



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

FRANCISCA DE SOUZA

Determinação das concentrações de atividade de ^{234}U e ^{238}U em águas subterrâneas de três poços perfurados em rochas da Suíte Intrusiva de Itu (SP)

São Paulo
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FRANCISCA DE SOUZA

Determinação das concentrações de atividade de ^{234}U e ^{238}U em águas subterrâneas de três poços perfurados em rochas da Suíte Intrusiva de Itu (SP)

Dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Geofísica
Orientadora: Prof. Dra. Leila Soares Marques

São Paulo
2006

DEDICATÓRIA

À Julieta e Francisco, meus pais, com amor e gratidão por sua compreensão, carinho, amor e, principalmente, por sempre acreditarem em mim, muitas vezes mais do que eu mesma.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida, a oportunidade de fazer esse trabalho e tudo de bom que eu tenho.

Aos meus pais e irmãos que sempre se uniram ao meu lado e muitas vezes acreditaram mais em mim do que eu mesma.

À professora Leila, pela orientação, incansável dedicação e paciência em todas as fases do trabalho.

Agradeço também à FAPESP, pela bolsa de mestrado (processo 03/10305-1) e pelo projeto que possibilitou a realização do trabalho (processo 03/11793-0).

Ao programa de pós-graduação, pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos professores que contribuíram para a minha formação em cada fase da minha vida.

Ao professor Ricardo I. F. Trindade, meu relator, pelas importantes contribuições nos relatórios de atividades e no seminário de qualificação.

Ao professor Fernando Brenha, pelas disciplinas e discussões no laboratório.

Aos técnicos do laboratório de geoquímica, Sílvia Nicolai e Roberto Keiji, pelo auxílio no aprendizado da metodologia e no processamento químico das amostras.

Aos colegas de laboratório Danillo, Dionísio, Eduardo, Érika, Fábio Lucas, Hellen, Josiane, Leandro, Maurício e Rosana pelas valiosas experiências trocadas.

Às funcionárias da secretaria Magda, Teca e Virgínia por todo o auxílio prestado em diversas situações.

Aos motoristas Élio e Leandro pelo auxílio indispensável nos campos.

Aos técnicos de informática Edilson e Leonardo, pelos inúmeros auxílios prestados.

Ao senhor Alcides, proprietário da chácara de Itu, e ao caseiro Elias; ao senhor José Carlos, dono da Granja Piu-Piu de Salto, ao seu funcionário Rubens, e finalmente à diretoria de uma fábrica de Salto e aos seus funcionários que sempre nos receberam com muita atenção e respeito durante a coleta das amostras.

Ao colega Fábio Machado, da UNESP, por todo o auxílio, apoio e atenção nas correções do capítulo de geologia deste trabalho.

A todos os amigos e colegas que passaram pela minha vida e me ajudaram a crescer, proporcionando momentos especiais de troca de experiência, amizade e descontração: Mário, Fabíola, Jacque, Fred, Rogério, Wendel, Luís, Chico, Jandir, Clayton, Rodrigo, Fabinho, Andreza, Beth, Wen, Paulina, Luciano, Deborah, Claudia, Joan, Gil, Marcus, Robson, Livia, Selminha, Alexandre Lopes, Everton, Augusto e outros que eu possa ter esquecido, mas que são igualmente importantes.

E finalmente, agradeço a uma pessoa especial, que surgiu num momento difícil e fez com que se tornasse maravilhoso e especial, me apoiando, dando carinho, força, alegria e coragem.

RESUMO

SOUZA, F. **Determinação das concentrações de atividade de ^{234}U e ^{238}U em águas subterrâneas de três poços perfurados em rochas da Suíte Intrusiva de Itu (SP)**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Foram determinadas as concentrações de atividades de ^{234}U e ^{238}U em águas subterrâneas extraídas de três poços perfurados em rochas na Suíte Intrusiva de Itu (SP), sendo dois deles localizados no Município de Salto (poços S e SY) e um em Itu (poço I). O período de amostragem iniciou em setembro de 2004 e terminou em dezembro de 2005, com o total de 12 coletas mensais em cada poço.

Para essas determinações foi utilizada a técnica da espectrometria alfa, associada ao método de diluição isotópica, que forneceu resultados com ótimos níveis de precisão, mostrada pela grande concordância dos resultados obtidos na análise de 23 duplicatas.

As águas dos três poços apresentam um considerável enriquecimento de ^{234}U em relação ao ^{238}U , indicando desequilíbrio radioativo significativo entre estes dois radioisótopos. No poço I, as concentrações de atividade de (^{238}U) variaram de $(1,06 \pm 0,03)$ a $(2,1 \pm 0,2)$ mBq/L e as de (^{234}U) situaram-se entre $(3,1 \pm 0,2)$ e $(6,0 \pm 0,4)$ mBq/L, enquanto as razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) não apresentaram variação significativa ao longo do período de amostragem, com média de $2,8 \pm 0,1$. As águas de S são as que apresentaram as menores concentrações de urânio e as maiores variações nas concentrações de atividades de (^{238}U), que variaram de $(0,26 \pm 0,02)$ a $(1,07 \pm 0,08)$ mBq/L, e de (^{234}U), que se situaram entre $(1,8 \pm 0,1)$ e $(7,0 \pm 0,5)$ mBq/L, como também nas razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), cuja variação foi de $(2,79 \pm 0,07)$ a $(8,1 \pm 0,3)$. No poço SY, as atividades de (^{238}U) variaram entre

($0,8 \pm 0,1$) e ($4,2 \pm 0,3$) mBq/L, as de (^{234}U) entre (14 ± 1) e (53 ± 4) mBq/L, e as razões ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ficaram no intervalo de $12,6 \pm 0,3$ a $18,3 \pm 0,4$, com as maiores atividades de ambos os radioisótopos registradas nos meses de estiagem e as menores na época de chuva.

A razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), que se manteve constante ao longo do período de amostragem, indica que em I há contribuição de água de chuva alimentando o aquífero. O comportamento dessa razão, em função da concentração de urânio, mostrou processos de recarga bem mais complexos para S e SY, que apesar de próximos, apresentam comportamento muito diverso. As águas de S devem ter a contribuição de pelo menos 3 componentes de mistura (água meteórica, água do aquífero sedimentar pobre em urânio e água do granito fraturado). Em SY, além da água de chuva, parece haver uma contribuição devida a diferentes graus de lixiviação de U do granito fraturado, com solubilização preferencial de ^{234}U , causada pelo estado oxidante destas águas.

Considerando-se as águas dos três poços conjuntamente, verificou-se que a quantidade de sólidos totais dissolvidos apresentou variação entre 125mg/L e 330mg/L, enquanto as concentrações de urânio variaram de 0,032 a 0,42 ng/g, as quais estão bem abaixo dos padrões estabelecidos para a sua ingestão, não representando nenhum risco à saúde humana.

ABSTRACT

SOUZA, F. **Determination of ^{234}U and ^{238}U activity concentrations in groundwaters from three deep wells drilled in Itu Intrusive Suite (SP).** 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Activity concentrations of (^{234}U) and (^{238}U) were determined in groundwaters drawn from three deep wells drilled in rocks from Itu Intrusive Suite (SP), two located

0,3 to $18,3 \pm 0,4$, with the highest activities of both radioisotopes registered during the dry season and the lowest ones in the rainy time period.

The ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios, which were invariable during sampling period of I well, indicated the contribution of rainfall to recharge the aquifer. The observed correlation between those ratios and uranium concentrations, for S and SY wells, showed complex and distinct recharging processes. The waters from S have a contribution of at least three mixing components (meteoric water, groundwater from the sedimentary aquifer, probably very depleted in uranium, and groundwater from fractured granite). The waters from SY, besides a rainfall contribution, seem also to have a component related to leaching of uranium from the granite, with preferential solubilization of ^{234}U , since the aquifer is under oxidant condition.

Considering the ensemble of waters from the three investigated wells, the total dissolved solids varied from to 125 to 330mg/L, whereas uranium concentrations spanned between 0,032 and 0,42 ng/g, indicating that their ingestions do not cause any risk to the health human being.

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii

Capítulo 1

Introdução	14
------------------	----

Capítulo 2

Química e geoquímica do urânio.....	16
2.1 - Séries naturais de decaimento radioativo	17
2.2 - Equilíbrio radioativo secular	17
2.3 - Química do urânio	18
2.4 - Radioquímica e geoquímica do urânio	19
2.5 - Urânio na crosta terrestre	20
2.6 - Geoquímica do urânio em águas	21
2.7 - Isótopos de urânio em águas	25

Capítulo 3

Localização dos poços e geologia	
3.1 - Localização	27
3.2 - Aspectos geológicos	28
3.3 - Caracterização dos pontos de coleta	32

Capítulo 4

Procedimento experimental

4.1 - Coleta e preparação das amostras	35
4.2 - Métodos analíticos	37
4.2.1 - Espectrometria Alfa	38
4.2.2. Processamento químico	40
4.2.3 - Sistema de detecção alfa utilizado	46
4.2.4 - Resolução e eficiência do espectrômetro alfa	47
4.2.5 - Rendimento químico	48
4.2.6 - Concentrações e razões de atividade	49
4.3 - Determinação dos sólidos totais dissolvidos a 180°C	0sCapítuo 4

Referências 96

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Série de decaimento do ^{238}U	22
Figura 2.2 - Série de decaimento do ^{235}U	23
Figura 2.3 - Série de decaimento do ^{232}Th	24
Figura 3.1 - Localização da região de estudo (adaptado de ICG)	27
Figura 3.2 - Suíte Intrusiva de Itu (Pascholati, 1990), com a localização dos poços dos quais estão sendo coletadas as amostras de água subterrânea (como os dois poços em Salto são bem próximos a escala não permite representá-los individualmente). Legenda: Q – Sedimentos Aluvionares; T – Supergrupo Tubarão; gS – Granito Salto; gA – Granito Faz. Cruz Alta; gJ – Granito Faz. Japão; gl – Granito Itupeva; gi – granitos indiferenciados; Pap – Complexo Piracaia	32
Figura 3.3 - Descrição litológica dos poços	34
Figura 4.1 - Galões de polietileno utilizados para a coleta das amostras	36
Figura 4.2 - Sistema de filtração	37
Figura 4.3 - Superposição de espectros alfa de U e de Th, obtidos experimentalmente, na análise de amostras geológicas (Santos, 2001)	39
Figura 4.4 - Colunas aniônicas utilizadas na separação química	42
Figura 4.5 - Sistema de eletrodeposição utilizado para o preparo das fontes alfa (a - célula aniônica de lucite com fundo rosqueável, b – tampa da célula, c – ânodo de platina, d – disco de aço inoxidável polido, e – base de latão com rosca / cátodo)	44
Figura 4.6 - Etapas do procedimento realizado para a análise de U	45
Figura 4.7 - Sistema de detecção utilizado	47
Figura 5.1 – Espectro alfa obtido na análise da décima coleta do poço de Itu	56
Figura 5.2 – Espectro alfa obtido na análise da nona coleta do poço de Salto ...	57

Figura 5.3 – Espectro alfa obtido na análise da nona coleta do poço Salto Y	63
Figura 5.4 – Comparação entre as concentrações de atividade do ^{238}U (mBq/L) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata	65
Figura 5.5 – Comparação entre as concentrações de atividade do ^{234}U (mBq/L) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata	65
Figura 5.6 – Comparação entre as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata	66
Figura 5.7 – Pluviosidade na região de Sorocaba durante o período de amostragem. As linhas pontilhadas delimitam o período de menor precipitação na região, conforme informação do Instituto Agrônomo de Campinas	68
Figura 5.8 – Variação do pH das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem	69
Figura 5.9 – Variação do pH das águas dos poços I, S e SY com a pluviosidade mensal	70
Figura 5.10 - Variação do Eh das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem	71
Figura 5.11 - Diagrama Eh-pH de Krauskopf (1972) das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem	72
Figura 5.12 - Relação entre pH e a quantidade total de sólidos dissolvidos (STD) nas águas dos poços I, S e SY	73
Figura 5.13 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do dia de amostragem em I	74
Figura 5.14 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do dia de amostragem em S	74

Figura 5.15 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do dia de amostragem em SY	75
Figura 5.16 - Concentrações de atividade do ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do pH das águas do poço I	77
Figura 5.17 - Concentrações de atividade do ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do pH das águas do poço S	78
Figura 5.18 - Concentrações de atividade do ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do pH das águas do poço SY	79
Figura 5.19 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do Eh das águas do poço I	79
Figura 5.20 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do Eh das águas do poço S	80
Figura 5.21 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do Eh das águas do poço SY	80
Figura 5.22 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função da pluviosidade mensal das águas do poço I	81
Figura 5.23 - Razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do inverso das concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) para as águas do poço I	84
Figura 5.24 - Razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do inverso das concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) para as águas do poço SY	85
Figura 5.25 - Razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do inverso das concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) para as águas do poço S	86

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Concentração de U em rochas da crosta

Capítulo 1

Introdução

Os nuclídeos radioativos naturais são as principais fontes contribuintes à radioatividade do ambiente terrestre, principalmente ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K e ^{87}Rb , pois suas meias-vidas são suficientemente longas para ainda existirem na Terra em concentrações elevadas em relação a outros radionuclídeos. Em função disto, estes isótopos são muito utilizados em estudos geoquímicos e geocronológicos.

Nesse contexto, urânio e tório têm merecido especial destaque, pelo fato de que os radioisótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th encabeçam três séries de decaimento, compostas por elementos com diferentes características físicas e químicas, com grande utilização em diversos estudos geoquímicos, geocronológicos e ambientais (IVANOVICH & HARMON, 1992). No caso de águas subterrâneas, os radionuclídeos pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th têm sido aplicados, com grande sucesso, como traçadores dos mecanismos de transporte de águas em aquíferos e na investigação dos processos de interação rocha-água (OSMOND & COWART, 1992).

A determinação das concentrações de atividade dos isótopos de urânio, especialmente ^{238}U e ^{234}U , permite obter informações sobre a natureza das rochas percoladas pelas águas subterrâneas e investigar a dinâmica envolvida na recarga de aquíferos, identificando-se contribuições de água meteórica ao aquífero e/ou misturas das águas subterrâneas de diferentes sistemas, e em alguns casos

possibilitando estimar o tempo de residência e o fluxo de águas nos aquíferos. Através desses radionuclídeos, pode-se também investigar as reações que ocorrem no sistema rocha-água, as taxas de dissolução das rochas percoladas e a atuação de processos físicos e químicos que ocorrem nesses ambientes (LUO ET AL., 2000; SILVEIRA, BONOTTO, 1995).

Além disso, os radioisótopos ^{238}U e ^{234}U têm sido também utilizados para a investigação de processos de mobilização de metais pesados no ambiente hidrológico, estudo de fundamental importância para definir áreas de deposição de rejeitos radioativos ou não radioativos (e.g. GASCOYNE, 2004).

Embora existam na literatura diversos trabalhos sobre as concentrações de urânio e razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) realizados em águas subterrâneas do Estado de São Paulo (ALMEIDA et al, 2004; REYES et al., 2003; REYES, 2004; TONETTO et al., 2005), não há nenhuma pesquisa sistemática sobre o comportamento deste elemento nas águas subterrâneas presentes nas rochas intensamente fraturadas da Suíte Intrusiva de Itu (SP). Um estudo desta natureza é muito importante, pois as águas presentes nestas rochas representam uma significativa fonte de abastecimento para os municípios de Itu, Salto, Itupeva e Indaiatuba, as quais são amplamente utilizadas para finalidades domésticas e industriais. Portanto, além de informações sobre os processos dinâmicos desse importante aquífero, o conhecimento das suas concentrações de atividade dos isótopos de urânio é de grande relevância, pois ao ser ingerido, este elemento possui alto grau de toxicidade, tendendo a acumular-se nos rins (KURTTIO et al, 2002) e ossos (LEE et al, 2001).

O método escolhido para a análise de U presente nessas águas subterrâneas foi espectrometria alfa, que permite determinar tanto a concentração de urânio, como

suas razões isotópicas, com os níveis de precisão requeridos para as interpretações geofísicas. Além das análises isotópicas, sólidos totais dissolvidos e outros parâmetros físico-químicos adicionais foram medidos, para auxiliar na interpretação dos resultados, como pH, Eh e temperatura. Foram analisadas 36 amostras e 23 duplicatas, extraídas de três poços profundos, sendo dois deles registrados no Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), durante o período de um ano, a fim de verificar o comportamento geoquímico dos isótopos de urânio nessas águas e o efeito das variações sazonais na dinâmica desses elementos.

Capítulo 2

Química e geoquímica do urânio

Desde a descoberta da radioatividade em 1896, por A. H. Becquerel, ela tem sido aplicada em diversas áreas do conhecimento. Nas Geociências, a radioatividade é uma ferramenta fundamental nos métodos de datação de rochas, permitindo a obtenção de informações sobre a evolução da crosta continental no tempo geológico, processos dinâmicos que ocorrem no manto terrestre e sobre a dinâmica de elementos químicos nos processos superficiais (DICKIN, 1995)

A radioatividade é um processo no qual um núcleo instável de um elemento químico, geralmente de alto número atômico, emite espontaneamente partículas e/ou radiação eletromagnética para atingir estabilidade nuclear. Após essa emissão, o núcleo sofre alteração, a qual é denominada transmutação ou decaimento de um elemento químico em outro. As partículas emitidas podem ser átomos de hélio duplamente ionizados (partículas alfa), elétrons (partículas beta) ou pósitrons. A maioria dos átomos emite apenas um tipo de partícula, embora seja possível a emissão de mais de um tipo de partícula (FAURE, 1986).

Os produtos de decaimento, denominados isótopos filhos ou isótopos radiogênicos podem ser estáveis ou instáveis. Se forem instáveis, sofrerão decaimentos sucessivos até atingirem estabilidade, ou seja, até se formarem isótopos estáveis. São conhecidos atualmente na natureza 264 isótopos estáveis, além de um número maior de isótopos instáveis ou radioativos, cujas meias-vidas são suficientemente longas para ainda ocorrerem na Terra, como o ^{238}U e o ^{232}Th , cujas meias-vidas são de cerca de $4,5 \times 10^9$ anos e $1,4 \times 10^{10}$ anos, respectivamente

(DICKIN, 1995). Há também isótopos com meia-vida muito curta, de dias ou menores, formados durante os sucessivos decaimentos ou em reações de bombardeamento de isótopos estáveis por raios cósmicos.

2.1. Séries naturais de decaimento radioativo

Em situações em que ocorre uma seqüência de decaimentos radioativos até ser originado um isótopo estável, há a formação de uma série de decaimento ou cadeia de desintegração radioativa. Essas cadeias podem ser naturais ou artificiais, quando o isótopo pai da série é produzido por meio artificial.

Na natureza, existem três séries de decaimento (figuras 2.1, 2.2 e 2.3), conhecidas pelos nomes dos isótopos que as encabeçam: ^{238}U (urânio), ^{235}U (actínio) e ^{232}Th (tório), todas terminando em isótopos estáveis de Pb.

2.2. Equilíbrio radioativo secular

Os isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th apresentam meias-vidas muito maiores do que qualquer um dos seus produtos de decaimento. Devido a isso, é possível que seja atingida a condição de equilíbrio radioativo secular, na qual as atividades de todos os membros da cadeia são iguais àquela do isótopo que encabeça a série. Entretanto, essa condição só ocorre se o sistema tenha permanecido fechado, ou seja, não tenha havido trocas químicas e físicas com o meio externo, durante um longo período de tempo.

Uma vez que o tempo necessário para que um sistema fechado atinja 98,5% do equilíbrio é de cerca de seis vezes a meia-vida do membro que possui a menor

constante de decaimento da série, pode-se considerar que a série do urânio entra em equilíbrio após um período de 1,5 milhões de anos, a do tório em 40 anos e a do actínio em 190.000 anos (IVANOVICH, HARMON, 1992; KETCHAM, 1996).

As cadeias de decaimento são frequentemente rompidas pelos processos geológicos, que causam a perda ou a adição de radionuclídeos ao sistema, ocasionando mudanças nas proporções dos isótopos pais em relação a seus filhos, causando desequilíbrio radioativo. Se o sistema voltar a ser fechado o equilíbrio é restabelecido após certo intervalo de tempo, dependendo das meias-vidas dos isótopos da série. Por exemplo, na série do ^{238}U é produzido o radioisótopo ^{234}U com meia-vida de $2,5 \times 10^5$ anos, sendo que após 1.500.000 anos de fechamento do sistema o equilíbrio entre esses isótopos é atingido.

Em ambientes superficiais, praticamente ocorre desequilíbrio radioativo secular entre todos os membros das séries, devido às diferenças de solubilidade dos radionuclídeos envolvidos, seus estados de oxidação e suas mobilidades, causadas pelo deslocamento de recuo no caso de emissão de partículas alfa (IVANOVICH, HARMON, 1992).

2.3. Química do urânio

O urânio (U), descoberto em 1789 por M. H. Klaproth, é um elemento metálico radioativo pertencente à família dos actinídeos na tabela periódica, tem número atômico 92 e número de massa 238. São encontrados 3 isótopos naturais (^{238}U : 99,28%, ^{235}U : 0,71% e ^{234}U : 0,006%). É o elemento mais pesado de ocorrência natural e possui estados de oxidação +3, +4, +5 e +6, usualmente representados por U^{+3} , U^{+4} , UO_2^+ e UO_2^{+2} , respectivamente. Os estados de oxidação +3 e +5 são

instáveis. O U+4 é estável, mas oxida-se pelo oxigênio do ar. A solução de uranilo (UO_2^{+2}) é a mais estável das soluções de urânio (OSMOND, COWART, 1992; LUO et al., 2000; DABOUS, OSMOND, 2001). Por suas meias-vidas serem longas, o ^{238}U e o ^{234}U são os isótopos naturais de U mais utilizados para datação radiométrica.

2.4. Radioquímica e geoquímica do urânio

A variação na abundância dos isótopos de urânio vem sendo amplamente utilizada na caracterização de águas subterrâneas, por permitir a investigação dos mecanismos de mobilização, transporte e precipitação destes radionuclídeos (IVANOVICH; HARMON, 1992; DABOUS, OSMOND, 2001; ABDUL-HADI et al., 2001; LEE et al., 2001; BONOTTO et al., 2001, dentre outros).

A radioatividade natural das águas provém de elementos radioativos dissolvidos, dissolvidos na forma de colóides, suspensos e difundidos, dependendo, portanto, das rochas e minerais com que a água estiver em contato. Devido a essas características, a água pode ser considerada como o principal agente transportador de elementos radioativos, sob várias condições geoquímicas e geofísicas. A infiltração começa no contorno dos grãos e ataca lentamente os retículos cristalinos dos minerais, sendo facilitada quando as rochas apresentam micro-fraturas causadas por processos tectônicos e térmicos, os quais muitas vezes são cíclicos. Os minerais atacados com maior facilidade são aqueles que contem elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, tais como feldspatos, micas, etc., que são relativamente enriquecidos em elementos radioativos (DICKSON, 1990).

2.5. Urânio na crosta terrestre

A distribuição de urânio na crosta terrestre está associada com os processos de origem magmática que causaram a sua mobilização para a superfície desde a formação da Terra primordial. Ele se encontra retido nos principais minerais formadores de rochas, incorporado em certos minerais acessórios ou formando minerais próprios se presente em concentrações suficientes.

