



ANÁLISE DA RADIOATIVIDADE NATURAL EM ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS
UTILIZANDO ESPECTROMETRIA GAMA

Rafael Lima Rodrigues

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ademir Xavier da Silva

Rio de Janeiro
Setembro de 2024

ANÁLISE DA RADIOATIVIDADE NATURAL EM ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS
UTILIZANDO ESPECTROMETRIA GAMA

Rafael Lima Rodrigues

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Orientador: Ademir Xavier da Silva

Aprovada por: Prof. Ademir Xavier da Silva

Prof.^a Marcia Begalli

Dr. Rogério de Andrade Filgueiras

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2024

Rodrigues, Rafael Lima

Análise da Radioatividade Natural em Óleos Lubrificantes Automotivos Utilizando Espectrometria Gama / Rafael Lima Rodrigues – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

X, 47 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Ademir Xavier da Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 45-47.

1. Radioatividade Natural. 2. Óleo Lubrificante Automotivo. 3. Concentração de Atividade. 4. HPGe. 5. LabSOCS. I. Silva, Ademir Xavier da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

Agradecimentos

Aos meus pais Adalberto (in memoriam) e Roseli e aos meus avós (in memoriam) Benedito e Georgete, pelo amor, carinho, encorajamento e apoio incondicional em todos os momentos.

À minha esposa Samara, por me motivar sempre a ir além e acreditar em mim.

Ao Professor Ademir Xavier da Silva, por seu profissionalismo, competência e dedicação na orientação deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora Prof.^a Marcia Begalli e Dr. Rogério de Andrade Filgueiras, pela disponibilidade na avaliação deste trabalho.

Ao Professor Jardel Lemos Thalhoffer, pela suas valiosas opiniões e colaboração.

Ao corpo docente do Programa de Engenharia Nuclear da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela excelência de ensino.

Aos colegas Leandro da Silva, Carlos Pastrana e Lucas Faria, pelas horas de estudo, amizade e por todo o vínculo que construímos ao longo do trabalho no Laboratório de Análises Ambientais e Simulação Computacional (LAASC).

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DA RADIOATIVIDADE NATURAL EM ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA GAMA

Rafael Lima Rodrigues

Setembro/2024

Orientador: Ademir Xavier da Silva

Programa: Engenharia Nuclear

A radioatividade de trinta amostras de óleo lubrificante veicular foi estudada nesta pesquisa, todas coletadas em mercados locais do Brasil, para avaliar a radioatividade natural e os riscos de radiação associados. Para calcular a atividade específica, foi realizada espectrometria de raios gama por meio de um detector de germânio hiperpuro (HPGe; Canberra, 30% de eficiência relativa). A concentração de atividade do ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K variou de $(1,82 \pm 1,61)$ a $(4,18 \pm 1,69)$ Bq.kg^{-1} , $(2,13 \pm 0,42)$ a $(14,91 \pm 0,33)$ Bq.kg^{-1} , $(0,67 \pm 0,63)$ a $(0,96 \pm 0,57)$ Bq.kg^{-1} e $(5,15 \pm 4,65)$ a $(8,06 \pm 4,70)$ Bq.kg^{-1} , respectivamente e teve valores abaixo do mínimo detectável para o ^{235}U . Os valores médios dos índices Ra_{eq} (Bq.kg^{-1}), D_V (nGy.h^{-1}), $AEDE_{in}$ (mSv/ano), $AEDE_{out}$ (mSv/ano), $AEDE_{in+out}$ (mSv/ano), I_{yr} , H_{in} e H_{ex} foram 7,20, 3,33, 0,016347, 0,004087, 0,020434, 0,0484, 0,0378 e 0,0195, respectivamente. Da comparação dos resultados com a média mundial (limite anual tolerado mundialmente) e da verificação que os níveis de radiação e os valores dos índices de perigos da radiação estavam dentro dos limites permitidos globalmente, o estudo mostrou que os óleos utilizados em motores de automóveis são seguros, válidos para consumo e não representam perigo para a sociedade e o meio ambiente.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ANALYSIS OF NATURAL RADIOACTIVITY IN AUTOMOTIVE LUBRICANT OILS USING GAMMA SPECTROMETRY

