UEL), 2014.

LUZ-FILHO VIVIANE SCHEIBEL, C. R. Radiation levels in samples of dicalcium phosphate (dcp) and bovine and poultry rations by gamma-ray spectrometry. 2009.

MANGAS, A. S. Análisis de componentes principales: versiones dispersas y robustas al ruido impulsivo. 2012.

MARTINS, M. et al. Brazil nuts: determination of natural elements and aflatoxin. *Acta Amazonica*, SciELO Brasil, v. 42, n. 1, p. 157–164, 2012.

- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R. Radioatividade natural em amostras alimentares. *Caderno Brasileiro. Ensino de Física*, v. 21, n. 1, p. 120–126, 2004.
- METZ, J. *Interpretação de clusters gerados por algoritmos de clustering hierárquico*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006.
- MORAES, L. M. B. d. *Utilização da técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira-SP*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009.
- OLIVEIRA, M. F. d. et al. Equação de volume para um plantio de araucaria angustifolia em rio negro, pr. Embrapa Florestas, 2011.
- PIETRZAK-FLIS, Z.; CHRZANOWSKI, E.; DEMBINSKA, S. Intake of 226 ra, 210 pb and 210 po with food in poland. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 203, n. 2, p. 157–165, 1997.
- PONTEDEIRO, E. M. B. D. *Avaliação de modelos de impacto ambiental para deposição de resíduos sólidos contendo radionuclídeos naturais em instalações mineiro-industriais*. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2006.
- PRINCIPAIS, B. A. d. C. das; REGIÃO, A. P. d. M. da; BRASIL, S. do. *Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul Agência Dde Florianópolis-Santa Catarina Gerência De Planejamento*. [S.l.]: Agosto, 2006.
- RADIATION, U. N. S. C. on the Effects of A. *Effects of ionizing radiation: UNSCEAR 2006 Report to the General Assembly, with scientific annexes*. [S.l.]: United Nations Publications, 2009. v. 2.
- ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de araucaria angustifolia como biossorvente. 2008.
- SANTOS, A. J. D. et al. Aspectos produtivos e comerciais do pinhão no estado do paraná. *Floresta*, v. 32, n. 2, 2002.
- SANTOS, E. E. et al. Avaliação da exposição interna a k-40 dos residentes da cidade do rio de janeiro.
- SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 290, 1996.
- SCHEIBEL, V. Determinação das doses efetivas por ingestão de farinhas de cereais através da espectrometria de raios gama. *Determinação das doses efetivas por ingestão de farinhas de cereais através da espectrometria de raios gama*, 2006.
- SIVES, F. et al. Determinación de nucleidos emisores gamma en yerba mate. In: *ANALES AFA*. [S.l.: s.n.], 2008. v. 20, n. 1.
- SOUZA, M. D. O. Caracterização química, atividade antioxidante e antígeno tóxica de extrato de brácteas de araucaria angustifolia (bert) o. kuntze. 2014.

TAUHATA, L. et al. *Radioproteção e dosimetria: fundamentos*. [S.l.]: CBPF, 2003.

UNSCEAR, S. Effects of ionizing radiation: 2000 report to the general assembly, with scientific annexes, vol. ii: Effects. *United Nations, New York*, 2000.

VARELLA, C. Análise multivariada aplicada as ciências agrárias—análise de componentes principais. *Apostila de disciplina)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Pós-graduação em Agronomia*, 2008.

VETERE, M. I. de C. *Avaliação do comportamento de sótopos de cézio, iodo, estrôncio e rutênio em áreas urbanas, após contaminação por liberação acidental*. Tese (Doutorado) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2002.

Website desenvolvido por mtgsc. <http://www.mtgsc.com.br/>. 22 de Novembro do 2015.

Website desenvolvido por Shimadzu do Brasil . <http://www.shimadzu.com.br>. 22 de Novembro do 2015.

Website desenvolvido por Tríscele . <http://www.portaldorancho.com.br>. 22 de Novembro do 2015.

ZULLIGER, H.; MIDDLEMAN, L.; AITKEN, D. Linearity and resolution of semiconductor radiation detectors. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, IEEE, v. 16, n. 1, p. 47–61, 1969.