Tabela 2.1 – Concentração de U em rochas da crosta terrestre

Tipo de rocha	Nome	U (µg/g)
Ígneas	granitos	2,2 - 6,1
	basaltos	0,1 – 1
	ultrabásicas	< 0,015
Metamórficas	granulitos	4,9
	gnaisse	2
	xisto	2,5
Sedimentares	calcário	~2
	fosfatos	50 – 300

Ivanovich, Harmon (1992)

A crosta terrestre é enriquecida em urânio devido ao comportamento litófilo fortemente incompatível desse elemento. Isso se deve ao fato deste elemento apresentar carga iônica alta (+4) e raio iônico grande (1,05Å), não se ajustando à maior parte das estruturas cristalinas de silicatos, sendo então concentrado nas fases finais dos processos magmáticos (IVANOVICH, HARMON, 1992).

Em rochas graníticas, pegmatitos graníticos e em sienitos, a ocorrência de urânio é mais acentuada. A uraninita pode ocorrer por vezes associada a minerais de tório, terras raras, nióbio, tântalo, como turmalina e zircão.

2.6. Geoquímica do urânio em águas

O processo de oxidação é um fator determinante na concentração de vários elementos nos ambientes geológicos. A mobilização do urânio em águas superficiais e subterrâneas está relacionada com os processos intempéricos, dissoluções químicas e processos físicos de transporte. Vários fatores afetam a distribuição desse elemento em águas naturais (LANGMUIR, 1978), dentre eles:

- a. a concentração de urânio nas rochas, sedimentos ou solos e sua lixiviabilidade;
 - b. grau de isolamento hidráulico da água em relação à interação com águas superficiais;
 - c. efeitos climáticos (variabilidade sazonal);
 - d. pH e estado de oxidação da água;
 - e. concentrações de elementos que possam formar complexos uraníferos ou minerais insolúveis de urânio;
 - f. presença de materiais adsorventes de urânio.
-

Figura 2.1. Série de decaimento do ^{238}U

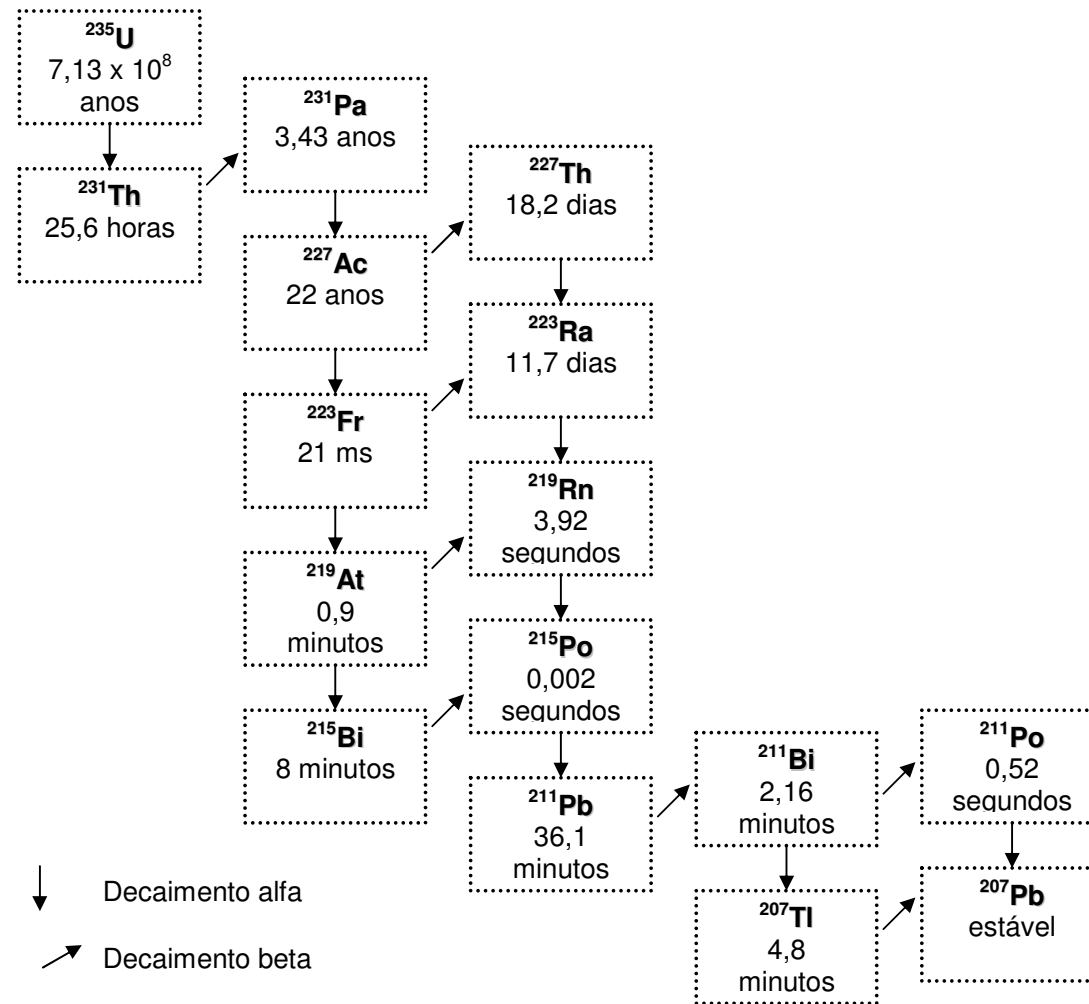


Figura 2.2. Série de decaimento do ^{235}U

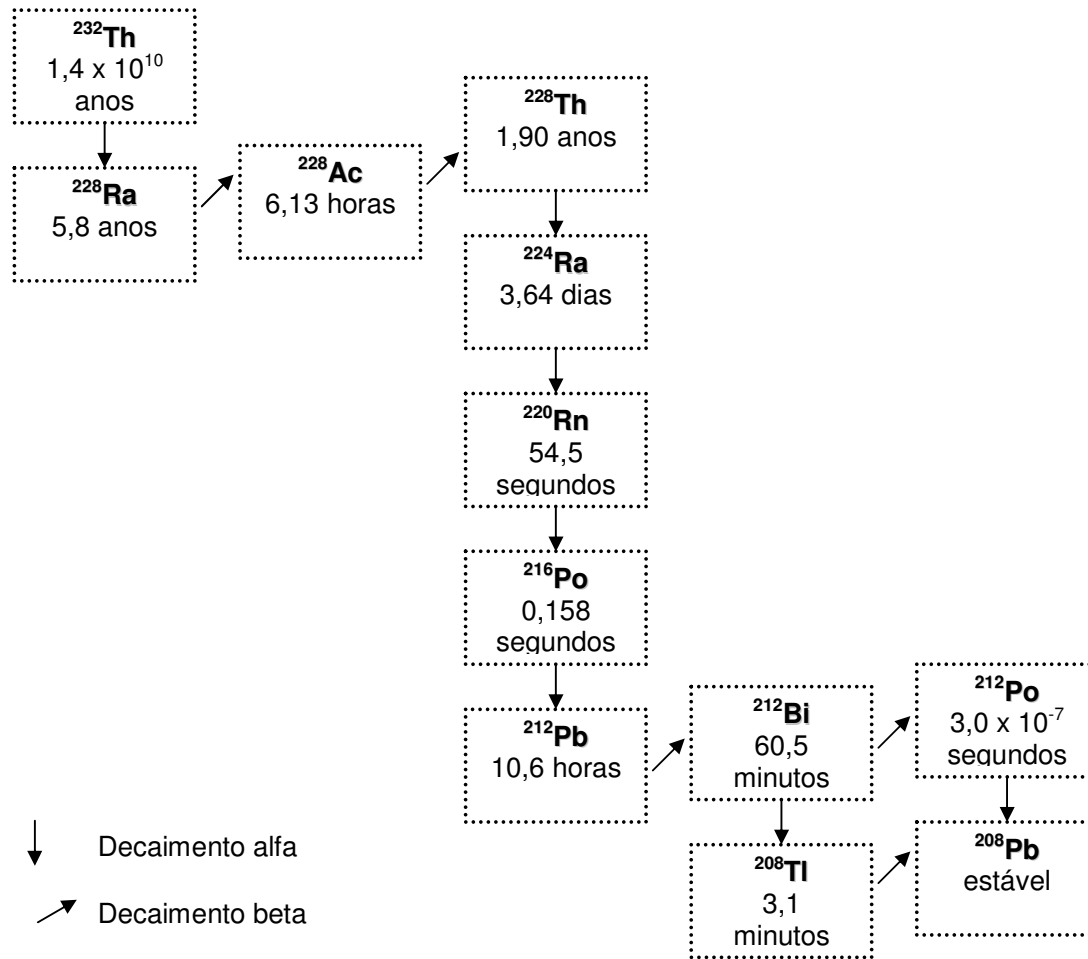


Figura 2.3. Série de decaimento do ^{232}Th

As concentrações de urânio solúvel variam de 0,1 a 5 $\eta\text{g/g}$ em águas superficiais, de 0,05 a 50 $\eta\text{g/g}$ em águas subterrâneas e até 500 $\eta\text{g/g}$ em águas mineralizadas, atingindo eventualmente 1 $\mu\text{g/g}$. Os aquíferos oxidantes geralmente possuem concentrações entre 1 e 10 $\eta\text{g/g}$. Valores acima dessa faixa representam altos teores de urânio dissolvidos, devido à presença de elevado conteúdo desse elemento nos estratos do aquífero, enquanto valores abaixo indicam uma condição redutora ou estratos contendo baixas concentrações de urânio (IVANOVICH; HARMON, 1992).

2.7. Isótopos de urânio em águas

Os radioisótopos de urânio podem ser separados dos demais elementos químicos das séries radioativas em decorrência de processos geológicos que rompem as cadeias de decaimento radioativo por causa das diferenças das propriedades geoquímicas dos produtos do decaimento do urânio. São esses processos, a alteração intempérica, precipitação de minerais de soluções aquosas por processos biológicos ou inorgânicos, absorção em minerais argilosos e formação e cristalização de magmas.

Geralmente os isótopos ^{234}U e ^{238}U encontram-se em desequilíbrio radioativo em águas superficiais e subterrâneas, onde a razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) varia desde 0,6 até valores superiores a 30. O desequilíbrio decorre da interação rocha-água e do processo de recuo sofrido pelo núcleo emissor alfa, com o deslocamento do ^{234}U para fora do mineral, que resultam em razões de atividade superiores à unidade. Além disso, neste deslocamento o urânio torna-se oxidado, passando para

a forma hexavalente, o que facilita a sua lixiviação da rocha para a água (IVANOVICH & HARMON, 1992).

O urânio é prejudicial à saúde por ser radioativo e devido à sua toxicidade como metal, sendo as vias de exposição predominantes os alimentos e a água. Quando ingerido é rapidamente distribuído por vários órgãos do corpo, concentrando-se principalmente em rins (KURTTIO et al, 2002) e ossos (MS, 2000). De acordo com o Ministério da Saúde (MS, 2000) a concentração máxima de urânio permitida na água potável é de 20 µg/L.

Capítulo 3

Localização dos poços e geologia

3.1. Localização

Os poços semi-artesianos, de onde foram feitas as coletas de águas subterrâneas investigadas neste estudo, localizam-se nas cidades de Itu e Salto (fig.3.1), sendo um na primeira cidade (I; 23°15' S, 47°17' W), e dois na segunda (S e SY; 23°10' S, 47°16' W), os quais foram perfurados em rochas fraturadas da Suíte Intrusiva de Itu (SP). A água do poço de Itu é utilizada para consumo residencial e as de Salto para industrial. O acesso de São Paulo à região é feito pela rodovia Castelo Branco.

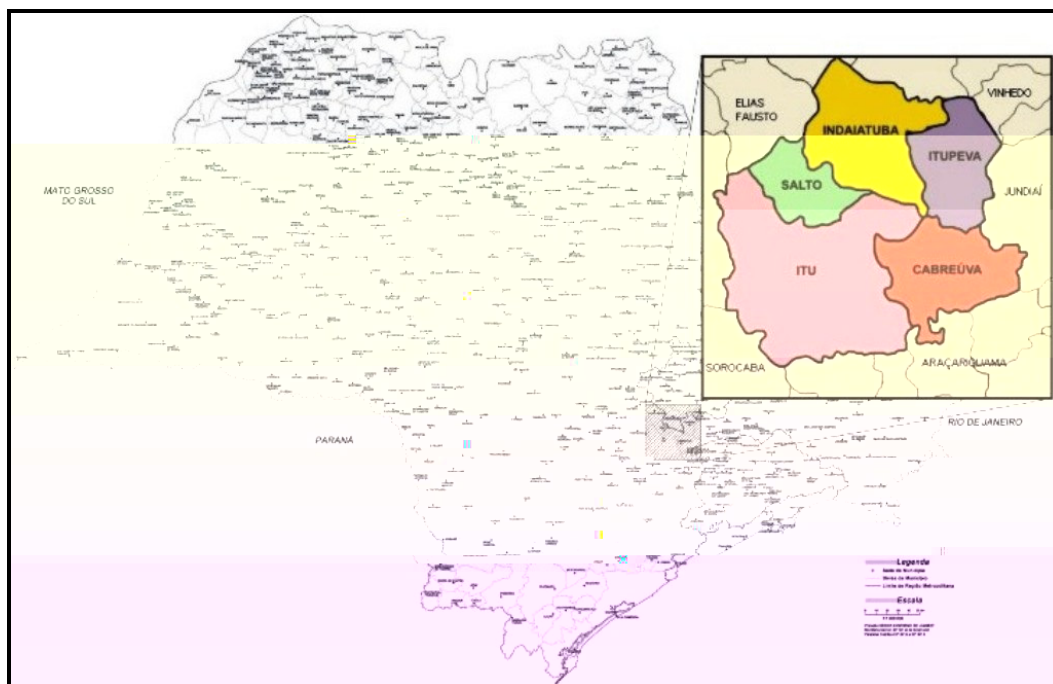


Figura 3.1 - Localização da região de estudo (adaptado de IGC).

3.2. Aspectos geológicos

A Suíte Intrusiva de Itu, cujas rochas fraturadas constituem um importante reservatório de águas subterrâneas, possui uma área de aproximadamente 400 km² e abrange os municípios de Itu, Itupeva, Salto e Indaiatuba. Na região existem vários poços perfurados para a extração de água, os quais estão catalogados no Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE). Alguns destes poços, comprovadamente, cortam espessuras significativas de rochas graníticas, embora alguns deles seccionem também segmentos de granitos em forte estágio de alteração e rochas sedimentares do Supergrupo Tubarão da Bacia do Paraná.

Segundo Pascholati (1990), as rochas encaixantes são predominantemente orto e para-gnaisses, (com intercalações de xistos, quartzitos, anfibolitos e granulitos básicos), agrupados no Complexo Piracaia, considerado como do Mesoproterozóico, com migmatização superposta do Neoproterozóico. Em sua maioria, as rochas são leucocráticas, com coloração variando de rosada/avermelhada, e em menor parte, cinza claro a escuro, correspondendo aos corpos graníticos de menores dimensões.

O limite sul da suíte coincide em parte, segundo a referência citada, com a Zona de Falha de Jundiuvira, ao sul da qual ocorrem metassedimentos de baixo grau do Grupo São Roque. Grande parte dos contatos da suíte a oeste são encobertos por sedimentos glaciais do Supergrupo Tubarão da Bacia do Paraná e por sedimentos aluvionares associados ao Rio Jundiáí.

Segundo Pascholati (1990) a Suíte Intrusiva de Itu é constituída por quatro corpos (fig.3.2): Granito Salto (a oeste), Granito Fazenda Cruz Alta (ao sul), Granito Fazenda Japão (ao centro) e Granito Itupeva (ao norte), além de um outro grupo de

corpos indiferenciados, com características que não se enquadram em nenhum dos quatro grupos anteriores.

Algumas fácies petrográficas, segundo Pascholati (1990), foram reunidas em dois grupos principais, além de outras variedades restritas:

- a. Um grupo de fácies equigranulares, holo a leucocráticas de granulação variável (média a grossa), ocasionalmente com termos mais seriados ou porfiróides, tendo como mineral máfico essencial a biotita. A composição modal das fases minerais mais presentes variam de sieno a monzogranítica, para os tipos que ocorrem preferencialmente na Intrusão Itupeva, e álcali-feldspato granitos, que ocorrem de forma ocasional nas porções leste e sudeste da suíte.
 - b. O outro grupo compreende tipos inequigranulares, seriados a porfiríticos, localmente porfiróides. A matriz varia de fina a média. Em vários afloramentos estas variedades contém megacristais de feldspato potássico em anel externo com plagioclásio, conferindo a rocha a textura rapakivi, bastante comum no Granito Salto. A composição é principalmente sienogranítica, mas monzogranitos e álcali-feldspatos granitos também ocorrem. Os minerais máficos são representados por biotita e ferro-hastingsita.
 - c. As variedades mais restritas incluem granitóides eqüigranulares de granulação fina a média, além de microgranitos porfiríticos distribuídos por toda a suíte, bem como dioritóides de coloração branca eqüigranular média a grossa, portadora de biotita e provável ferro-hastingsita, que ocorrem na Fazenda Japão. Finalmente, aparecem como blocos dispersos, dioritóides escuros de granulação média, por vezes associados com os gnaisses encaixantes.
-

De acordo com Pascholati (1990), os teores mais elevados de potássio marcam os Granitos Cruz Alta e Itupeva. O urânio marca bem os Granitos Salto, Itupeva e Fazenda Japão, mas este último com teor menor do que os dois anteriores, como se pode verificar na tabela 3.1. O tório marca os Granitos Salto, Itupeva e Fazenda Japão, sendo maiores para os dois primeiros e menores para o último.

De acordo com Galembeck (1998), as rochas da região ocorrem como um complexo que foi denominado de Complexo Itu, constituído por quatro intrusões denominadas de Intrusões Itupeva, Cabreúva, Salto e Indaiatuba.

- a. A Intrusão Itupeva engloba granitos diversos, tais como equigranulares róseos e cinzas, inequigranulares róseos, diferentes granitos porfiríticos e porfiróides róseos, além de melagranitóides. É constituída na sua grande maioria por sienos e monzogranitos.
 - b. A Intrusão Salto engloba rochas graníticas porfiríticas e porfiróides com textura rapakivi.
 - c. A Intrusão Indaiatuba é constituída por granitos porfiróides com textura rapakivi.
 - d. A Intrusão Cabreúva com área de 160 km², é composta por 12 fácies/associações petrográficas distintas, além de porções do embasamento e da Bacia do Paraná. As principais fácies são dadas por granitos equigranulares róseos de granulação grossa, média e fina a média, bem como granitos porfiróides róseos com a presença de rara textura rapakivi; subordinadamente aparecem granitos equigranulares cinza, porfiríticos avermelhados e acinzentados, as vezes com textura rapakivi, além de melagranitóides.
-

As intrusões Cabreúva, Salto e Indaiatuba são constituídas principalmente por sienogranitos, com algumas fácies compostas por monzogranitos e raramente álcali-granitos, estes últimos presentes apenas na Intrusão Salto. A Intrusão Cabreúva apresenta ainda, quartzo-monzodioritos, granodioritos e quartzo-monzonitos que constituem as fácies menos evoluídas e de cores acinzentadas.

Tabela 3.1 - Concentração equivalente de U em cada corpo (n = número de amostras, σ = desvio padrão) conforme Pascholati (1990).

Corpo	n	média C_{eq}	
		U(μ g/g)	σ
Granito Salto	16	7,5	4,6
Granito Fazenda Cruz Alta	6	3,8	0,7
Granito Fazenda Japão	14	3,5	1,7
Granito Itupeva	34	5,3	3,4
Indiferenciados	50	4,6	2,5
Suíte Granítica de Itu	121	5,0	3,2

As intrusões Itupeva e Salto, definidas por Galembeck (1998), são a grosso modo correspondentes aos granitos Itupeva e Salto definidos por Pascholati (1990) e a Intrusão Cabreúva engloba os granitos Cruz Alta, Fazenda Japão e parte dos corpos indiferenciados.

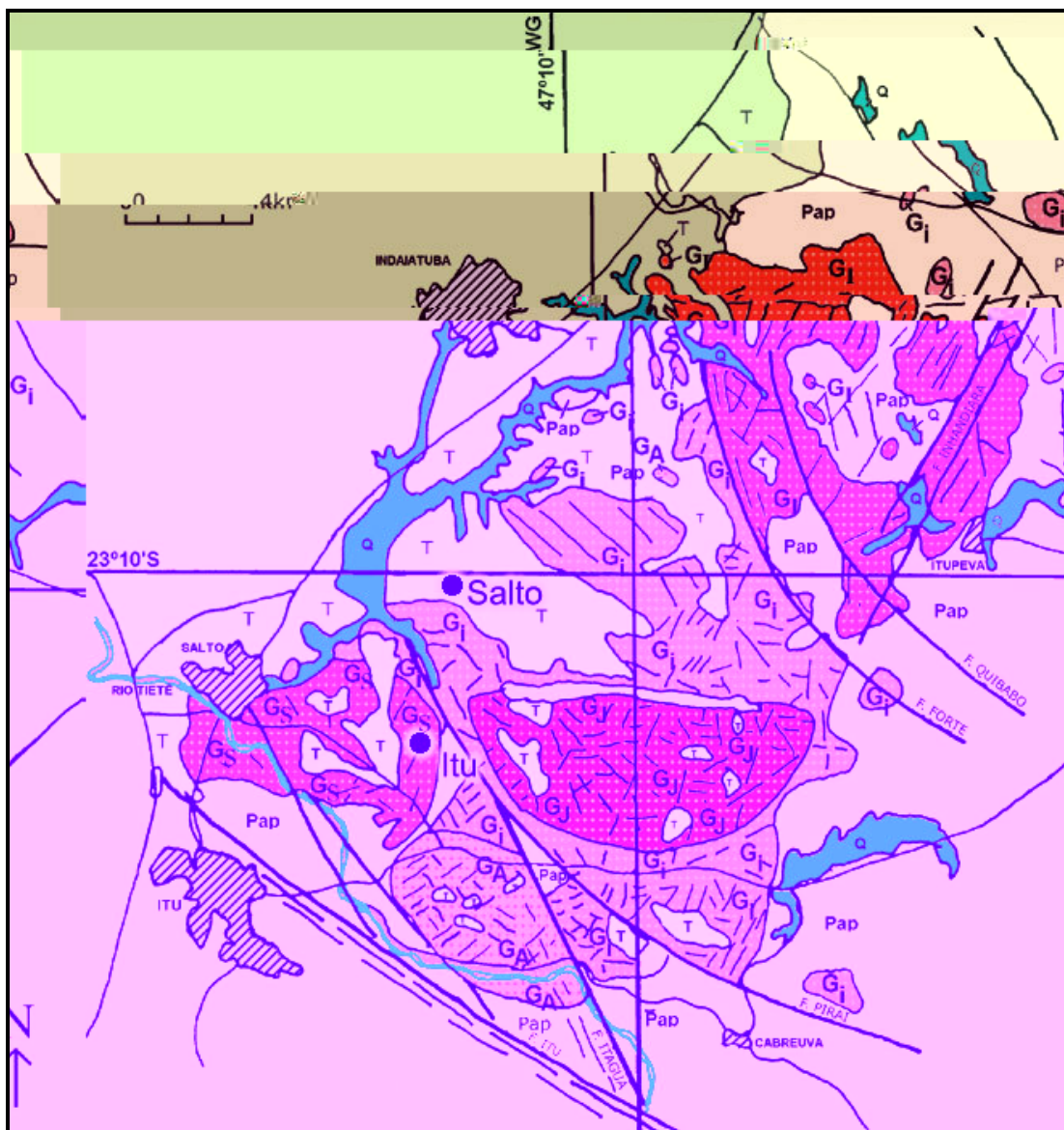


Figura 3.2 - Suíte Intrusiva de Itu (Pascholati, 1990), com a localização dos poços dos quais estão sendo coletadas as amostras de água subterrânea (como os dois poços em Salto são bem próximos a escala não permite representá-los individualmente).
 Legenda: Q – Sedimentos Aluvionares; T – Supergrupo Tubarão; gS – Granito Salto; gA – Granito Faz. Cruz Alta; gJ – Granito Faz. Japão; gI – Granito Itupeva; gi – granitos indiferenciados; Pap – Complexo Piracaia.