Rafael Lima Rodrigues

September/2024

Advisor: Ademir Xavier da Silva

Department: Nuclear Engineering

The work presented here analyzed the radioactivity of thirty cars motor oil samples, all of them collected from local markets in Brazil, in order to evaluate the natural radioactivity and associated radiation hazards. To calculate the specific activity, gamma-ray spectrometry was performed using a high-purity germanium (HPGe; Canberra, 30% relative efficiency) detector. The activity concentration of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K ranged from (1.82 ± 1.61) to (4.18 ± 1.69) $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, (2.13 ± 0.42) to (14.91 ± 0.33) $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, (0.67 ± 0.63) to (0.96 ± 0.57) $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, and (5.15 ± 4.65) to (8.06 ± 4.70) $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively and had values below the minimum detectable for radionuclide ^{235}U . The mean values of the Ra_{eq} ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$), D_V ($\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$), $AEDE_{in}$ (mSv/y), $AEDE_{out}$ (mSv/y), $AEDE_{in+out}$ (mSv/y), I_{yr} , H_{in} and H_{ex} indices were 7.20, 3.33, 0.016347, 0.004087, 0.020434, 0.0484, 0.0378 and 0.0195, respectively. The comparison of the results with worldwide average found the levels of radiation and radiation hazards indices values were within the allowed global limits, the study showed that oils used in automobile engines are safe, valid for consumption and does not pose a danger to society and the environment.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
1 Introdução	1
1.1 Justificativa e Motivação	3
1.2 Objetivo	3
1.3 Organização do Trabalho	3
2 Fundamentos Teóricos	4
2.1 O Átomo	4
2.2 Radiação	4
2.2.1 Decaimento Radioativo	5
2.2.1.1 Séries Radioativas	5
2.2.1.2 Potássio 40 (^{40}K)	7
2.2.2 Radiações Alfa (α), Beta (β) e Gama (γ)	8
2.2.3 Interação dos Raios Gama (γ) com a Matéria	9
2.2.3.1 Efeito Fotoelétrico	9
2.2.3.2 Efeito Compton	10
2.2.3.3 Produção de Pares	11
2.2.4 Equilíbrio Radioativo Secular	12
2.2.4.1 Desequilíbrio	12
2.3 Grandezas Radiológicas e Unidades	13
2.3.1 Atividade	13
2.3.2 Atividade Específica	14
2.3.3 Cálculo Utilizado para a Determinação da Concentração de Atividade Específica e Atividade Mínima Detectável	15
2.4 Índices de Perigo	19

2.4.1	Atividade Equivalente de Rádio ($R_{a_{eq}}$).....	19
2.4.2	Equivalente de Dose Efetiva Anual (AEDE) externa ($AEDE_{out}$ – fora do recinto) e interna ($AEDE_{in}$ – dentro do recinto).....	19
2.4.3	Índice de Perigo Externo (H_{ex}).....	20
2.4.4	Índice de Perigo Interno (H_{in}).....	20
2.4.5	Índice Gama Representativo ($I_{\gamma r}$).....	21
2.4.6	Taxa de Dose Gama	21
3	Materiais e Métodos.....	22
3.1	O Detector HPGe.....	22
3.1.1	Características do Detector Semicondutor HPGe.....	24
3.1.2	Blindagem do Detector	26
3.1.3	Criostato e Dewar.....	27
3.2	Calibração em Energia do Sistema de Aquisição e Eficiência de Detecção	28
3.3	Validação do Sistema de Detecção e Curvas de Ajustes.....	31
3.4	Especificação das Amostras.....	33
3.5	Procedimentos de Coleta e Tratamento das Amostras.....	33
4	Resultados e Discussões	35
4.1	Análise Quanto ao Tipo de Óleo.....	36
4.2	Índices de Perigo.....	37
4.2.1	Índices de Perigo Externo e Interno.....	37
4.2.2	Dose Efetiva Anual.....	38
4.2.3	Índice Gama Representativo	39
4.3	Resultados Gerais.....	41
4.4	Comparação com Outros Trabalhos.....	41
5	Conclusões	43
	Referências Bibliográficas	45