3.3. Caracterização dos pontos de coleta

As amostras de água investigadas neste trabalho foram coletadas de dois poços localizados em Salto e um em Itu. Um dos poços de Salto e o de Itu estão

cadastrados no Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), sob os números 26 e 116 respectivamente. O segundo poço de Salto ainda está em processo de cadastramento, porém o proprietário forneceu seus os dados, conforme a descrição da empresa que efetuou sua perfuração.

O primeiro poço de Salto possui 70 m de profundidade e atravessa 65 m da base do Grupo Itararé e 5 m do Maciço Granítico de Itu. O segundo poço de Salto possui 170 m de profundidade e atravessa 6 m de solo arenoso de cor amarelo escuro, 4 m de areia fina intercalada com silte de coloração avermelhada contendo moscovita, 20 m de silte de coloração bege com presença de materiais micáceos e 140 m de granitóide com presença de quartzo, biotita e feldspato, porém os primeiros 30 m do poço têm revestimento de aço galvanizado. O poço de Itu possui 137 m de profundidade e atravessa 23 m de solo não discriminado e 114 m de granito (figura 3.3).

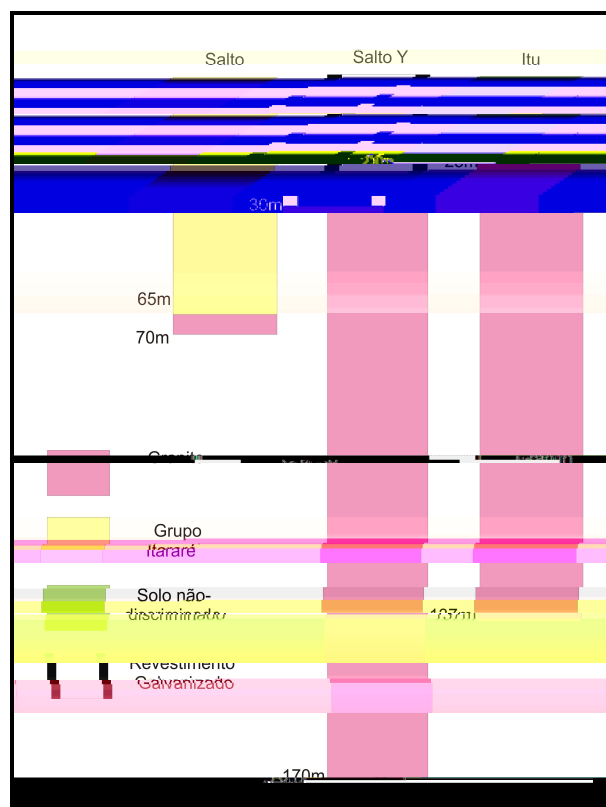


Figura 3.3 - Descrição litológica dos poços.

Todos os poços são diariamente drenados para uso doméstico ou industrial. A tabela 3.2 apresenta a descrição resumida dos poços amostrados.

Tabela 3.2 - Localização dos pontos de coleta das amostras de água subterrânea.

	Código do Poço	Localização / UTM	Vazão Média (m³/h)
		23°10' S, 47°16' W	
S	DAEE = 0026	7435,15 km N; 0267,75 km E	***
		23°10' S, 47°16' W	
SY	***	7435,56 km N; 0267,83 km E	15
		23°15' S, 47°17' W	
I	DAEE = 0116	7426,10 km N; 0267,20 km E	0,8

Capítulo 4

Procedimento experimental

4.1. Coleta e preparação das amostras

A primeira coleta foi iniciada em setembro de 2004 no Município de Itu (poço I). No Município de Salto as coletas só foram iniciadas em novembro de 2004 (poço S) e em dezembro de 2004 (poço SY), devido às dificuldades em se encontrar poços com os requisitos necessários para o desenvolvimento da pesquisa, ou seja, que cortassem granitos da Suíte Intrusiva de Itu e que os proprietários dessem autorização para a coleta mensal de água. A partir de então, as coletas foram realizadas mensalmente, durante um ano, com o objetivo de verificar uma possível variação nas concentrações dos radioisótopos de urânio dissolvidos nestas águas, decorrente das mudanças sazonais.

Os galões para a coleta das águas (figura 4.1), cada um com 50 L de capacidade, foram previamente lavados e descontaminados por um período mínimo de 24 horas. A solução de descontaminação consiste em ácido nítrico diluído de maneira que o pH final da solução seja inferior a 2,0 (CETESB, 1987; EATON et al., 1995).

Apenas para um dos poços de Salto (S), cujas águas têm concentração de urânio mais baixa, foi necessário coletar um volume de 100 L, nos outros dois poços 50 L foram suficientes. Antes da coleta das amostras, a água do poço foi escoada por cerca

de 20 minutos para eliminar a água estagnada na tubulação e garantir que a água coletada fosse representativa do aquífero. A partir de então foram coletadas as quantidades necessárias de água de cada poço e efetuadas *in situ* as medidas de propriedades físico-químicas da água, como a sua temperatura, o pH e o Eh.



Figura 4.1 - Galões de polietileno utilizados para a coleta das amostras.

Após a coleta, o mais rapidamente possível, as amostras passaram pelo processo de filtragem no laboratório para eliminar materiais particulados e colóides. Em uma primeira etapa, realizou-se uma pré-filtragem com filtro AP20 com porosidade de 0,8 a 8 μm da marca Milipore, para retirar a matéria em suspensão. Em seguida, foi realizada uma nova filtragem, com um filtro de membrana HA em éster de celulose, com 0,45 μm de poro e 47 mm de diâmetro, também da marca Milipore, para retirada das possíveis partículas coloidais (BENES, 1990), sendo ambas as etapas de filtragem realizadas a vácuo (figura 4.2). Depois deste processo, 800 mL de água de cada poço foram separadas para a determinação dos sólidos totais dissolvidos (STD).

Terminada a filtração, as amostras foram acidificadas, com ácido nítrico concentrado, até a obtenção de pH por volta de 2, para evitar a adsorção dos diversos radionuclídeos presentes nas paredes do recipiente e retardar a ação biológica, como o desenvolvimento de fungos. Desse modo, as amostras ficaram armazenadas até o final do processo de evaporação em galões previamente descontaminados. Preservadas dessa maneira permanecem estáveis por vários meses (SMITHSON, 1990).

A seguir, cada alíquota de 20 L de água foi evaporada até um volume adequado para a realização do processamento radioquímico (cerca de 1 L), sendo que o tempo necessário para o processo de evaporação variou de 10 a 20 dias.

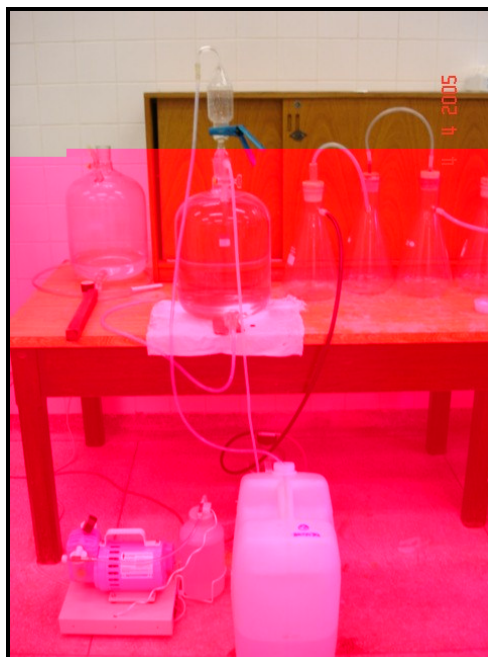


Figura 4.2 - Sistema de filtração.

4.2 Métodos analíticos

Para determinar tanto a concentração de urânio quanto as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) na fração solúvel das amostras coletadas, o método utilizado foi a

espectrometria alfa, que permite essas determinações com elevados níveis de precisão e exatidão, conforme requerido para as interpretações geofísicas. Este método requer um processamento radioquímico minucioso para a eliminação de outros elementos químicos presentes na amostra e que interferem na determinação. Geralmente para a separação química são necessárias várias etapas, que incluem a pré-concentração de urânio, separação de outros elementos, purificação do elemento em análise e preparação dos alvos radioativos.

4.2.1 Espectrometria Alfa

A espectrometria alfa é uma das técnicas utilizadas para quantificar o desequilíbrio radioativo, pois diversos radioisótopos pertencentes às três séries naturais de decaimento são emissores alfa. Através dessa técnica é possível determinar-se qualitativa e quantitativamente os radioisótopos presentes na amostra, pois ela consiste na detecção e medida da energia das partículas alfa por meio de um processo de interação com o detector.

O uso dessa técnica para determinação dos isótopos requer um elevado grau de purificação química, ou seja, a separação dos radioisótopos emissores alfa de outros elementos presentes na matriz geológica, com rendimentos químicos razoáveis. É necessário confeccionar uma fonte fina, pura, compacta e uniforme de modo a reduzir ao máximo a espessura do alvo a ser contado, já que as partículas alfa apresentam curto alcance por interagir com o meio (KNOLL, 1989). Para tanto, é necessário eliminar

os radioisótopos interferentes, como, por exemplo, o ferro (KRESSIN, 1977), os quais podem acabar por espessar o alvo radioativo.

Além disso, como a energia de alguns radioisótopos da serie do urânio e do tório são muito próximas, como, por exemplo, o ^{230}Th ($E = 4,68 \text{ MeV}$) e o ^{234}U ($E = 4,77 \text{ MeV}$) e o ^{238}U ($E = 4,20 \text{ MeV}$) e o ^{232}Th ($E = 4,01 \text{ MeV}$) é impossível a discriminação dos picos de certos radioisótopos de urânio e de tório, como pode ser observado na figura 4.3, tornando-se então necessária a separação destes dois elementos químicos.

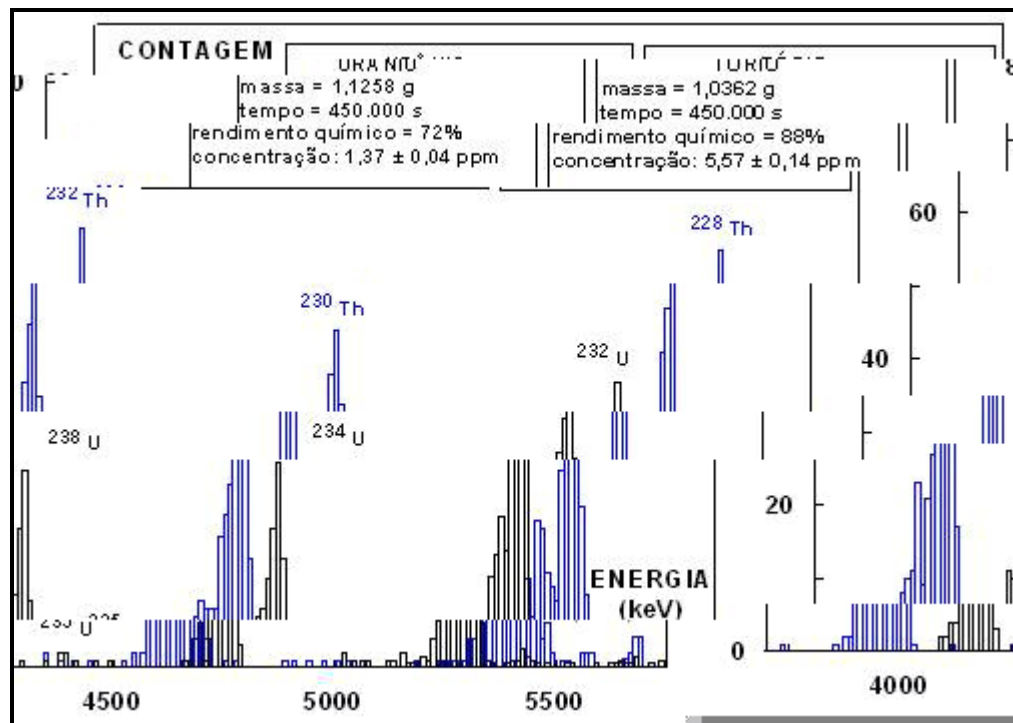


Figura 4.3 - Superposição de espectros alfa de U e de Th, obtidos experimentalmente, na análise de amostras geológicas (Santos, 2001).

4.2.2. Processamento químico

O processamento químico realizado seguiu o mesmo procedimento descrito por Reyes (2004), cada alíquota de 1 L (correspondente a um volume inicial de 20 L) foi dividida em duas de volume aproximadamente iguais e em cada uma delas foi acrescentada uma quantidade conhecida (entre 0,2 e 0,4 gramas) de um traçador de ^{232}U , com atividade específica de $(0,68 \pm 0,02)$ Bq/g. Este traçador foi utilizado para determinar a perda de urânio durante o procedimento experimental, ou seja, para calcular o rendimento químico.

A amostra, acrescida do traçador e de 6 mL de carregador de ferro, com concentração 0,090M, em meio de HCl 9M, foi aquecida a aproximadamente 80°C, e hidróxido de ferro foi precipitado, pela adição de hidróxido de amônio (PA) à solução, o que elevou o pH até 7 – 8. Neste pH, o hidróxido de ferro precipita e arrasta o urânio presente, que é co-precipitado nesse processo, assim como outros elementos, tais como o bário, manganês, etc. (VOGEL, 1992).

Após a precipitação, a amostra permaneceu em repouso por um período de 12 horas, para garantir-se a precipitação quantitativa do precipitado e sua decantação. Após este período de digestão, a amostra foi filtrada com papel de filtragem quantitativa, de porosidade 7,5 μm , diâmetro 185 mm e gramatura de 85 g/m². Para a solubilização do precipitado, que apresenta textura gelatinosa, foi utilizado HCl 9N em quantidade suficiente para retirar o ferro retido, em geral cerca de 80 mL. Para a lavagem do precipitado, utilizaram-se 300 mL de água destilada com pH 7, distribuídos em 3 alíquotas de 100 mL, a fim de se garantir uma lavagem efetiva.

A solução obtida foi utilizada na etapa de cromatografia de troca iônica para a separação do ferro, tório e outros interferentes, e purificação do urânio. Nesta técnica, a reação de troca iônica ocorre em virtude da propriedade de alguns materiais sólidos (trocadores iônicos) permutarem seus íons de mesma carga com os presentes na fase líquida.

Para separar e purificar o urânio, a solução foi percolada em uma coluna de vidro de 10 cm de comprimento e 15 mm de diâmetro, preenchida com aproximadamente 10 cm³ de resina aniônica AG 1-X8 (100-200 mesh), fortemente básica, de porosidade média, densidade de 0,75 g/mL e capacidade total de 1,2 mEq/L.

Antes do primeiro uso, a resina foi lavada com água destilada e decantada, para eliminar possíveis partículas finas, que podem entupir a coluna. Após este processo a resina é transferida para as colunas contendo lã de vidro na base. Após a transferência da resina para as colunas é também colocada lã de vidro na parte superior para evitar a suspensão de partículas. A figura 4.4 mostra as colunas utilizadas.

Antes da utilização, cada coluna contendo resina foi lavada com 100 mL de água destilada e, em seguida, pré-condicionada com 40 mL do mesmo ácido no qual a amostra foi solubilizada, ou seja, HCl 9N. A seguir, percolou-se a solução, obtida na etapa anterior na resina, que nesta condição retém U e Fe (Anderson & Fleer, 1982). Após esse procedimento, cada coluna foi, então, lavada três vezes com 10 mL de HCl 9N, sendo todo o efluente descartado. A seguir, o Fe retido na resina foi eluído com 40 mL de HNO₃ 8N. Em seguida, o U foi eluído com 100 mL de HCl 0,1N. Sempre mantendo constante a vazão de 8 gotas por minuto.



Figura 4.4 - Colunas aniônicas utilizadas na separação química.

Como o Fe é um forte interferente na eletrodeposição e algumas amostras ainda apresentavam uma coloração levemente amarelada, mesmo após a separação cromatográfica, foi adotada a rotina de purificação do urânio em todas as amostras, ou seja, o processo de percolação da solução pela resina foi repetido. Para tanto, a solução obtida na etapa de eluição cromatográfica foi evaporada a securo, recuperada em HCl 9N, e novamente percolada na resina, mas utilizando-se 30 mL de HNO₃ 8N (ao invés de 40 mL) para evitar perdas de U quando o Fe foi eluído. De acordo com Reyes (2004), a purificação adicional acarreta apenas uma leve diminuição do rendimento químico.

Após alguns testes, verificou-se que a etapa de precipitação do hidróxido de ferro mostrou-se mais eficiente, dispensando a purificação do urânio, quando realizada a 100°C. Neste caso, após a adição do carregador de Fe, aqueceu-se a solução até que fosse atingida esta temperatura e, em fervura, adicionou-se, de modo muito cuidadoso e lento, hidróxido de amônio até a formação de precipitado, atingindo-se pH entre 7 e 8.

Esse procedimento diminuiu a textura gelatinosa que o precipitado apresentava no procedimento anterior.

Com o intuito de evitar a contaminação das amostras a serem analisadas posteriormente com U e Th que pudessem ficar retidos na etapa de separação cromatográfica, realizou-se a lavagem das resinas utilizadas logo após o uso.

O procedimento adotado consistiu em lavar a resina com 100 mL de água destilada e, em seguida percolar 50 mL das soluções de NaOH 3M, HNO₃ 6M e HCl 6M, nesta seqüência e intercalando-se 100 mL de água destilada a cada mudança de solução. Após isso, verificou-se o pH da água que saiu da coluna que devia estar entre 5 e 6, caso contrário era necessário percolar mais água até atingir essa faixa.

O procedimento utilizado para a eletrodeposição do U é uma simplificação do proposto por Hallstadius (1984). A solução contendo U foi evaporada até quase a secura e recuperada em 1 mL de solução de Na₂SO₄ 0,3M. Esta solução foi, então, evaporada à secura e o resíduo foi dissolvido com 0,3 mL de H₂SO₄ concentrado. Feito isto, foi acrescentado 5 mL de água destilada e duas gotas de azul de timol à solução. Esta solução foi, então, aquecida e o seu pH, ajustado para um valor entre 2,1 e 2,4, acrescentando-se algumas gotas de NH₄OH concentrado. A figura 4.5 apresenta o sistema de eletrodeposição utilizado.

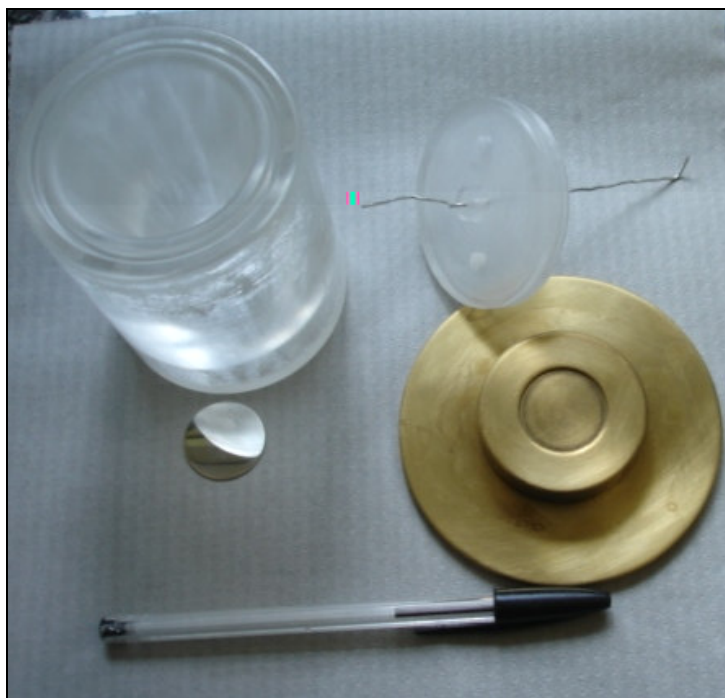


Figura 4.5 - Sistema de eletrodeposição utilizado para o preparo das fontes alfa (a - célula aniônica de lucite com fundo rosqueável, b – tampa da célula, c – ânodo de platina, d – disco de aço inoxidável polido, e – base de latão com rosca / cátodo).

A seguir, a solução final foi transferida para a célula de eletrodeposição, confeccionada em lucite, sendo o cátodo de latão a parte inferior da célula, onde os discos são encaixados, e o ânodo, formado por um fio de platina de 1 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento (MERTZIG, 1978). A distância entre os eletrodos é cerca de 1 cm e a área de deposição é, em média, 1 cm^2 . O U foi eletrodepositado em disco de aço inoxidável de diâmetro 25 mm e espessura 0,5 mm, com polimento de espelho. Efetuou-se a eletrólise por uma hora, sob uma densidade de corrente de $1,2 \text{ A/cm}^2$, sendo que um minuto antes de desligar a fonte de tensão, foi adicionado 1 mL de NH_4OH concentrado para a fixação do depósito (VASCONCELLOS et al., 1987; SAIKI, 1988). A fonte alfa obtida foi, então, lavada com água destilada e acetona, sendo em

diagrama esquemático das etapas desenvolvidas para a determinação dos isótopos de U nas águas subterrâneas investigadas.

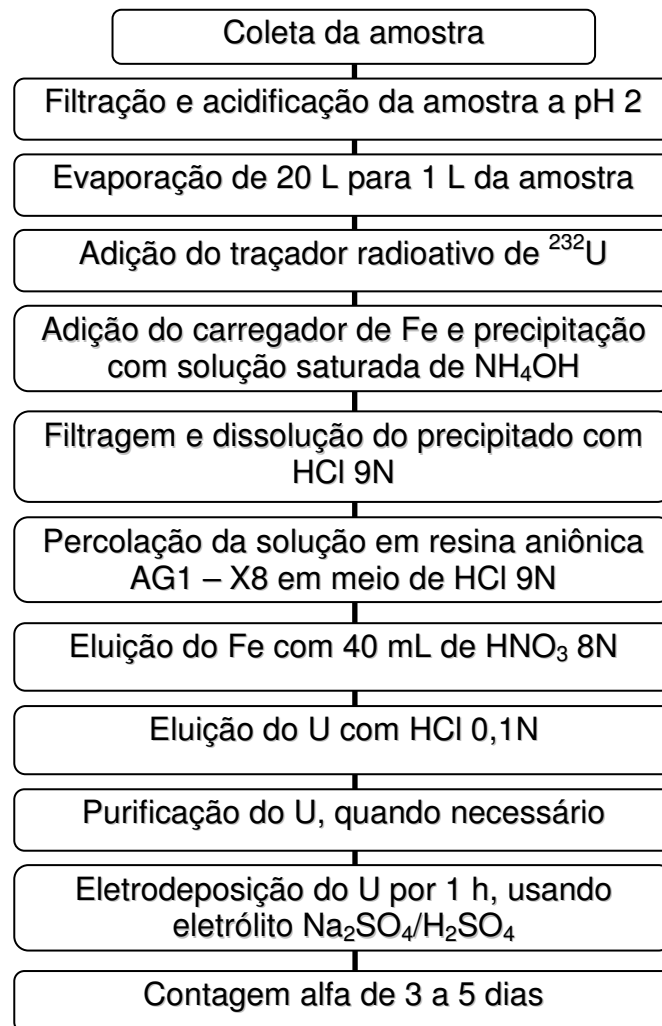


Figura 4.6 - Etapas do procedimento realizado para a análise de U

4.2.3. Sistema de detecção alfa utilizado

As fontes obtidas foram submetidas à contagem em um dos espectrômetros alfa para a determinação das concentrações de atividade dos radioisótopos ^{234}U e ^{238}U e das razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$).

A duração das contagens variou em função das atividades dos radioisótopos de urânio, sendo necessárias contagens em torno de 3 dias para as águas subterrâneas dos poços I e SY, e de aproximadamente 5 dias para as do poço S, para acumular pelo menos 1.000 contagens no pico de menor atividade, garantindo-se assim uma boa estatística de contagem, com um erro de aproximadamente 3% da medida (IVANOVICH & MURRAY, 1992).

Os detectores alfa utilizados são da marca Canberra, modelo A450 e constituídos por um semicondutor de silício do tipo barreira de superfície, calibrado para operar em energias entre 3 e 8 MeV e sob pressão inferior a 0,2 Torr, com área nominal ativa de 450 mm². A figura 4.7 mostra o sistema de detecção utilizado, o qual é acoplado a um microcomputador que gerencia simultaneamente 4 detectores alfa. Além disso, o microcomputador através do software “Alpha Analyst” calcula a área dos picos e os respectivos erros.



Figura 4.7 - Sistema de detecção utilizado.

4.2.4. Resolução e eficiência do espectrômetro alfa

A resolução em energia de um detector é a capacidade do sistema em distinguir picos com energias muito próximas. A resolução R é definida como a largura total à meia altura FWHM (Full Width at Half Maximum), mas pode ser calculada em termos de porcentagem através da seguinte equação:

$$R(\%) = \frac{FWHM}{H_0} \times 100 \quad (4.1)$$

onde R é a resolução do sistema; FWHM é a largura total à meia altura e H_0 é o canal do centróide do pico.

A fração da radiação total emitida pela fonte que é efetivamente registrada pelo detector é a eficiência do detector. A eficiência é calculada a partir da seguinte equação:

$$\varepsilon(\%) = \frac{A_{medida}}{A_{calibrada}} \times 100 \quad (4.2)$$

onde A_{medida} é a atividade medida da fonte analisada e $A_{calibrada}$ é a atividade de referência da fonte.

A resolução dos espectrômetros utilizados é de $(18,0 \pm 0,1)$ keV para o pico do ^{238}U e $(13,4 \pm 0,1)$ keV para o pico do ^{234}U , enquanto a média das eficiências absolutas correspondentes às energias dos picos do ^{234}U e ^{238}U é de $(38 \pm 1)\%$ para energias entre 4,25MeV e 4,84MeV. Estas determinações foram efetuadas utilizando-se uma fonte mista da empresa (Analytcs), com atividades específicas de 99,1 dpm para ^{238}U e 96,4 dpm para ^{234}U .

4.2.5. Rendimento químico

O rendimento químico ou eficiência de extração do urânio foi obtido através da comparação entre medida da taxa de contagem do ^{232}U no espectro alfa e aquela esperada para a quantidade de traçador adicionada à amostra. Para sua determinação, foi utilizada a seguinte expressão:

$$Rq(\%) = \frac{(A_{tr}) \cdot 100}{t \cdot \varepsilon \cdot m_s \cdot (A_{esp})} \quad (4.3)$$

onde A_{tr} é a área do pico do traçador; t é o tempo de contagem; ε é a eficiência de contagem do detector; m_s é a massa do traçador utilizado; A_{esp} é a atividade específica do traçador.

As incertezas do rendimento foram calculadas de acordo com a seguinte equação de propagação:

$$\sigma_{Rq} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_{tr}}}{A_{tr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon}}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{esp}}}{A_{esp}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_s}}{m_s}\right)^2} \cdot Rq \quad (4.4)$$

4.2.6. Concentrações e razões de atividade

As atividades dos radioisótopos, em contagens por segundo, foram determinadas de acordo com a seguinte equação:

$$A(cps) = \frac{A_{pico} \cdot 100.100}{t \cdot \varepsilon \cdot R_{eq}} \quad (4.5)$$

onde A_{pico} é a área do pico do radioisótopo. E a incerteza atribuída é dada por:

$$\sigma_{A(cps)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A_{pico}}}{A_{pico}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\varepsilon}}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Rq}}{Rq}\right)^2} \cdot A(cps) \quad (4.6)$$

A atividade é em mBq/L:

$$A(\text{mBq} / L) = \frac{A(\text{cps}) \cdot 1000}{V} \quad (4.7)$$

E a incerteza:

$$\sigma_{A(\text{mBq} / L)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A(\text{mBq} / L)}}{A(\text{mBq} / L)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma V}{V}\right)^2} \cdot A(\text{mBq} / L) \quad (4.8)$$

onde V é o volume de amostra analisado.

A razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) é dada pela razão entre as contagens de cada pico, obtidas diretamente do espectro, uma vez que os isótopos ^{234}U e ^{238}U estão presentes na mesma fonte e a separação foi feita no mesmo processamento químico. Isto é possível, pois os demais fatores, como rendimento químico e eficiência do sistema de detecção se cancelam. Portanto, os erros da determinação estão associados apenas à incerteza das áreas dos picos do espectro alfa.

A incerteza atribuída à razão é dada pela equação 4.9, onde a_{234} é a área do pico do ^{234}U e a_{238} é a área do pico do ^{238}U .

$$\sigma\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{a_{234}}}{a_{234}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{a_{238}}}{a_{238}}\right)^2} \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \quad (4.9)$$

A partir da atividade do ^{238}U é possível determinar sua concentração na amostra, já que o seu número de átomos pode ser determinado por:

$$N = \frac{A^{238}(\text{cps})}{\lambda_{238}} \quad (4.10)$$

A incerteza de N é dada por:

$$\sigma N = \frac{\sigma A^{238}}{A^{238}} N \quad (4.11)$$

A massa de urânio presente é dada por:

$$m(g) = \frac{N \cdot M_A}{N_A} \quad (4.12)$$

onde M_A é a massa atômica do elemento e N_A é o número de Avogadro. A incerteza associada à massa é:

$$\sigma m = \frac{\sigma N}{N} \cdot m \quad (4.13)$$

Portanto, a concentração de urânio é:

$$[U](ng/g) = \frac{2m}{m_{amostra} \cdot 10^{-9}} \quad (4.14)$$

Onde $m_{amostra}$ é a massa da amostra analisada. O fator 2 da expressão é devido ao fato de que a contagem é feita em geometria semi-esférica, enquanto o fator 10^{-9} é utilizado para se obter a concentração em ng/g, que é a mais adequada para as medidas realizadas neste trabalho. Para o cálculo da concentração de U, usa-se apenas o ^{238}U , pois é o isótopo de urânio mais abundante na natureza (99,2745%), enquanto o ^{235}U tem abundância 0,72% e o ^{234}U de 0,0055%. A incerteza na concentração de urânio é dada por:

$$\sigma[U] = \sqrt{\left(\frac{\sigma m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma m_{amostra}}{m_{amostra}}\right)^2} \cdot [U] \quad (4.15)$$

4.3. Determinação dos sólidos totais dissolvidos a 180°C

“Sólidos totais” é o termo aplicado para designar materiais residuais no recipiente após evaporação e secagem da amostra em estufa sob uma determinada temperatura. Os sólidos totais incluem os “sólidos totais suspensos”, que é a fração de sólidos totais retidos por um filtro, e os “sólidos totais dissolvidos” (STD) que é a fração que passa através do filtro. De acordo com Eaton et al. (1995) “sólido dissolvido” é a fração de sólidos que passa através do filtro com tamanho nominal de poros de 2,0 mm (ou menores).

Resíduos secos a $(180\pm 2)^{\circ}\text{C}$ perdem quase toda sua água, porém alguma água de cristalização pode permanecer, especialmente na presença de sulfatos. Materiais orgânicos podem ser perdidos pela volatilização, mas não são completamente destruídos. A perda de CO_2 resulta da conversão de bicarbonatos a carbonatos e estes podem se decompor parcialmente para a formação de óxidos ou sais básicos. Alguns sais, na forma de cloretos e nitratos também podem ser perdidos. Geralmente, o processo de secagem de amostras de água a 180°C resulta em valores mais próximos daqueles obtidos pela soma de espécies minerais determinadas individualmente, quando comparadas com os valores de sólidos dissolvidos obtidos através de secagem a temperaturas mais baixas (EATON et al., 1995).

Para a obtenção de resultados de melhor qualidade é necessário analisar as amostras sempre em duplicata. É necessário realizar múltiplos ciclos de secagem - resfriamento - pesagem para cada determinação, pois deve-se secar as amostras até a obtenção de massa constante (EATON et al., 1995).

Esses mesmos autores recomendam que as amostras sejam refrigeradas a até 4°C desde a filtragem até o instante da análise, para minimizar a decomposição microbiológica dos sólidos e de preferência não ultrapassar 24 horas até a etapa de evaporação e não conservar em hipótese alguma a amostra por mais de 7 dias. Recomenda-se também aguardar que as amostras entrem em equilíbrio térmico com o meio ambiente antes de iniciar a análise.

Antes de concentrar a amostra já filtrada, as cápsulas de porcelana que foram utilizadas no processo de evaporação foram secas em uma mufla sob 800°C , durante 1 hora, e depois de retiradas e atingirem temperatura ambiente em um dessecador, foram para a estufa em temperatura $(180\pm 2)^{\circ}\text{C}$, onde permaneceram por 1 hora. Após

atingirem temperatura ambiente, depois de retiradas da estufa, as cápsulas foram pesadas até atingirem massa constante.

Após a medida da massa das cápsulas, foram pipetados 400 mL de água nas mesmas (sempre em duplicatas) e após a secura dos resíduos foram pesadas novamente até atingirem massa constante. O cálculo para a obtenção dos sólidos totais dissolvidos foi feito através da seguinte equação:

$$STD(mg / L) = \frac{(A - B) \times 1000}{Volume\ da\ amostra\ (mL)} \quad (4.16)$$

onde, STD é quantidade de sólidos totais dissolvidos em mg/L, V é o volume de água analisada em litros, B é a massa da cápsula em mg e A é a massa do resíduo seco somado ao peso da cápsula em mg. As incertezas foram calculadas de acordo com a seguinte equação de propagação:

$$\sigma_{STD} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2} \cdot STD \quad (4.17)$$

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1. Qualidade das determinações de urânio realizadas

A técnica de espectrometria alfa, cujo procedimento analítico foi detalhadamente descrito no capítulo anterior, foi aplicada à análise de 36 amostras, 12 de cada um dos poços, além de 23 duplicatas, cujos resultados encontram-se descritos na tabela 5.1. O método, conforme as condições experimentais adotadas, mostrou-se bastante efetivo para a eliminação de interferentes, já que para a grande maioria das amostras analisadas, os picos do ^{234}U , ^{238}U e ^{232}U apresentaram boa resolução, indicando que os alvos alfa confeccionados são finos e uniformes, como ilustrado nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3, referentes aos espectros alfa de águas dos poços I, S e SY, respectivamente.

O método mostrou-se também satisfatório para a extração química de urânio, uma vez que o rendimento médio foi de $(56\pm 20)\%$, variando de $(31\pm 1)\%$ a $(96\pm 4)\%$, os quais são concordantes com os valores da literatura, para a análise deste mesmo tipo de matriz e empregando-se a mesma técnica analítica (OSMOND, COWART, 1992; REYES, 2004). Entretanto, a amostra (S12) apresentou rendimentos de $(11\pm 1)\%$ e $(18\pm 1)\%$, nas duas determinações realizadas, mostrando uma significativa perda de urânio, a qual foi provavelmente causada pela presença de algum interferente, presente em maior concentração nesta específica coleta, o qual não foi eficientemente removido durante o processamento químico. Uma alíquota de outra amostra (SY10.1) também apresentou rendimento de $(23\pm 1)\%$, embora sua

duplicata tenha fornecido bom resultado (tabela 5.1), indicando que o problema foi apenas seu processamento. Durante a parte experimental houve dificuldade em processar algumas amostras, que apresentaram sistematicamente um precipitado após a etapa de dissolução dos hidróxidos de Fe e Al, com HCl 9N, nas quais foram observados os menores rendimentos. Deve-se ressaltar que as análises de urânio apresentam baixa confiabilidade quando os rendimentos químicos situam-se abaixo de 30%, pois nestes casos os resultados nem sempre são reprodutíveis (GILL, WILLIAMS, 1990; IVANOVICH, HARMON, 1992).

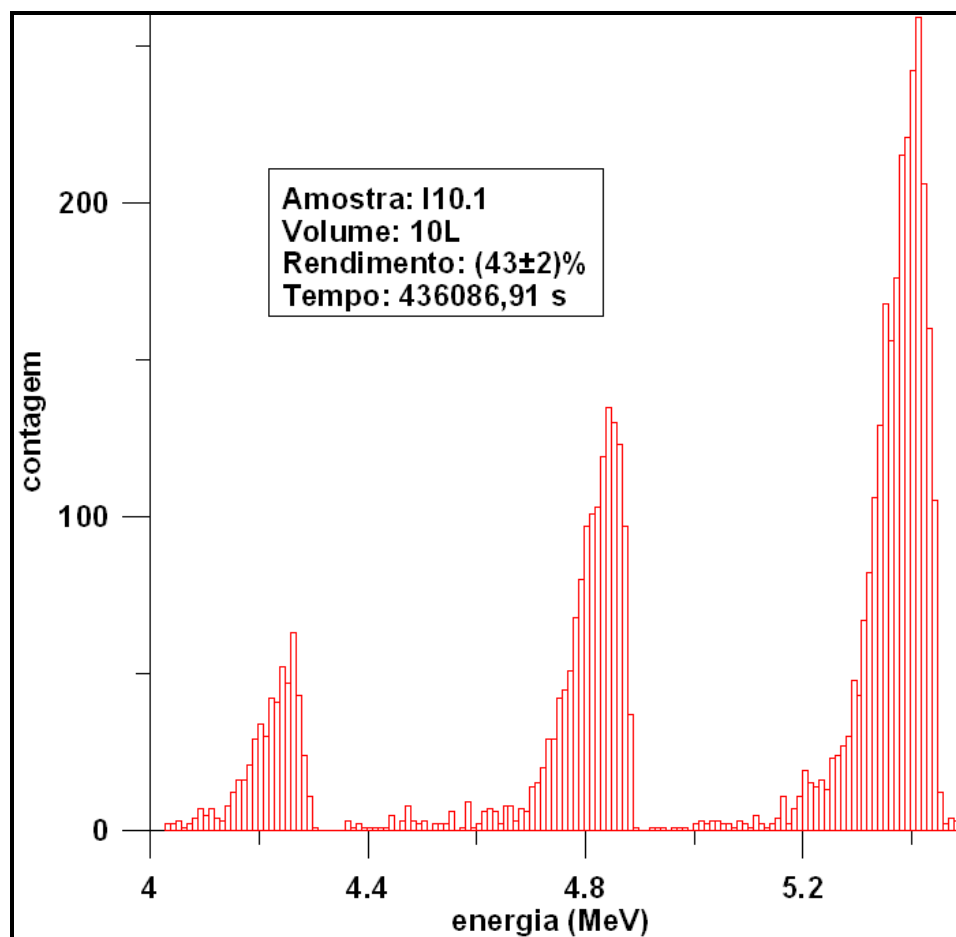


Figura 5.1 – Espectro alfa obtido na análise da décima coleta do poço de Itu.

Os valores obtidos nas análises de duplicatas mostram também uma concordância muito boa (fig. 5.4, 5.5 e 5.6) para as concentrações de atividade do

^{234}U e ^{238}U , como também para as razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). Nas águas do poço I todos os valores obtidos em duplicatas são estatisticamente iguais, considerando-se incertezas de 1σ , sendo que o mesmo ocorre para o poço S, embora para uma das amostras (S5) a igualdade das razões de atividades só ocorra se forem consideradas incertezas de 2σ .

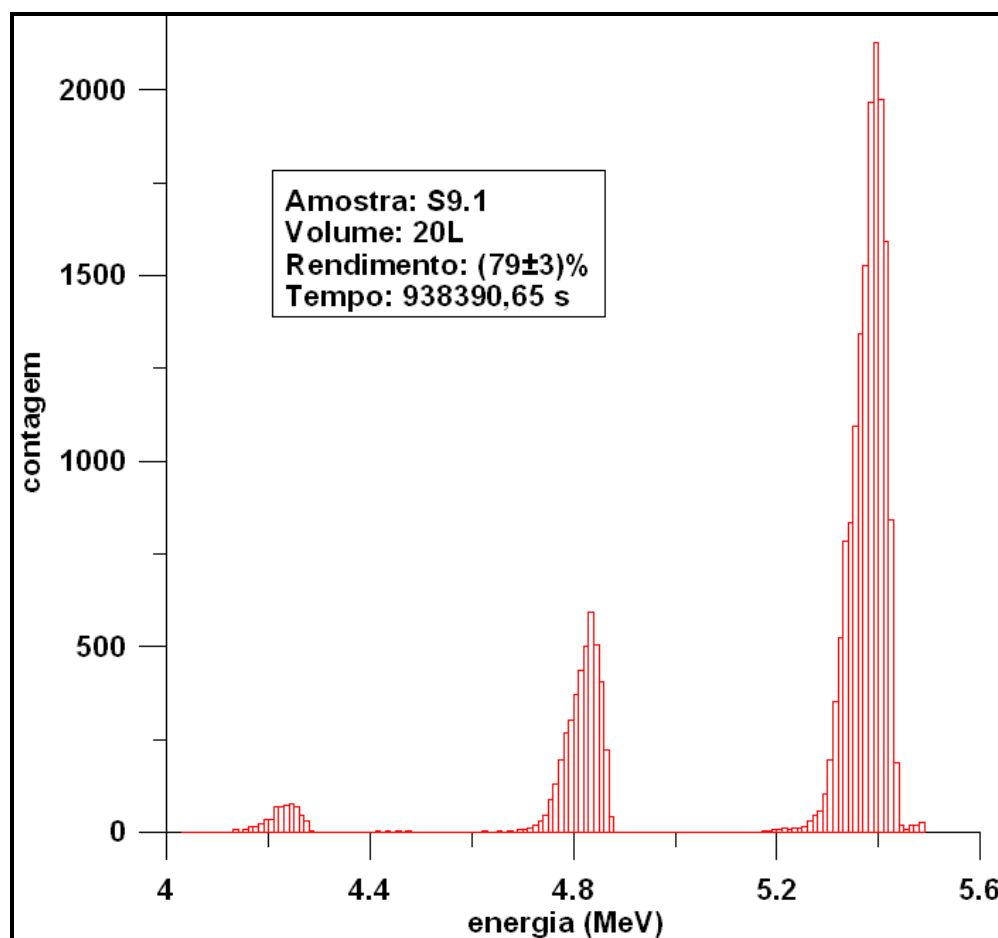


Figura 5.2 – Espectro alfa obtido na análise da nona coleta do poço de Salto.

Tabela 5.1. Parâmetros físico-químicos, concentrações de atividade de ^{238}U e ^{234}U , e razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) das águas analisadas.

Amostra	Data	Pluviosidade		pH	Eh (mV)	rendimento (%)	^{238}U (mBq/L)	^{234}U (mBq/L)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	[U] (ng/g)
		mensal (mm)	T (°C)							
I1.1	24/9/04	9	25	5,36	nd	31±1	1,7±0,1	4,8±0,3	2,8±0,1	0,28±0,02
I1.2	24/9/04	9	25	5,36	nd	41±2	1,7±0,1	5,0±0,3	2,9±0,1	0,28±0,02
I2	12/11/04	141,6	24	5,08	nd	53±2	1,3±0,1	3,6±0,2	2,8±0,1	0,21±0,01
I3.1	14/12/04	197,2	24	5,36	399	35±1	1,9±0,1	5,4±0,4	2,8±0,1	0,31±0,02
I3.2	14/12/04	197,2	24	5,36	399	49±2	1,7±0,1	4,7±0,3	2,7±0,1	0,28±0,02
I4.1	18/1/05	317,5	24	5,83	452	63±2	2,1±0,1	5,8±0,4	2,8±0,1	0,34±0,02
I4.2	18/1/05	317,5	24	5,83	452	60±2	2,1±0,2	6,0±0,4	2,8±0,1	0,35±0,03
I5.1	21/2/05	71,8	24	4,99	439	57±2	2,1±0,1	5,9±0,4	2,8±0,1	0,35±0,02
I5.2	21/2/05	71,8	24	4,99	439	58±2	2,1±0,2	5,8±0,4	2,8±0,1	0,34±0,02
I6.1	21/3/05	131,5	25	4,45	nd	52±2	1,8±0,1	5,2±0,3	2,9±0,1	0,29±0,02
I6.2	21/3/05	131,5	25	4,45	nd	60±3	1,9±0,2	5,1±0,2	2,9±0,1	0,29±0,02
I7.1	4/5/05	15,9	24	5,17	315	80±3	1,7±0,1	4,8±0,3	2,9±0,1	0,27±0,02

Amostra	Data	Pluviosidade		pH	Eh (mV)	rendimento (%)	(^{238}U) (mBq/L)	(^{234}U) (mBq/L)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	[U] (ng/g)
		mensal (mm)	T (°C)							
I7.2	4/5/05	15,9	24	5,17	315	62±2	1,5±0,1	4,9±0,2	3,0±0,2	0,26±0,02
I8.1	30/5/05	177,4	24,1	5,15	328	88±4	1,6±0,1	4,7±0,3	2,9±0,1	0,26±0,02
I8.2	30/5/05	177,4	24,1	5,15	328	49±3	1,7±0,2	4,5±0,2	2,7±0,2	0,25±0,03
I9.1	23/6/05	38,7	21,7	4,74	311	75±3	1,1±0,1	3,2±0,2	2,8±0,1	0,19±0,01
I9.2	23/6/05	38,7	21,7	4,74	311	50±2	1,06±0,03	3,1±0,2	2,9±0,1	0,20±0,02
I10	29/7/05	23,7	23,5	5,51	278	43±2	1,5±0,1	4,0±0,3	2,6±0,1	0,25±0,02
I11.1	22/8/05	24,6	24,8	5,47	319	87±4	1,3±0,1	3,8±0,3	3,0±0,1	0,21±0,02
I11.2	22/8/05	24,6	24,8	5,47	319	60±3	1,4±0,2	3,6±0,2	2,6±0,3	0,20±0,02
I12.1	22/9/05	101,4	23,2	5,78	246	41±2	1,3±0,1	3,8±0,3	2,9±0,1	0,21±0,02
S1.1	12/11/04	141,6	26	6,81	nd	37±1	0,61±0,04	3,1±0,2	5,1±0,2	0,098±0,007
S1.2	12/11/04	141,6	26	6,81	nd	58±2	0,60±0,05	3,0±0,2	5,3±0,2	0,094±0,007
S2	14/12/04	197,2	29	6,12	306	41±2	1,1±0,1	6,6±0,5	6,2±0,1	0,087±0,006
S3.1	18/1/05	317,5	26	6,41	351	66±3	0,83±0,06	2,3±0,2	2,8±0,1	0,07±0,01

Tabela 5.1 - continuação

Amostra	Data	Pluviosidade		pH	Eh (mV)	rendimento (%)	(^{238}U) (mBq/L)	(^{234}U) (mBq/L)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	[U] (ng/g)
		mensal (mm)	T (°C)							
S3.2	18/1/05	317,5	26	6,41	351	63±2	0,87±0,06	2,4±0,2	2,8±0,1	0,071±0,005
S4.1	21/2/05	71,8	26	6,95	382	41±2	0,97±0,07	6,7±0,5	6,9±0,2	0,16±0,01
S4.2	21/2/05	71,8	26	6,95	382	40±2	1,00±0,07	7,0±0,5	7,0±0,3	0,16±0,01
S5.1*	21/3/05	131,5	26	7,18	nd	66±2	0,26±0,02	1,9±0,1	7,3±0,2	0,042±0,003
S5.2*	21/3/05	131,5	26	7,18	nd	66±2	0,30±0,02	1,9±0,1	6,5±0,3	0,048±0,004
S6.1*	4/5/05	15,9	22,1	7,36	279	89±4	0,39±0,03	3,0±0,2	7,6±0,2	0,032±0,002
S6.2*	4/5/05	15,9	22,1	7,36	279	65±3	0,38±0,02	3,1±0,2	8,1±0,3	0,034±0,003
S7	30/5/05	177,4	21,4	7,07	278	58±2	0,80±0,06	5,1±0,3	6,4±0,2	0,13±0,01
S8.1*	23/6/05	38,7	22,5	7,4	254	81±3	0,52±0,04	3,0±0,2	5,8±0,2	0,042±0,003
S8.2*	23/6/05	38,7	22,5	7,4	254	49±3	0,51±0,03	3,1±0,3	6,1±0,1	0,045±0,005
S9	29/7/05	23,7	22,1	8,3	270	79±3	0,26±0,02	1,8±0,1	6,9±0,3	0,080±0,009
S10.1	22/8/05	24,6	24,1	7,78	283	34±2	0,65±0,06	4,9±0,4	7,5±0,5	0,053±0,004
S11.1	22/9/05	101,4	23,7	8,3	261	31±1	0,73±0,07	5,6±0,4	7,6±0,5	0,059±0,005

Tabela 5.1 - continuação

Amostra	Data	Pluviosidade		pH	Eh (mV)	rendimento (%)	(^{238}U) (mBq/L)	(^{234}U) (mBq/L)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	[U] (ng/g)
		mensal (mm)	T (°C)							
S12.1	24/10/05	139,6	23,8	7,87	279	18±1	19±2	75±6	4,0±0,1	1,5±0,1
S12.2	24/10/05	139,6	23,8	7,87	279	11±1	17±1	71±5	4,2±0,1	1,38±0,08
SY1.1	18/1/05	317,5	26	6,76	374	38±2	2,4±0,2	33±2	13,7±0,4	0,38±0,03
SY1.2	18/1/05	317,5	26	6,76	374	37±1	2,4±0,2	34±2	13,8±0,3	0,40±0,03
SY2	1/3/05	71,8	26	7,9	nd	59±2	1,5±0,1	25±2	17,0±0,4	0,24±0,02
SY3.1	21/3/05	131,5	27	7,86	nd	44±2	0,88±0,07	14±1	16,0±0,7	0,14±0,01
SY3.2	21/3/05	131,5	27	7,86	nd	66±2	0,8±0,1	15±1	16±1	0,15±0,02
SY4.1	4/5/05	15,9	23,5	7,89	237	69±3	1,2±0,1	20±1	16,9±0,5	0,19±0,01
SY4.2	4/5/05	15,9	23,5	7,89	237	75±3	1,1±0,2	20±1	18±1	0,20±0,01
SY5.1	30/5/05	177,4	24,2	7,69	240	84±4	1,1±0,1	18±1	16,7±0,5	0,18±0,01
SY5.2	30/5/05	177,4	24,2	7,69	240	62±3	1,1±0,1	19±1	17,3±0,8	0,18±0,01
SY6.1	23/6/05	38,7	22,2	8,09	261	96±4	1,3±0,1	20±1	15,0±0,4	0,22±0,01
SY6.2	23/6/05	38,7	22,2	8,09	261	75±3	1,3±0,1	21±2	16,1±0,3	0,22±0,02

Tabela 5.1 - continuação

Amostra	Data	Pluviosidade		pH	Eh (mV)	rendimento (%)	(^{238}U) (mBq/L)	(^{234}U) (mBq/L)	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	[U] (ng/g)
		mensal (mm)	T (°C)							
SY7.1	29/7/05	23,7	23,8	8,77	271	33±2	2,6±0,2	42±3	16,0±0,7	0,42±0,03
SY7.2	29/7/05	23,7	23,8	8,77	271	51±2	2,6±0,2	43±3	16,4±0,6	0,42±0,03
SY8	22/8/05	24,6	24,9	8,24	282	58±2	2,6±0,2	44±3	17,0±0,5	0,42±0,03
SY9	22/9/05	101,4	25,6	8,48	217	42±2	1,9±0,1	29±2	15,8±0,5	0,30±0,02
SY10.1	24/10/05	139,6	25,3	8,32	260	23±1	4,2±0,3	53±4	12,6±0,3	0,34±0,02
SY10.2	24/10/05	139,6	25,3	8,32	260	66±3	3,4±0,3	52±4	15,2±0,5	0,28±0,02
SY11	30/11/05	60,4	26,6	8,38	236	91±4	2,0±0,1	36±2	18,3±0,4	0,16±0,01
SY12	14/12/05	146,7	24,3	6,76	189	56±2	2,3±0,2	42±3	18,2±0,5	0,19±0,01

nd = não determinado

* água muito turva (amarronzada) nessa coleta.

Tabela 5.1 - continuação

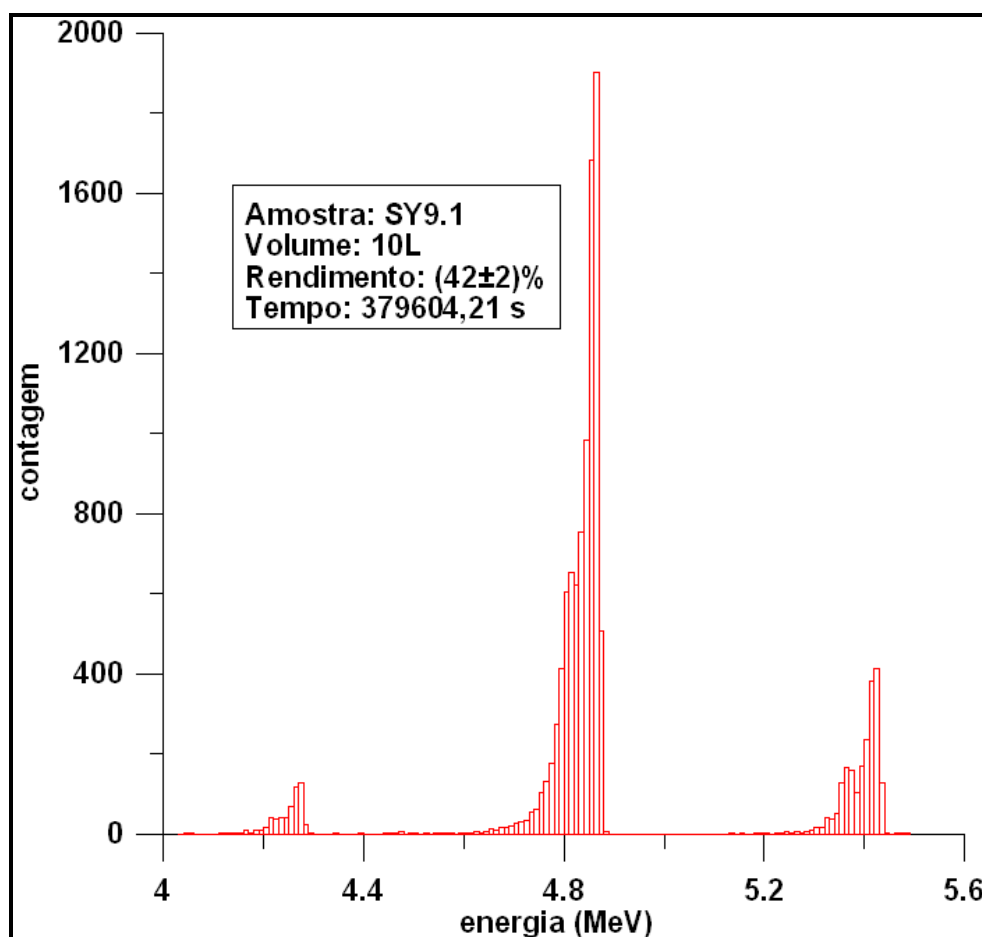


Figura 5.3 – Espectro alfa obtido na análise da nona coleta do poço Salto Y.

No caso do poço SY, verificou-se também grande concordância entre os resultados, porém a amostra (SY6) apresenta somente razão de atividades igual ao da sua duplicata se for levada em consideração uma incerteza de 2σ . Além disso, em uma amostra (SY10) não houve concordância entre os valores das razões ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), mesmo considerando-se incertezas de 3σ , embora as concentrações de atividades obtidas para o ^{238}U e ^{234}U sejam iguais às das duplicatas para incertezas de 2σ (tabela 5.1). Ressalta-se, no entanto, que em uma das análises desta amostra (SY10.1) a recuperação química do urânio foi abaixo de 30%, sendo muito provavelmente a causa dessa diferença, conforme já mencionado anteriormente.

Portanto, considerando-se o conjunto de 23 amostras analisadas em duplicata, 20 mostraram igualdade estatística, considerando-se incertezas de apenas 1σ , o que demonstra a ótima reprodutibilidade da técnica, conforme as condições experimentais adotadas, mesmo para concentrações de urânio relativamente baixas, como as de algumas amostras investigadas neste trabalho.

Embora não tenham sido realizadas neste trabalho medidas específicas para o estudo da exatidão das determinações de urânio, é importante destacar que esta mesma metodologia tem sido rotineiramente utilizada na análise deste elemento em amostras de água do Programa Nacional de Intercomparação (PNI), promovido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria – CNEN, do qual o Laboratório de Geofísica Nuclear do IAG participa. No âmbito deste programa, foram analisadas 11 amostras até o segundo semestre de 2005. Os valores obtidos para a concentração de atividade total (^{238}U , ^{235}U e ^{234}U) são todos concordantes com os valores de referência, fornecidos pelo PNI após o envio dos resultados, indicando que a exatidão do método é da ordem de 4%, com uma variação entre 1 e 10%.

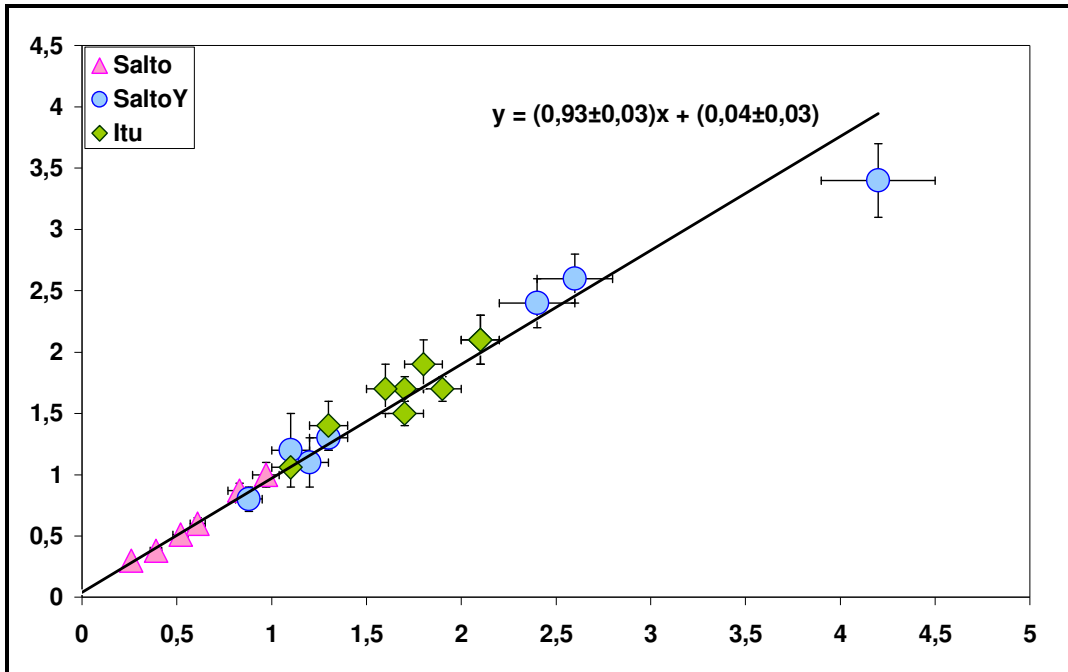


Figura 5.4 – Comparação entre as concentrações de atividade do ^{238}U (mBq/L) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata.

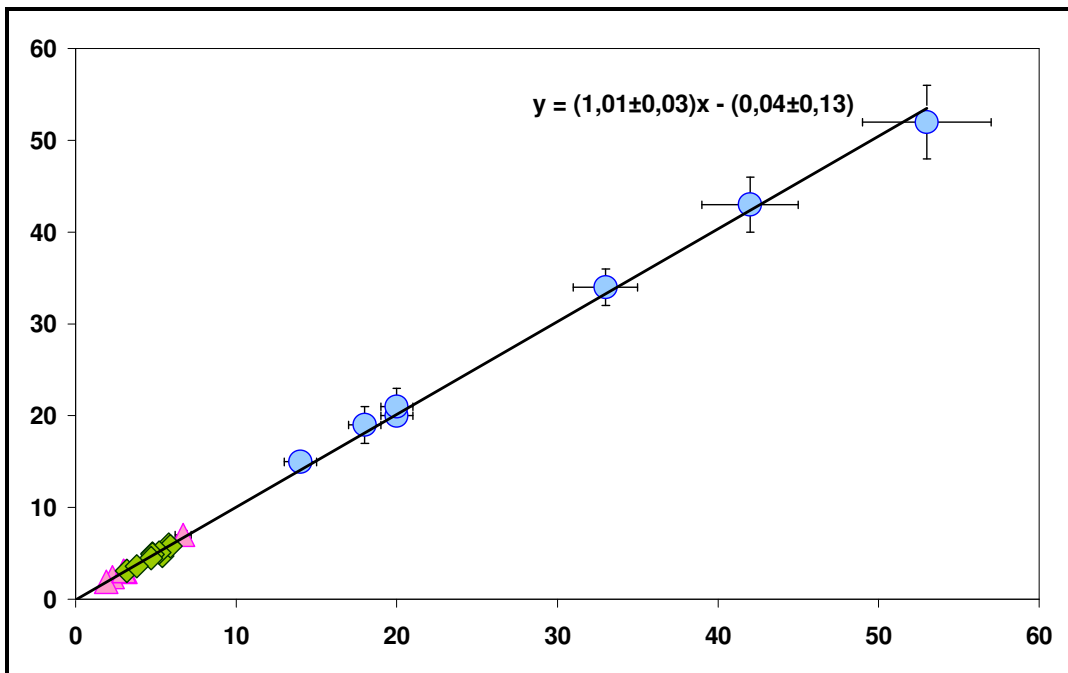


Figura 5.5 – Comparação entre as concentrações de atividade do ^{234}U (mBq/L) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata.

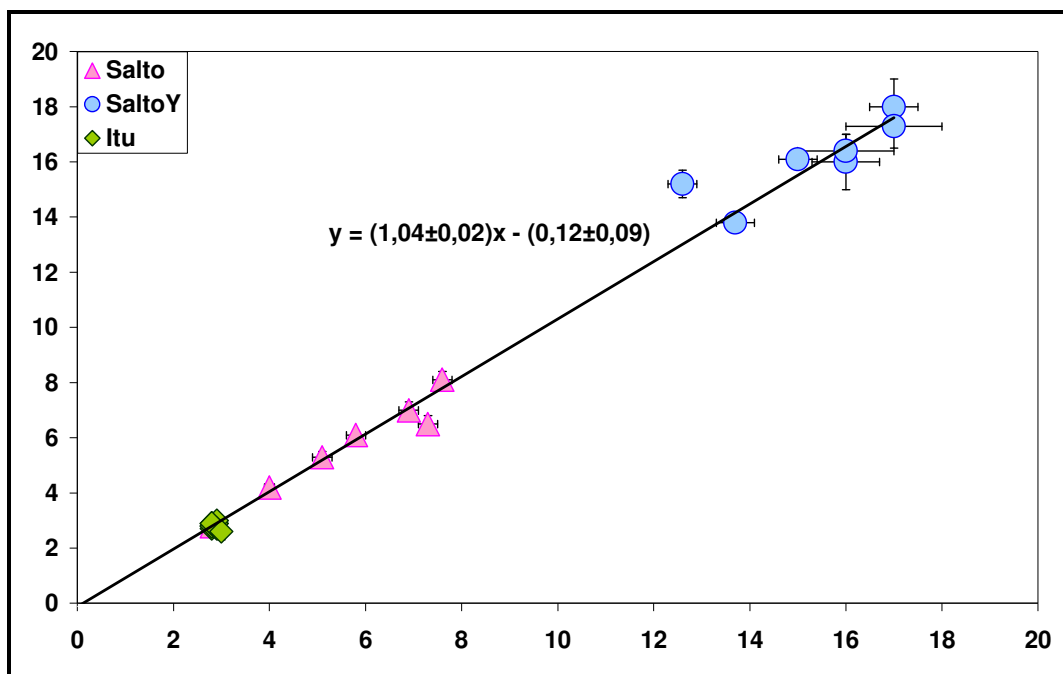


Figura 5.6 – Comparação entre as razões de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata.

5.2. Parâmetros físico-químicos das águas investigadas

Durante os trabalhos de coleta das amostras foram efetuadas medidas *in situ* da temperatura, pH e Eh (tabela 5.1). No laboratório, foram efetuadas determinações dos sólidos totais dissolvidos (STD), conforme procedimento experimental descrito no capítulo anterior. Estas análises só puderam ser iniciadas em junho de 2005, pois necessitaram da aquisição de uma estufa com temperatura bem controlada. Em função disto, só foram determinados os STD de 4 amostras do poço I, de 4 amostras do poço S e de 7 amostras do poço SY. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.2, onde STD1 e STD2 são as amostras e suas duplicatas, respectivamente.

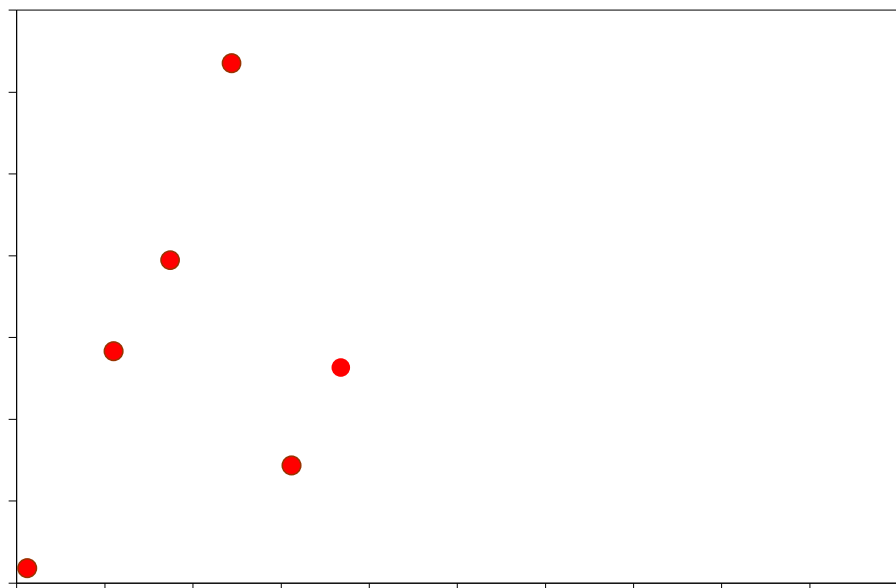
Tabela 5.2 - Valores obtidos para os sólidos totais dissolvidos (STD) em mg/L

<u>amostra</u>	<u>STD1</u>	<u>STD2</u>
I9	328±4	333±4
I10	199±2	194±2
I11	202±3	198±2
I12	172±2	169±2
S9	136±2	130±2
S10	142±2	139±2
S11	125±2	128±2
S12	228±3	228±3
SY6	274±3	286±4
SY7	208±3	201±3
SY8	215±3	213±3
SY9	200±3	198±2
SY10	291±4	283±4
SY11	263±3	264±3
SY12	236±3	231±3

Os resultados mostram que, de maneira geral, a quantidade de sólidos totais dissolvidos não variou muito durante o período de amostragem. Nas águas do poço SY, onde foi efetuado o maior número de medidas, a quantidade de STD variou de cerca de 200 mg/L a 290 mg/L, com média de (240 ± 37) mg/L. As águas do poço S apresentaram variações relativamente maiores, obtendo-se valores de STD entre 125 mg/L e 230 mg/L, sendo sua média igual a (157 ± 44) mg/L.

O número de determinações de STD das águas do poço I é muito pequeno, entretanto, verificou-se também uma certa variação, com valores situando-se no intervalo de 170 mg/L a 330 mg/L e média de (224 ± 72) mg/L. As quantidades de STD determinadas indicam que todas as águas subterrâneas analisadas são potáveis, no que se refere a este parâmetro, pois apresentam valores inferiores a 1.000 mg/L, que corresponde ao limite máximo estabelecido pelas normas da OMS.

Os parâmetros físicos de águas subterrâneas podem ser afetados por mudanças sazonais, dependendo do grau de confinamento do aquífero e de sua exploração. Uma das maneiras para investigar este tipo de influência é analisar se há alguma relação desses parâmetros com a pluviosidade. A figura 5.7 mostra a quantidade de chuva registrada, na região de Sorocaba, durante o período de amostragem (dias transcorridos desde a data da primeira coleta realizada em 24/09/2004), apresentando menor precipitação em setembro de 2004 e nos meses de junho, julho e agosto de 2005.



5.7). Nota-se que os valores de pH variaram significativamente ao longo do período de amostragem nos três poços. As águas de I são caracterizadas por possuírem sistematicamente pH ácido, enquanto as de S e SY têm predominantemente pH básico. Em S e SY a relação entre pH e a estação do ano é bem perceptível, pois no período de seca o pH aumentou, ficando mais alcalino, principalmente as águas de S, que ficam com pH muito semelhantes aos das do poço SY. Em I há uma oscilação e não se observa uma relação entre a época do ano e o pH, entretanto, o maior valor corresponde ao mês no qual a precipitação foi mais acentuada.

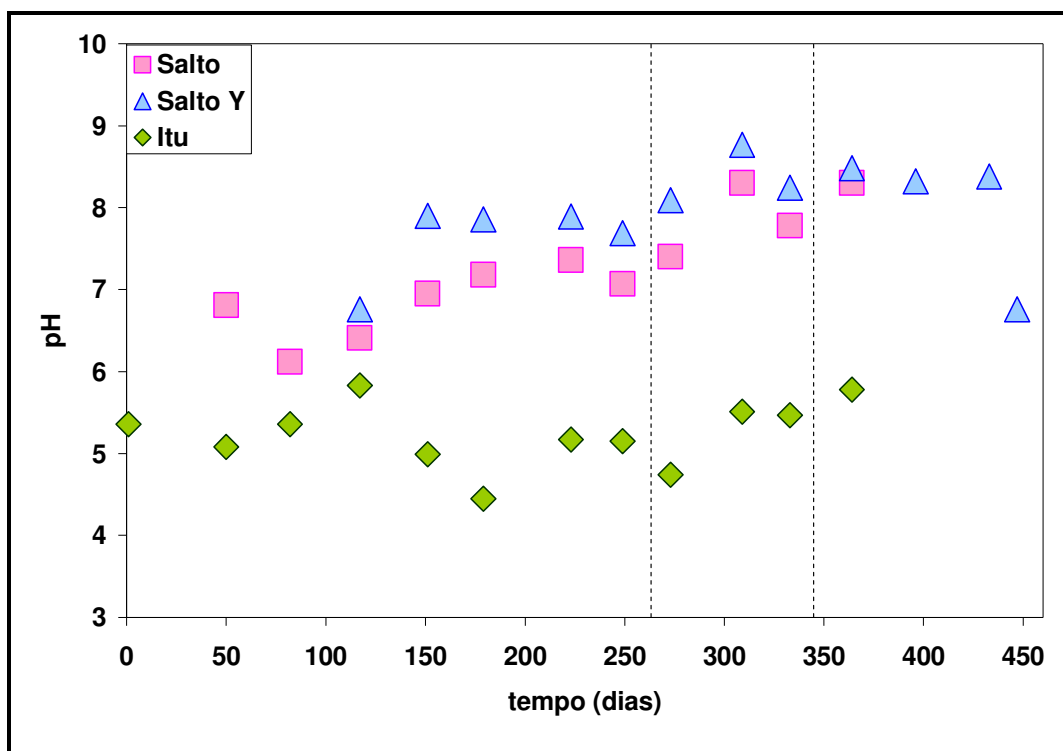


Figura 5.8 – Variação do pH das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem.

A relação entre o pH e as mudanças sazonais pode ser melhor observada na figura 5.9, onde se nota que nos meses de maior pluviosidade,

ocorreu uma diminuição do pH nas águas de S e SY, não se verificando o mesmo tipo de correlação em I.

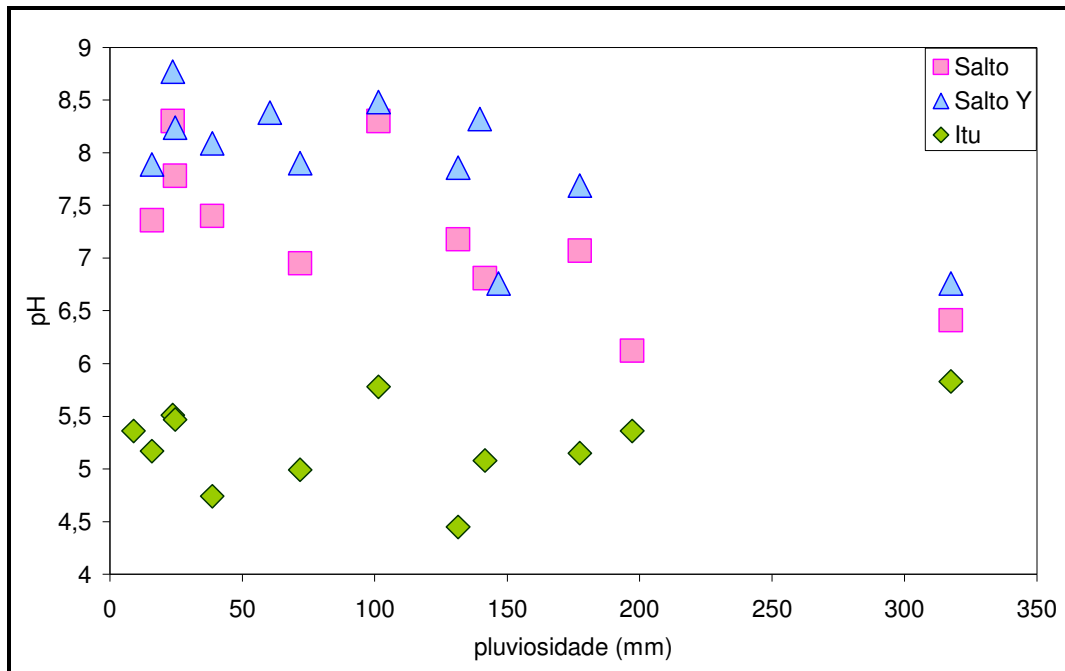


Figura 5.9 – Variação do pH das águas dos poços I, S e SY com a pluviosidade mensal.

No que se refere à relação entre o Eh e a estação do ano (fig. 5.10), observa-se que os valores máximos foram registrados durante o verão, época de pluviosidade alta, e mínimos no final do período de seca. É interessante notar que no período entre abril e agosto as águas de I e S permaneceram com Eh praticamente constantes, enquanto em SY houve um ligeiro aumento no período de seca. Observa-se também que nas amostragens de junho, julho e agosto, os valores de Eh das águas de S e SY foram praticamente iguais. Porém, de modo geral, os valores de Eh nos três poços, durante grande parte do tempo, concentram-se em uma pequena faixa de valores.

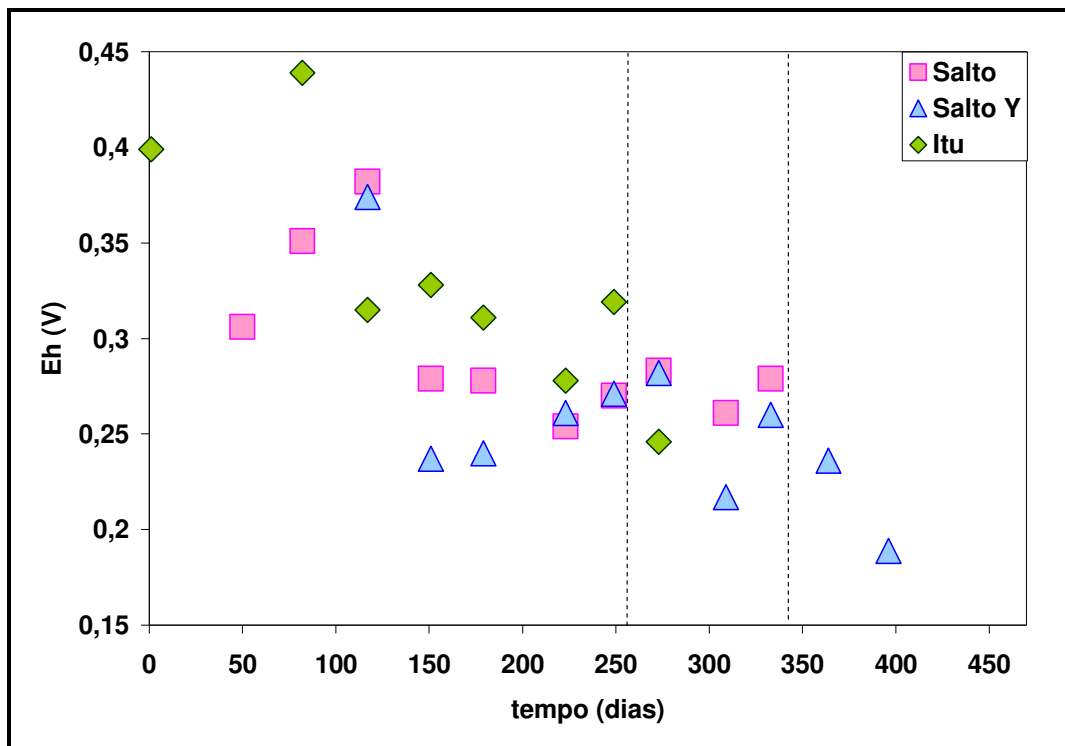


Figura 5.10 – Variação do Eh das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem.

Através do diagrama proposto por Krauskopf (1972), é possível notar que o ambiente das águas é de transição, tendendo mais a oxidante nos poços de Salto e mais a redutor no de Itu (fig. 5.11).

A figura 5.12 apresenta a quantidade de STD em função do pH, onde se nota para águas ácidas, como as do poço I, que há um aumento da quantidade de sólidos totais dissolvidos com a diminuição do pH. No caso das águas de S e SY, básicas, não há correlação entre estes dois fatores. Os dados obtidos (tabelas 5.1 e 5.2) não mostram nenhum tipo de correlação entre a quantidade de STD e Eh nas águas dos três poços.

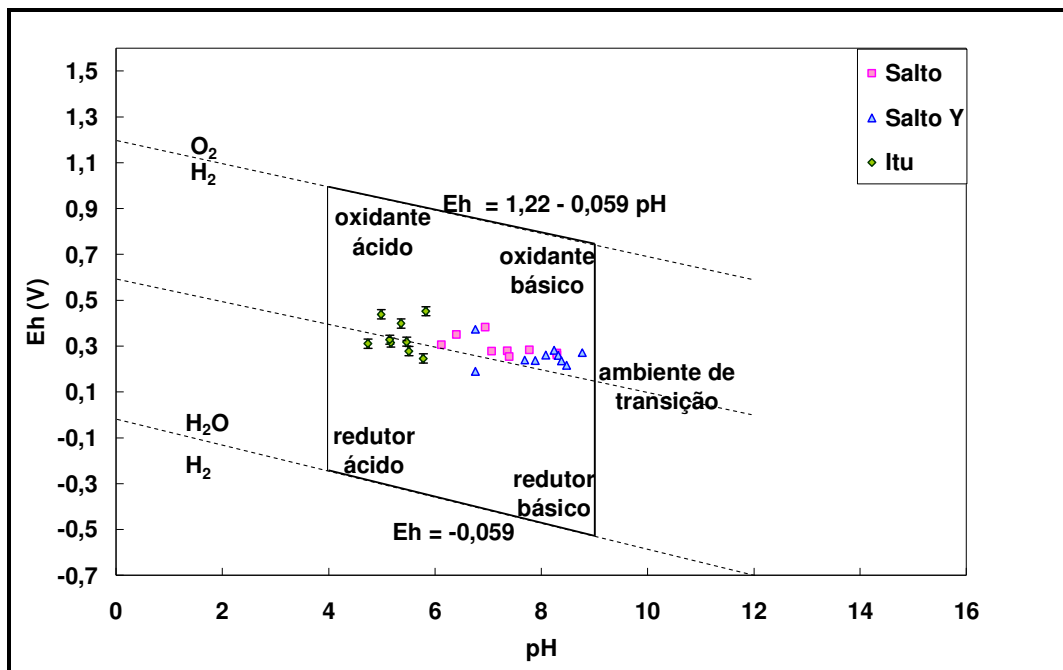


Figura 5.11 - Diagrama Eh-pH de Krauskopf (1972) das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem.

A análise conjunta dos parâmetros físico-químicos medidos mostra considerável similaridade entre as águas dos poços de S e SY, o que de certa forma é esperado, já que ambos são bastante próximos. Verifica-se que a semelhança é maior na época de inverno, quando provavelmente ocorre uma contribuição bem menor das águas que percolam as unidades de rochas sedimentares, que recobrem o granito, as quais devem ser significativamente abastecidas por águas de chuva. Embora esta contribuição possa também ocorrer nas águas do poço SY (internamente revestido até atingir o granito em profundidade), devido à interação destas duas unidades geológicas em subsuperfície, ela deve ser muito mais significativa nas águas do poço S, que não é internamente revestido.

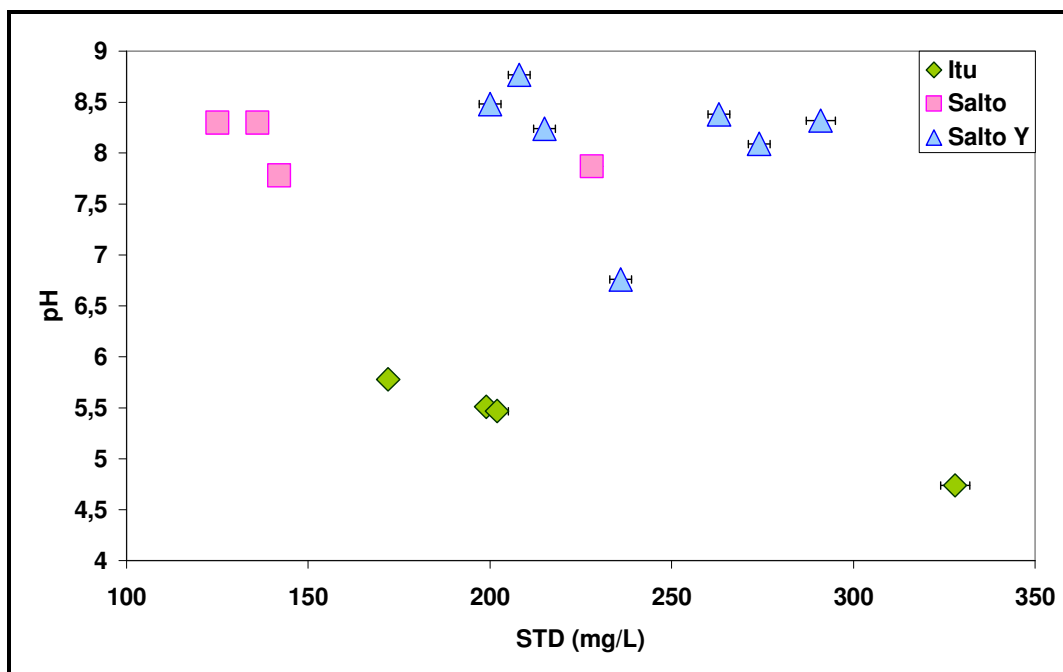


Figura 5.12 - Relação entre pH e a quantidade total de sólidos dissolvidos (STD) nas águas dos poços I, S e SY.

5.3. Determinações de urânio nas águas investigadas

As figuras 5.13, 5.14 e 5.15 mostram a variação das concentrações de atividade de ^{238}U e ^{234}U (^{238}U) e (^{234}U) e da razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função da data de amostragem para as águas dos poços I, S e SY, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que as águas de cada poço possuem características distintas, embora todas elas mostrem desequilíbrio radioativo entre esses dois radioisótopos.

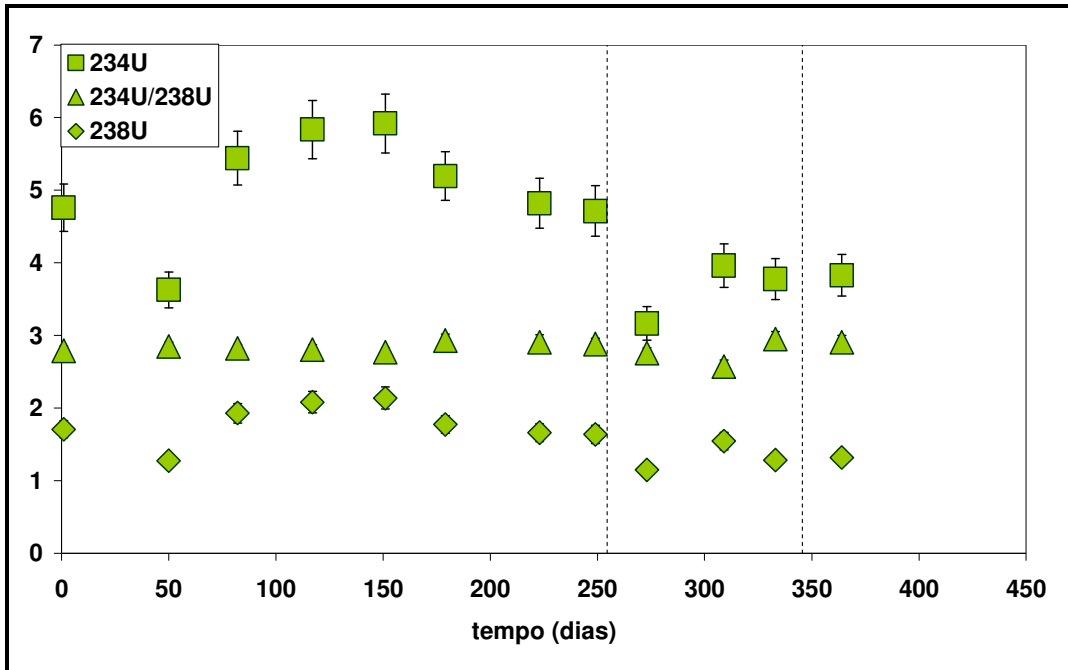


Figura 5.13 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão

variaram de $(1,06 \pm 0,03)$ a $(2,1 \pm 0,2)$ mBq/L (média = $(1,6 \pm 0,3)$ mBq/L), já as (^{234}U) se situaram entre $(3,1 \pm 0,2)$ e $(6,0 \pm 0,4)$ mBq/L (média = $(4,6 \pm 0,9)$ mBq/L)). As menores atividades de ambos os radioisótopos foram registradas nos meses de estiagem e as maiores na época de chuva. As razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) variaram de $2,6 \pm 0,3$ a $3,0 \pm 0,2$, cujos valores são iguais considerando-se as incertezas analíticas, o que demonstra que estas razões foram constantes no período. As águas deste poço apresentaram as razões de atividades (média = $2,8 \pm 0,1$) de menor magnitude dentre as investigadas neste trabalho.

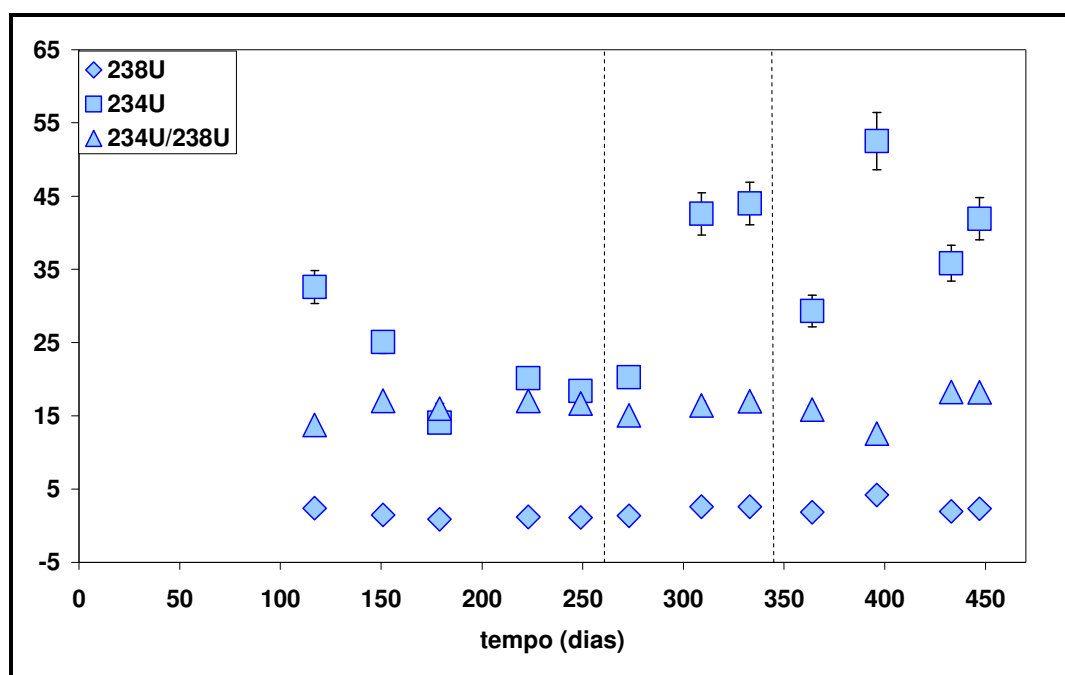


Figura 5.15 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do dia de amostragem em SY.

As águas do poço S são caracterizadas pelas menores concentrações de atividade de ambos os radioisótopos. As (^{238}U) variaram de $(0,26 \pm 0,02)$ a $(1,07 \pm 0,08)$ mBq/L (média = $(0,6 \pm 0,3)$ mBq/L), com uma tendência dos menores valores serem registrados no período de maior estiagem. As (^{234}U)

se situaram no intervalo entre $(1,8 \pm 0,1)$ e $(7,0 \pm 0,5)$ mBq/L (média = (4 ± 2) mBq/L, apresentando um comportamento bem irregular ao longo do tempo, resultando em $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ também irregulares e com variação bem significativa, as quais se situaram entre $(2,79 \pm 0,07)$ e $(8,1 \pm 0,3)$, com média = 6 ± 2 . Entretanto, a última coleta realizada nesse poço (S12) apresentou resultados anormalmente altos para as concentrações de atividade de ambos os isótopos ($^{238}\text{U} = (19 \pm 2)$ mBq/L; $^{234}\text{U} = (75 \pm 6)$ mBq/L), os quais não foram considerados nestes cálculos. Como os resultados foram também confirmados na análise da duplicata, acredita-se que ocorreu algum tipo de contaminação na coleta, filtração ou na evaporação da amostra, já que a partir desta etapa as duas alíquotas foram completamente separadas para o processamento radioquímico.

As águas do poço SY, por outro lado, são as que apresentam as maiores (^{234}U) , as quais variaram significativamente no período de amostragem, situando-se entre (14 ± 1) e (53 ± 4) mBq/L, cuja média foi de (31 ± 12) mBq/L, com os maiores valores registrados no período de seca. As (^{238}U) também variaram no período, apresentando o mesmo tipo de comportamento observado para o ^{234}U , com valores entre $(0,8 \pm 0,1)$ e $(4,2 \pm 0,3)$ mBq/L e média $(2,0 \pm 0,9)$ mBq/L. Desta forma, as razões $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ apresentaram uma variação relativamente pequena, com média de 16 ± 2 (intervalo de $12,6 \pm 0,3$ a $18,3 \pm 0,4$), que mostra que as águas deste poço são as que exibem o mais forte desequilíbrio radioativo entre os isótopos de urânio. Razões de atividade acima de 12, como as deste poço, não são freqüentemente verificadas em águas subterrâneas (OSMOND, COWART, 1992).

As figuras 5.16, 5.17 e 5.18 mostram a variação das (^{238}U) e (^{234}U) e da razão de atividade ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), em função do pH, para as águas dos poços I, S e SY, respectivamente. No poço I, nota-se que não há variação significativa nas concentrações de atividade dos dois isótopos, bem como da razão das atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). Em S observa-se certa dispersão, mas há um aumento da atividade do ^{234}U para valores de pH básicos, com conseqüente aumento da razão ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), uma vez que as concentrações de atividade do ^{238}U são relativamente constantes. No caso das águas de SY, quando básicas, há um crescimento gradual das concentrações de atividade do ^{234}U em função do aumento de pH, mas as ácidas possuem ^{234}U tão altos quanto os das mais básicas (pH ~ 8,5) analisadas, não se observando variações significativas das concentrações de atividade do ^{238}U e também da razão ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$).

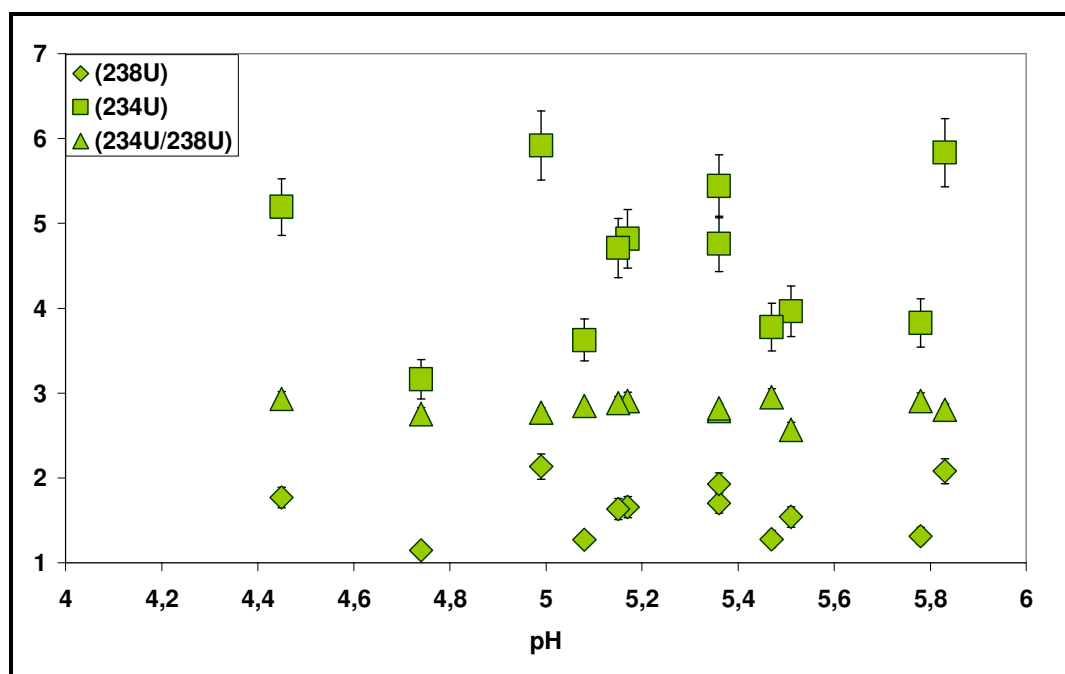


Figura 5.16 – Concentrações de atividade do ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do pH das águas do poço I.

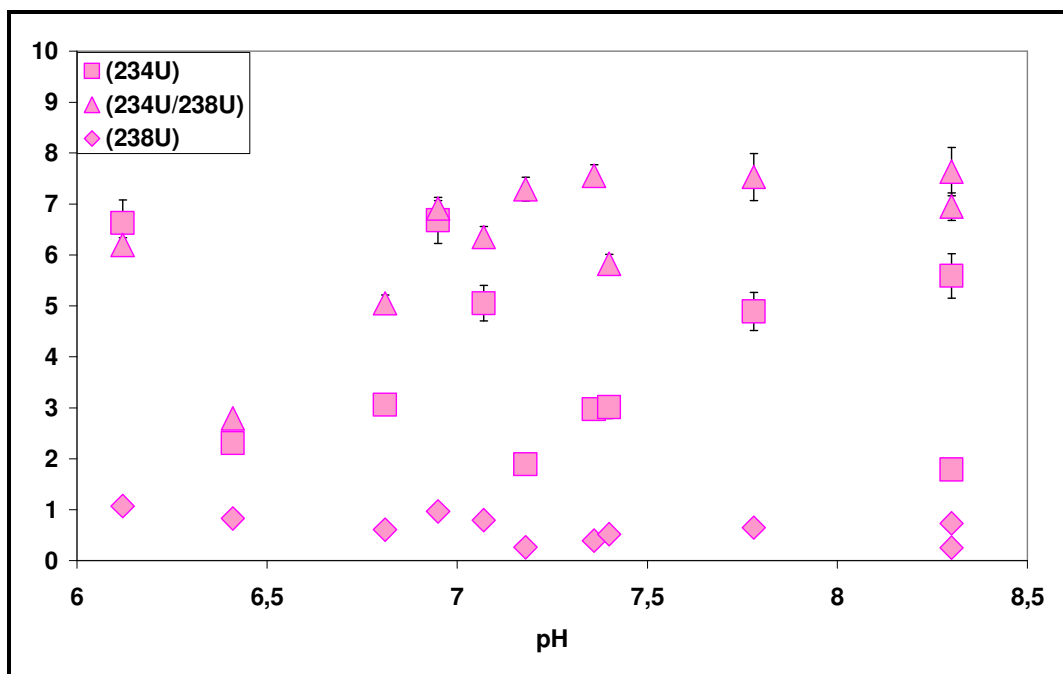
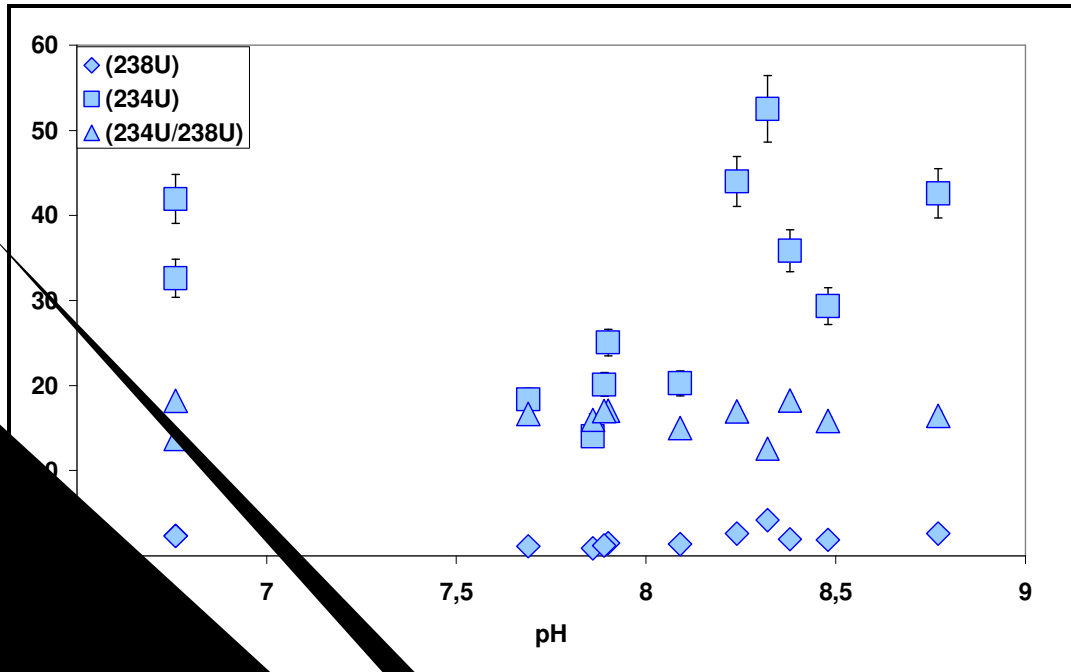
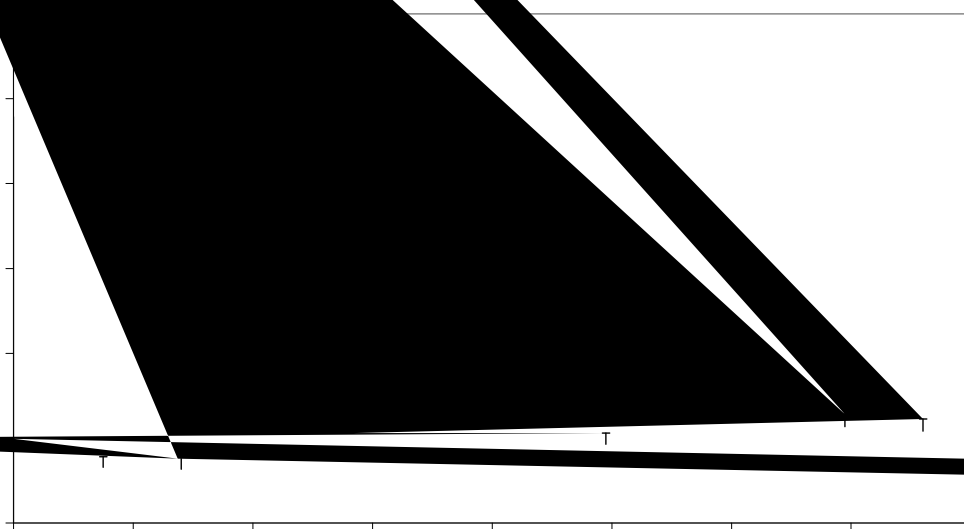


Figura 5.17 – Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do pH das águas do poço S.

Nota-se que as águas do poço I possuem um aumento das atividades de ^{234}U e ^{238}U com o aumento do Eh (fig. 5.19), sendo que a razão ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mantém-se constante. Por outro lado, em S e SY não são observadas correlações significativas, tanto das concentrações de atividades, como das razões ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), como se pode observar nas figuras 5.20 e 5.21.



Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em função do pH das águas do poço SY.



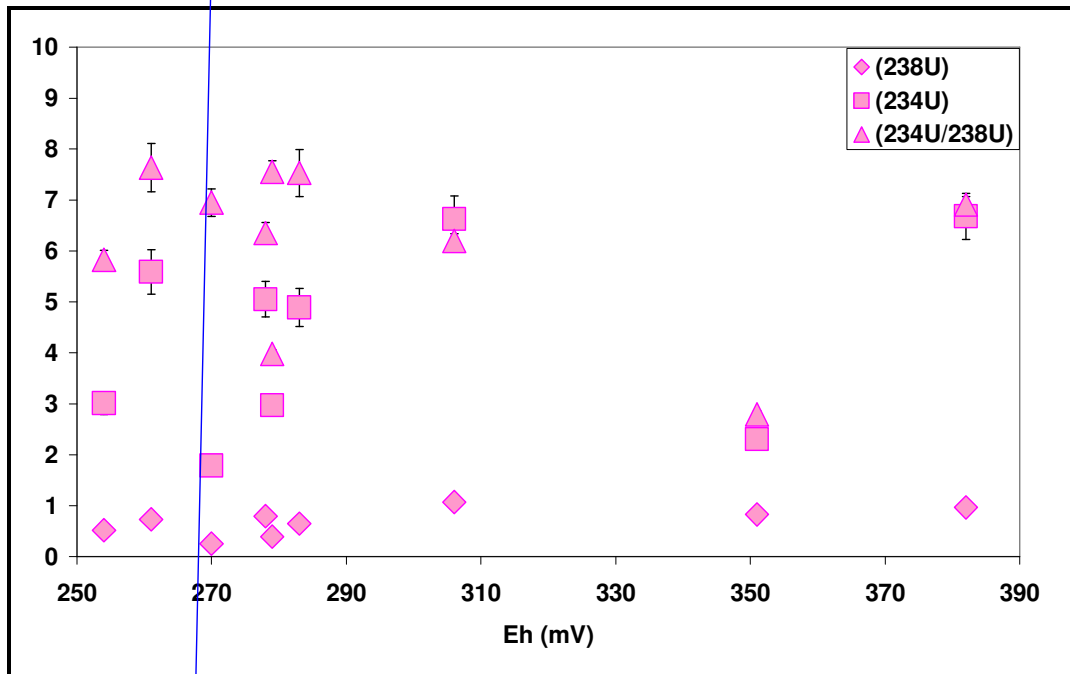
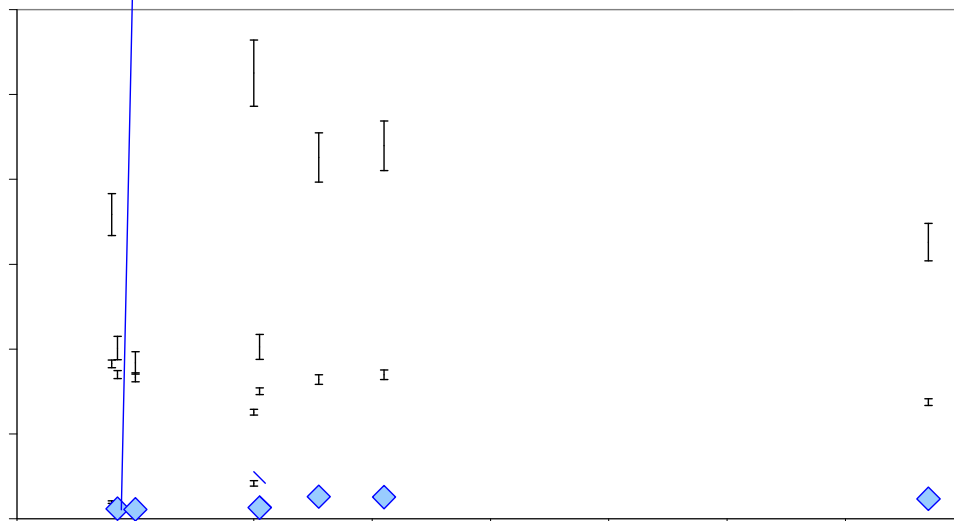


Figura 5.20 - Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do Eh das águas do poço S.



fatores, que atuam conjuntamente, incluindo as rochas por onde percolam as águas (litologia, concentração de urânio: total e lixiviável), grau de confinamento do aquífero, clima e composição da água. Além desses, o estado de oxidação da água, que depende conjuntamente do pH e do Eh, teve um papel muito importante no comportamento do urânio, já que as águas dos poços S e SY são oxidantes, enquanto as de I estão na transição entre o ambiente oxidante e redutor (fig. 5.11). O urânio é pouco solúvel em ambientes redutores, tendendo a apresentar concentrações relativamente baixas, enquanto em condições oxidantes, este elemento passa para o estado hexavalente, principalmente o ^{234}U que é mais vulnerável à oxidação, formando o íon $(\text{UO}_2)^{2+}$ que apresenta maior solubilidade. Nestas condições o urânio fica também mais susceptível à lixiviação da rocha hospedeira do aquífero, aumentando assim sua concentração na água (Osmond & Cowart, 1992).

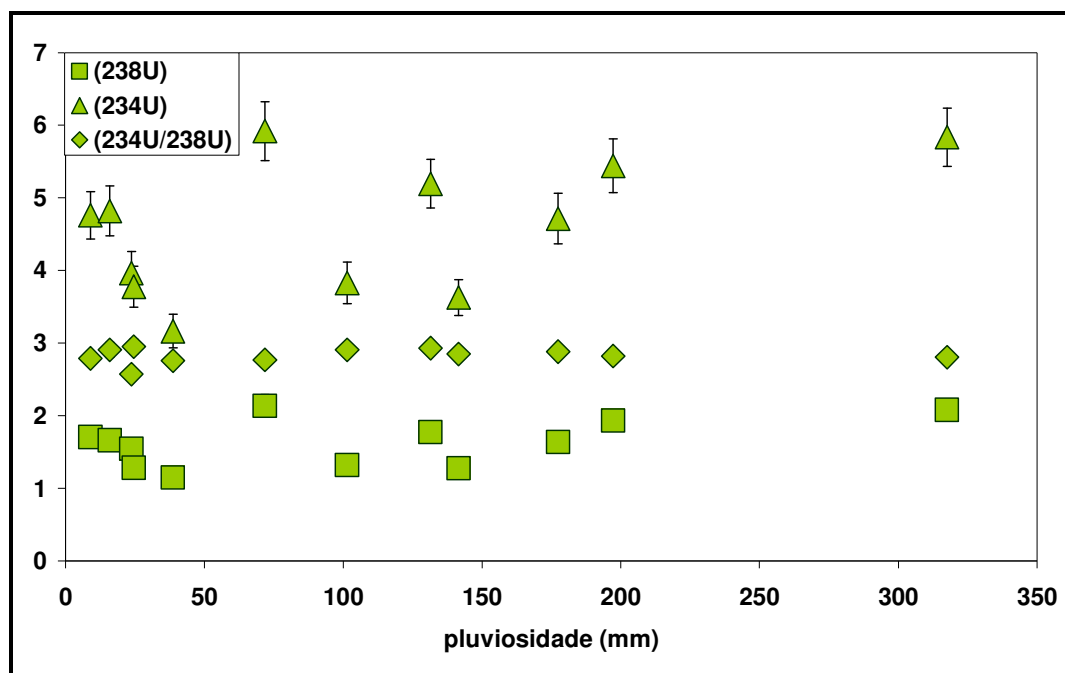


Figura 5.22 – Concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) e ^{234}U (mBq/L), e razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função da pluviosidade mensal das águas do poço I.

Os dados obtidos nos poços I e SY, cujas águas são predominantemente provenientes do granito fraturado, podem ser explicados pelos seus diferentes estados de oxidação, já que as concentrações de atividade do ^{238}U nas águas de I (ambiente de transição) são menores do que as de SY (oxidantes). Nota-se também, que as águas do poço I são as que possuem a menor razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), uma vez que o estado de oxidação não favorece a solubilização do ^{234}U e nem forte lixiviação de urânio da rocha hospedeira, sendo o desequilíbrio observado causado pelo processo de recuo alfa. Além disso, as águas deste poço mostraram um aumento nas concentrações de atividade de ^{238}U e principalmente de ^{234}U na época de maior pluviosidade (figura 5.22), sugerindo que a água meteórica contribuiu como fonte de alimentação do aquífero.

Mesmo nesse ambiente pouco favorável para a dissolução de urânio nas águas do poço I, observa-se que as concentrações de urânio são ainda significativas, variando de $(0,19 \pm 0,01)$ a $(0,35 \pm 0,02)$ ng/g (tab. 5.1). Entretanto, deve ser destacado que este poço perfura o Granito Salto da Suíte Intrusiva de Itu, que de acordo com Pascholati (1990) possui concentrações de urânio, cuja média é de $7,5 \mu\text{g/g}$ (tab. 3.1).

Os granitos da Suíte Intrusiva de Itu não afloram no local onde foram perfurados os poços S e SY, sendo cobertos pelas rochas sedimentares do Supergrupo Tubarão da Bacia do Paraná. O comportamento de urânio em SY, que é internamente revestido até atingir uma profundidade considerável dentro do corpo granítico, é compatível com o estado oxidante das suas águas. Devido a estas condições, a lixiviação de urânio foi maior (variando de $(0,14 \pm$

0,01) a $(0,42 \pm 0,03)$ ng/g), com forte aumento das (^{234}U), que provocaram desequilíbrios radioativos muito maiores do que os do poço I (tab. 5.1).

Embora as águas de S e SY sejam oxidantes e possuam parâmetros físico-químicos similares, as (^{234}U) e (^{238}U) são nitidamente distintas, como também as razões de atividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Estas diferenças são causadas pela contribuição de água subterrânea do aquífero sedimentar, provavelmente muito empobrecido em urânio, já que as águas de S possuem concentrações que variaram entre $(0,032 \pm 0,002)$ e $(0,16 \pm 0,01)$ ng/g (tab. 5.1), as quais são muito mais baixas que as de SY, situado a apenas 400 m de distância. Além das menores (^{234}U) e (^{238}U), observa-se um desequilíbrio bem menor do que o verificado em SY, muito embora seja ainda bastante elevado.

5.4. Modelos de mistura

Com o objetivo de verificar se o comportamento de urânio observado em cada um dos poços investigados poderia ser devido a processos de mistura de águas de aquíferos distintos, que são bastante comuns em águas subterrâneas, foram efetuados diagramas das razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do inverso da concentração de atividade do ^{238}U (fig. 5.23, 5.24 e 5.25). Nos processos de mistura de águas de duas fontes com concentrações e composições isotópicas distintas, os pontos devem se alinhar em uma reta, conforme mostrado na dedução da equação no apêndice 1, deste trabalho.

Para as águas do poço I, os dados dispõem-se paralelamente ao eixo das abscissas, pois como mencionado anteriormente, as razões ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mantiveram-se constantes no período de amostragem. A reta ajustada mostra

que o coeficiente angular pode ser igual a zero, considerando-se erro obtido na regressão linear (fig. 5.23). Este resultado reforça a participação de águas meteóricas nesse poço, conforme indicado pelo comportamento das concentrações de atividades do ^{234}U e ^{238}U nos períodos de maior pluviosidade. Como as águas de chuva apresentam concentrações de urânio muito baixas, ocorre apenas uma diminuição das concentrações de atividade de ^{238}U , embora a razão de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) praticamente não sofra alteração (Osmond & Cowart, 1992). Entretanto, como as variações observadas são pequenas, tanto nas concentrações de urânio, como nos parâmetros físico-químicos medidos durante o período de amostragem, a participação de água de chuva foi provavelmente pouco significativa.

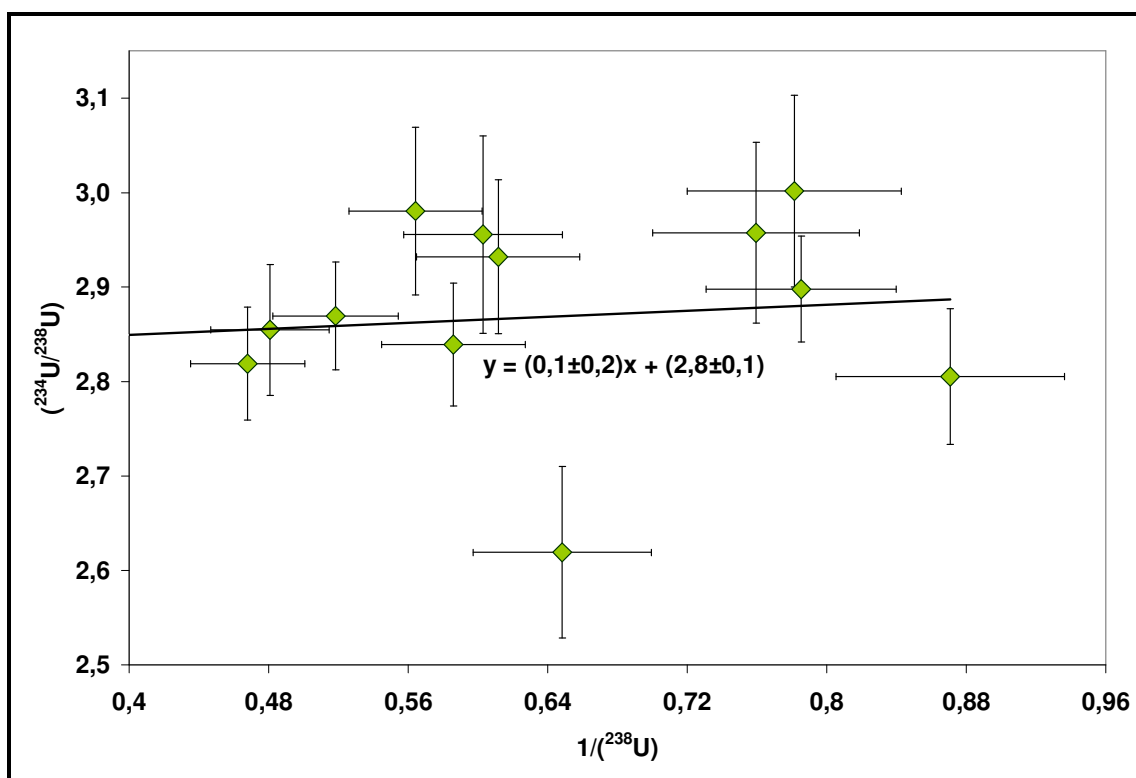
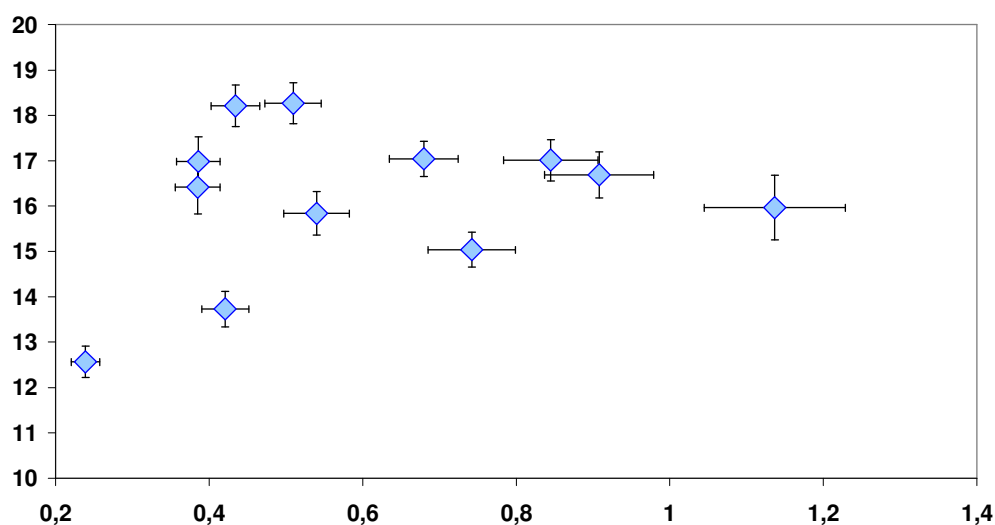


Figura 5.23 – Razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do inverso das concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) para as águas do poço I.

A dinâmica das águas do poço SY deve ser bem mais complexa do que apenas misturas de duas componentes distintas, já que os pontos não se alinham em uma reta (fig. 5.24). Entretanto, não pode ser descartada a possibilidade de participação de água de chuva nesse aquífero, pois uma parte significativa dos dados apresenta razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) praticamente constantes (considerando-se os erros analíticos das determinações), para concentrações de atividades de ^{238}U distintos. O comportamento dos demais resultados sugere diferentes graus de lixiviação de urânio da rocha hospedeira, entretanto, um estudo mais detalhado é ainda necessário para uma interpretação mais aprofundada.



1/(²³⁸ã72276984 444(,)021 0 1.0006-10 0 25.6 292.32 Tm (())T /R13 5.76984 Tf

sedimentar). O diagrama da figura 5.25, no qual se observa uma dispersão bem mais acentuada dos pontos, reforça esta interpretação e neste caso também, a contribuição de água de chuva não pode ser completamente rejeitada.

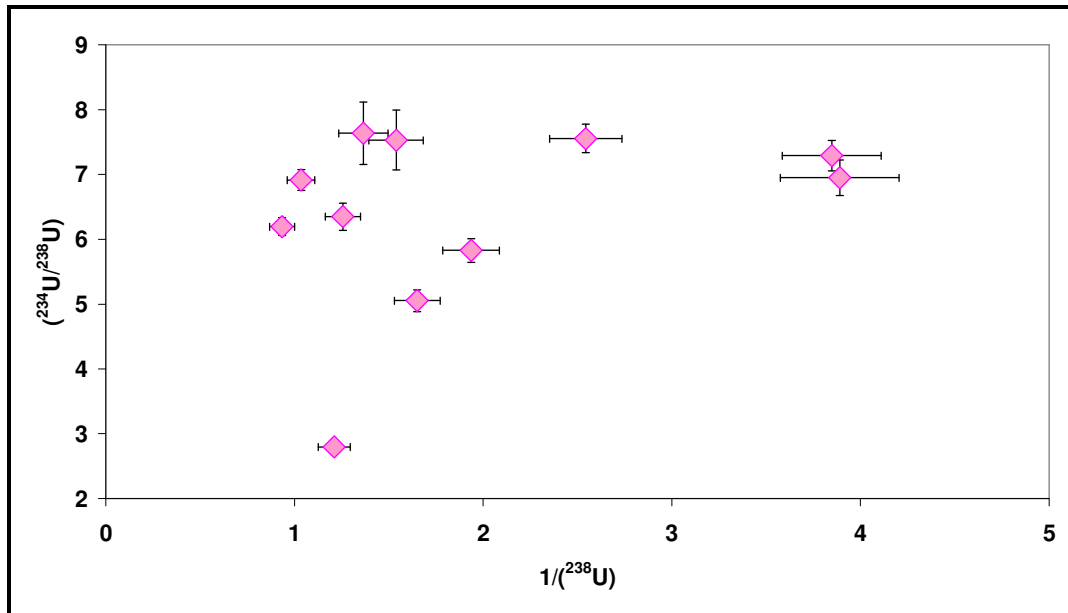


Figura 5.25 - Razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) em função do inverso das concentrações de atividade de ^{238}U (mBq/L) para as águas do poço S.

Capítulo 6

Considerações Finais

A metodologia utilizada para a quantificação dos radioisótopos de U nas águas subterrâneas apresentou resultados satisfatórios. A amostragem ocorreu na Suíte Intrusiva de Itu, em dois poços na cidade de Salto e um em Itu. A coleta foi iniciada em setembro de 2004 e concluída em dezembro de 2005, com a realização de doze amostragens em cada poço, em intervalos de cerca de 30 dias, e nas quais foram feitas medidas de parâmetros físico-químicos *in situ*, como pH, Eh e temperatura.

Os principais resultados obtidos nesta pesquisa estão sintetizados a seguir:

- a. Utilizou-se a técnica da espectrometria alfa para a determinação das concentrações de atividades dos radioisótopos ^{234}U e ^{238}U . O procedimento químico foi eficiente, de modo que foram obtidas fontes suficientemente finas, garantindo a obtenção de resultados confiáveis e seguros, com espectros de boa resolução.
- b. Foram analisadas 59 amostras, sendo 12 de cada um dos poços e mais 23 duplicatas. O método mostrou-se satisfatório para a extração química de urânio, com rendimento médio $(56 \pm 20)\%$, cuja variação situou-se entre $(31 \pm 1)\%$ e $(96 \pm 4)\%$.
- c. Os valores obtidos nas análises de duplicatas mostram concordância muito boa para as concentrações de atividade do (^{234}U) e (^{238}U) , como também para as razões de atividades $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$. Das 23 amostras analisadas em duplicata, 20 mostraram igualdade estatística, considerando-se incertezas de 1σ , o que demonstra a ótima reprodutibilidade da técnica, conforme as

condições experimentais adotadas, mesmo para concentrações de urânio relativamente baixas, como as de algumas amostras investigadas neste trabalho.

d. Embora não tenha sido feito um trabalho específico para a determinação da exatidão do método, a análise rotineira de amostras de água do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) do IRD – CNEN no Laboratório de Geofísica Nuclear do IAG, tem mostrado que os valores obtidos para a concentração de atividade total de urânio (^{238}U , ^{235}U e ^{234}U) são concordantes com os valores de referência, indicando que a exatidão do método é da ordem de 4%, com uma variação entre 1 e 10%.

e. As águas do poço de Itu têm pH ácido, enquanto as de Salto têm pH predominantemente básico. O Eh concentrou-se entre 200 e 450 mV e as temperaturas oscilaram entre 22°C e 27°C, tendo apenas uma coleta com 29°C. As águas de S e SY são oxidantes, enquanto as de I estão na transição entre ambientes redutor e oxidante.

f. As determinações dos sólidos totais dissolvidos (STD) não mostraram uma variação muito grande durante o período de amostragem. Nas águas do poço SY, a quantidade de STD variou de cerca de 200 mg/L a 290 mg/L, com média de (240 ± 37) mg/L. As águas do poço S apresentaram variações relativamente maiores, obtendo-se valores de STD entre 125 mg/L e 230 mg/L, sendo sua média igual a (157 ± 44) mg/L. Em I valores situaram-se no intervalo de 170 mg/L a 330 mg/L, com média de (224 ± 72) mg/L. As quantidades de STD determinadas indicam que todas as águas subterrâneas analisadas são potáveis, no que se refere a este parâmetro, pois os valores são inferiores a

1.000 mg/L, que corresponde ao limite máximo estabelecido pelas normas da OMS (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

g. Verificou-se considerável semelhança nos parâmetros físico-químicos entre as águas dos poços de S e SY. Essa semelhança é maior na época de inverno, quando provavelmente ocorre uma contribuição bem menor das águas que percolam as unidades de rochas sedimentares, que recobrem o granito, as quais devem ser significativamente abastecidas por águas de chuva.

h. O poço I é o que apresentou a menor variação nas concentrações de atividade dos isótopos de urânio durante o período de amostragem. As atividades de (^{238}U) variaram de $(1,06 \pm 0,03)$ a $(2,1 \pm 0,2)$ mBq/L (média = $(1,6 \pm 0,3)$ mBq/L), já as de (^{234}U) se situaram entre $(3,1 \pm 0,2)$ e $(6,0 \pm 0,4)$ mBq/L (média = $(4,6 \pm 0,9)$ mBq/L). As menores concentrações de atividades de ambos os radioisótopos foram registradas nos meses de estiagem e as maiores na época de chuva. As razões de atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) variaram de $2,6 \pm 0,3$ a $3,0 \pm 0,2$, cujos valores são iguais considerando-se as incertezas analíticas, o que demonstra que estas razões foram constantes no período. As águas deste poço apresentaram razões de atividades (média = $2,8 \pm 0,1$), que são as de menor magnitude dentre as investigadas neste trabalho.

i. As águas do poço S são caracterizadas pelas menores concentrações de atividade de ambos os radioisótopos. As concentrações de atividade do (^{238}U) variaram de $(0,26 \pm 0,02)$ a $(1,07 \pm 0,08)$ mBq/L (média = $(0,6 \pm 0,3)$ mBq/L), com uma tendência dos menores valores serem registrados nos período de maior estiagem. As de (^{234}U) se situaram no intervalo entre $(1,8 \pm 0,1)$ e $(7,0 \pm 0,5)$ mBq/L (média = (4 ± 2) mBq/L, apresentando um comportamento bem irregular ao longo do tempo, resultando em razões ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) também

irregulares e com variação bem significativa, situando-se entre $(2,79 \pm 0,07)$ e $(8,1 \pm 0,3)$, com média = 6 ± 2 .

j. As águas do poço SY são as que apresentam as maiores concentrações de atividade de (^{234}U) , as quais variaram significativamente no período de amostragem, situando-se entre (14 ± 1) e (53 ± 4) mBq/L, cuja média foi de (31 ± 12) mBq/L, com os maiores valores registrados no período de seca. As atividades de (^{238}U) também variaram no período, apresentando o mesmo tipo de comportamento observado para o (^{234}U) , com valores entre $(0,8 \pm 0,1)$ e $(4,2 \pm 0,3)$ mBq/L e média $(2,0 \pm 0,9)$ mBq/L. Desta forma, as razões $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ apresentaram uma variação relativamente pequena, com média de 16 ± 2 (intervalo de $12,6 \pm 0,3$ a $18,3 \pm 0,4$). Desequilíbrios radioativos tão altos não são têm sido frequentemente observados em águas subterrâneas.

k. As águas do poço I apresentam concentrações de urânio variando de $(0,19 \pm 0,01)$ a $(0,35 \pm 0,02)$ ng/g. As do poço SY variaram entre $(0,14 \pm 0,01)$ a $(0,42 \pm 0,03)$ ng/g). Em S, as concentrações que variaram entre $(0,032 \pm 0,002)$ e $(0,16 \pm 0,01)$ ng/g. As concentrações de urânio estão muito abaixo do limite máximo permitido para águas potáveis ($20 \mu\text{g/L}$) (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

l. Os diagramas das razões $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$, em função do inverso de (^{238}U) , mostram que os pontos alinham-se em uma reta paralela à abscissa, indicando contribuição de água de chuva no poço I. As águas dos poços S e SY mostram que os processos de alimentação são mais complexos do que uma simples mistura de duas fontes distintas. Apesar de próximos, os poços S e SY apresentam comportamento bem diferente, sendo que no primeiro deve haver influência de pelo menos 3 componentes de mistura (água meteórica, água do

aqüífero sedimentar pobre em urânio e água do granito fraturado), enquanto em SY, além da água de chuva, parece haver uma contribuição devida (o) a diferentes graus de lixiviação de U do granito, com solubilização preferencial de ^{234}U , causada pelo estado oxidante destas águas.

Apêndice 1

Assumindo a mistura de dois componentes, A e B, em diferentes proporções, especificada por um parâmetro f , temos:

$$f = \frac{A}{A+B} \quad (1)$$

A concentração de um elemento X na mistura é:

$$X_M = X_A f + X_B (1-f) = X_A f + X_B - X_B f = f(X_A - X_B) + X_B \quad (2)$$

onde X_A e X_B são as concentrações do elemento X nas componentes A e B, respectivamente, expressados em unidades de massa, desde que X_A e X_B sejam constantes formadas por A e B em diferentes proporções.

Considerando as concentrações de dois elementos X e Y, em mistura de componentes A e B, a equação relacionando as concentrações de X e Y nas misturas é similar à equação (2):

$$X_M = X_A f + X_B (1 - f)$$

$$Y_M = Y_A f + Y_B (1 - f)$$

$$X_M - X_B = f (X_A - X_B) \Rightarrow f = \frac{X_M - X_B}{X_A - X_B}$$

$$e: f = \frac{Y_M - Y_B}{Y_A - Y_B}$$

$$\frac{X_M - X_B}{X_A - X_B} = \frac{Y_M - Y_B}{Y_A - Y_B} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{X_M - X_B}{Y_M - Y_B} = \frac{X_A - X_B}{Y_A - Y_B} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow X_M Y_A - X_M Y_B - X_B Y_A + Y_B X_B = Y_M X_A - Y_M X_B - Y_B X_A + Y_B X_B \Rightarrow$$

$$\Rightarrow X_M (Y_A - Y_B) - Y_M (X_A - X_B) = -Y_B X_A + X_B Y_A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Y_M (X_A - X_B) = X_M (Y_A - Y_B) + Y_B X_A - X_B Y_A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Y_M = \frac{X_M (Y_A - Y_B)}{X_A - X_B} + \frac{Y_B X_A - X_B Y_A}{X_A - X_B} \quad (3)$$

Vamos agora considerar misturas de dois componentes A e B, tendo não só diferentes concentrações de urânio, mas também diferentes razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. O número total de átomos de ^{238}U em uma mistura é:

$$^{238}\text{U}_M = \frac{U_A Ab_A^{238} N f}{W_A} + \frac{U_B Ab_B^{238} N (1 - f)}{W_B} \quad (4)$$

onde U_A e U_B são as concentrações de U, Ab_A^{238} e Ab_B^{238} são as abundâncias isotópicas de ^{238}U , e W_A e W_B são as massas atômicas de U em componentes A e B, respectivamente. N é o número de Avogadro e f é o parâmetro de mistura, definido pela equação (1). Podemos escrever equação similar para o número total de átomos de ^{234}U :

$${}^{234}\text{U}_M = N \left[\frac{U_A \text{Ab}_A^{234} f}{W_A} + \frac{U_B \text{Ab}_B^{234} (1-f)}{W_B} \right]$$

$$\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right) = \frac{U_A \text{Ab}_A^{238} f W_B + U_B \text{Ab}_A^{238} (1-f) W_A}{U_A \text{Ab}_A^{234} f W_B + U_B \text{Ab}_A^{234} (1-f) W_A} \quad (5)$$

Introduzindo as aproximações das massas atômicas e a abundância do ${}^{238}\text{U}$ em componentes A e B:

$$W_A = W_B \quad e \quad \text{Ab}_A^{238} = \text{Ab}^{238}$$

$$\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_M = \frac{U_A \text{Ab}_A^{234} f + U_B \text{Ab}_B^{234} (1-f)}{\text{Ab}^{238} [U_A f + U_B (1-f)]}$$

$$\frac{\text{Ab}_A^{234}}{\text{Ab}^{238}} = \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_A$$

$$\frac{\text{Ab}_B^{234}}{\text{Ab}^{238}} = \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_B$$

Usando $X_M = X_A f + X_B (1-f)$, temos:

$$\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_M = \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_A \left(\frac{U_A f}{U_M} \right) + \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_B \left(\frac{U_B (1-f)}{U_M} \right) \quad (6)$$

onde U_M é o número total de U na mistura.

$$\left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_M = \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_A \left(\frac{U_A f}{U_M} \right) + \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_B \frac{U_B}{U_M} - \frac{U_B f}{U_M} \left(\frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \right)_B$$

como:

$$X_A = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_A \left(\frac{U_A}{U_M} \right) \quad e \quad X_B = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_B \left(\frac{U_B}{U_M} \right)$$

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_M = \frac{U_A U_B \left[\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_B - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_A \right]}{U_M (U_A - U_B)} + \frac{U_A \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_A - U_B \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_B}{U_A - U_B} \quad (7)$$

Portanto:

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_M = \frac{a}{U_M} + b \quad (8)$$

Referências bibliográficas

ABDUL-HADI A.; ALHASSANIEH O.; GHAFAR M. 2001. Disequilibrium of uranium isotopes in some Syrian groundwater. **Applied Radiation and Isotopes**. V. 55. nº 1. pp. 109-113.

ALMEIDA R.M.R., LAURIA D.C. FERREIRA A.C., SRACEK O. 2004. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos. Rio de Janeiro State, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**. V. 73 pp. 323-334.

ANDERSON, R. F. & FLEER, A. P. 1982. Determination of natural actinides and plutonium in marine particulate material. **Analytical Chemistry**. V. 54 pp. 1142-1147.

BENES, P. 1990. Speciation procedures. In: **The environmental behavior of radium**. IAEA technical report. V. 310 pp. 273-300.

BONOTTO, D.M., ANDREWS, J.N., DARBYSHIRE, D.P.F. 2001. A laboratory study of the transfer of ^{234}U and ^{238}U during water-rock interactions in the Cammenellis granite (Cornwall, England) and implications for the interpretation of field data. **Applied Radiation and Isotopes**. V. 54 pp. 977-994.

CETESB. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. 1987. São Paulo.

DABOUS, A. A., OSMOND, J.K. 2001. Uranium isotopic study of artesian and pluvial contributions to the Nubian Aquifer, Western Desert, Egypt. *Journal of Hydrology*. V. 243 pp. 242-253.

DICKIN, A.P. **Radiogenic Isotope Geology**. 2^a Ed. New York: Cambridge University Press. 1995. 490p.

DICKSON, B. L. Radium in Groundwater. In: **The environmental behaviour of Radium**. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 1990. Vienna. 310. V.1. 599p.

EATON, A. D., CLESCERI, L. 5. & GREENBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association. 1995. Washington DC. 2540p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Final Draft for the Drinking Water Criteria Document on Radium**. US. Environmental Protection Agency. 2001. Washington. DC. TR-1441-93

FAURE, G. **Principles of Isotope Geology**. 2^a Ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 599p.

GALEMBECK, T.M.B. **O Complexo Múltiplo, Centrado e Plurisserial Itu – SP**. 1997. 374f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

GAYSCONE, M. Geochemistry of the actinides and their daughters. In: Ivanovich, M. e Harmon, R.S. **Uranium series disequilibrium; Applications to environmental problems**. 1992. 2^o Ed. Oxford. Clarendon Press. 571p.

GILL, J. B. & WILLIAMS, R. W. Th isotopes and U-series of subduction related volcanic rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. 1990. V. 54 pp. 1427-1442.

HAKAM O.K.; CHOUKRI A.; REYSS J.L.; LFERDE M. Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratios in samples from some natural water sources in Morocco. **Journal of Environmental Radioactivity**. 2001. V. 57. n^o 3. pp. 175-189

HALLSTADIUS, L. A method for the electrodeposition of actinides. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. 1984. V. 223 pp. 226-227.

INSTITUTO GEOGRÁFICO E CARTOGRÁFICO (São Paulo, SP). **Mapa Divisão Municipal do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2002. Escala 1: 1000000.

IVANOVICH, M.; HARMON, R.S. **Uranium series disequilibrium; Applications to environmental problems**. 1992. 2^o Ed. Oxford. Clarendon Press. 571p.

IVANOVICH, M. & MURRAY, A. Spectroscopic methods. In: Ivanovich, M & Harmon, R. S. **Uranium series disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences**. 1992. 2^o Ed. Oxford. Clarendon Press. 910p.

KETCHAM, R.A. 1996. An improved method for determination of heat production with gamma-ray scintillation spectrometry. **Chemical Geology**. V. 130 pp. 175-194.

KNOLL, G.F. **Radiation detection and measurements**. 1989. 1^a Ed. New York. John Wiley e Sons. 754p.

KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à Geoquímica**. 1972. São Paulo. Editora Polígono S.A. V. 2. 311p.

KRESSIN, I. K. 1977. Electrodeposition of plutonium and americium for high resolution alpha spectrometry. **Analytical Chemistry**. V. 49 pp. 842-842.

KURTIO, P.; AUVINEN, A.; SALONEN, L.; SAHA, H.; PEKKANEN, J.; MÄKELÄINEN, I.; VÄISÄNEN, S. B.; PENTILLÄ, I.M.; KOMULAINEN, H. 2002. Renal Effects of Uranium in Drinking Water. **Environmental Health Perspectives**. V. 110. pp. 337-342.

LANGMUIR, D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 42. pp. 547-569.

LEE M.H.1; CHOI G.S.; CHO Y.H.; LEE C.W.; SHIN H.S. 2001. Concentrations and activity ratios of uranium isotopes in the groundwater of the Okchun Belt in Korea. **Journal of Environmental Radioactivity**. V. 57. nº 2. pp. 105-116.

LUO S.; KU T.-L.1; ROBACK R.; MURRELL M.; MCLING T.L. 2000. In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho): decay-series disequilibrium studies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 64. nº 5. pp. 867-881.

MERTZIG, W. **Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para determinação de ^{233}U por espectrometria alfa**. 1978. 78f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo.

Ministério da Saúde, 2000. **Normas e padrão da potabilidade de água destinada ao consumo humano**. Portaria Nº 1469 de 29 de dezembro de 2000.

OSMOND, J.K.; COWART, J.B. Ground Water. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R.S. **Uranium series disequilibrium; Applications to environmental problems**. 2ª Ed. Oxford. Claredon Press. 1992. 910p.

PASCHOLATI, E. M. **Caracterização geofísica da suíte intrusiva de Itú**. 1990. 135f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

REYES, E., NICOLAI, S. H. A., MARQUES, L. S., BRENHA-RIBEIRO, F.. **Determinação da concentração de urânio e da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em águas: aplicação ao estudo das águas subterrâneas extraídas de corpos graníticos fraturados de Itú e Morungaba (SP)**. In: IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2003, Belém. Livro de Resumos Expandidos do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém : Sociedade Brasileira de Geoquímica, p. 437-439.

REYES, E. **Determinação dos radioisótopos ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas subterrâneas de poços perfurados nos granitóides de Morungaba em Valinhos (SP)**. 2004. 94f Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SAIKI, M. 1988. Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios by alpha spectrometry. **Série Publicação IPEN**. V.270 pp. 1-12.

SANTOS, R.N. **Implantação da metodologia de espectrometria alfa para a determinação de isótopos de U e Th em rochas ígneas: aplicação ao estudo do desequilíbrio radioativo na Ilha de Trindade**. 2001. 129f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SNOW, DANIEL D; SPALDING, ROY F. Uranium isotopes in the Platte River drainage basin of the North American high plains region. **Applied Geochemistry**. 1994. Vol. 9, no. 3, pp. 271-278.

VASCONCELLOS, M.B.A., ARMELIN, M.J.A., FIGUEIREDO, A.M.G., MAZZILLI, B.P., SAIKI, M. A comparative study of some nuclear methods for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio determination. 1987. **Journal of Radioanalytical Nucl. Chem., Articles**. 113: 357-370.

VOGEL, A. **Química Analítica e Qualitativa**. 1992. 5ª Ed. Editora Mestre Jou. São Paulo. 665p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)