Lista de Figuras

Figura 1: Isótopos do Hidrogênio.	4
Figura 2: As três séries de decaimento radioativo.....	6
Figura 3: Esquema de decaimento do ^{40}K	7
Figura 4: Poder de penetração das radiações Alfa, Beta e Gama.....	9
Figura 5: Efeito fotoelétrico.	10
Figura 6: Efeito ou Espalhamento Compton.....	11
Figura 7: Produção de pares.....	12
Figura 8: Espectrômetro utilizado nas análises.	23
Figura 9: Ilustração do sistema de detecção.	23
Figura 10: Cristal de Germânio.	25
Figura 11: Diagrama de blocos de um sistema de detecção para espectrometria gama com configuração vertical.....	26
Figura 12: Dewars e criostatos.	28
Figura 13: Espectro e curva de eficiência gerados com o uso de fonte padrão (produzida pelo LNMRI – IRD/CNEN).	29
Figura 14: Visualização gráfica do Geometry Composer.	30
Figura 15: Reta de ajuste em energia para espectrometria gama.....	32
Figura 16: Amostras de óleo lubrificante automotivo.....	33
Figura 17: Balança de precisão utilizada para medir a massa das amostras.	34
Figura 18: Diagrama de caixa – Atividade específica do ^{238}U	36
Figura 19: Diagrama de caixa – Atividade específica do ^{226}Ra	37
Figura 20: H_{ex} e H_{in} em função de D_{γ} ($\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$).....	38
Figura 21: $AEDE_{out}$ e $AEDE_{in}$ em função de D_{γ} ($\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$).....	39
Figura 22: Ra_{eq} e $I_{\gamma r}$ em função de D_{γ} ($\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$).....	40

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais energias gama para determinação de radionuclídeos naturais.	17
Tabela 2: Pontos experimentais utilizados para o ajuste linear em energia.	32
Tabela 3: Concentração de Atividade Específica.....	35
Tabela 4: Índices de Perigo da Radiação.....	41
Tabela 5: Kadhim <i>et al.</i> (2017) – Índices de Perigo da Radiação.....	42
Tabela 6: Karim <i>et al.</i> (2016) – Índices de Perigo da Radiação.....	42

1 Introdução

Toda a matéria presente no universo é formada por átomos. O conjunto de átomos que possuem o mesmo número de prótons em seus núcleos constitui um elemento (tal como o oxigênio, o hidrogênio e o carbono), que pode ser estável ou instável. Os elementos estáveis não emitem radiação, já os instáveis transformam-se em núclídeos de um outro elemento por meio da emissão de radiação. A este processo damos o nome de decaimento radioativo, onde um radionuclídeo instável “pai” (com excesso de energia) decai por meio da emissão de partículas alfa, beta ou de radiação gama em um núclídeo estável.

Os elementos instáveis estão presentes em nosso planeta desde a sua formação, sendo membros de três longas cadeias, ou séries radioativas, do Urânio-238 (^{238}U), Urânio-235 (^{235}U) e Tório-232 (^{232}Th) (KAPLAN, 1978). Nelas, os “elementos filhos” e suas emissões radioativas são de nosso conhecimento como, por exemplo, o Rádio-226 (^{226}Ra), o Rádio-228 (^{228}Ra) e o Radônio-222 (^{222}Rn). Há ainda elementos instáveis que não possuem uma série específica de decaimento como o ^{14}C ou o ^{40}K , por exemplo.

Neste contexto, pretende-se inquirir acerca de Materiais Radioativos de Ocorrência Natural, chamados NORM, acrônimo em inglês para “*Naturally Occurring Radioactive Materials*”, mais especificamente o NORM encontrado na indústria do petróleo. O NORM é simplesmente o termo utilizado na literatura para qualquer tipo de material radioativo (como os das séries de decaimento natural), que não sofreram nenhum tipo de interação humana. É encontrado em toda a crosta terrestre, tanto na parte externa quanto na interna, e sua concentração varia conforme a formação geológica do local em questão.

Há ainda a expressão TENORM, Materiais Radioativos de Ocorrência Natural Tecnicamente Concentrados (*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*, em inglês). Este material decorre do processamento ou manipulação do NORM, de modo que haja um considerável aumento da exposição à radiação ionizante. Entretanto, tal expressão é pouco frequente na literatura técnica e muitos autores não fazem diferenciação entre NORM e TENORM (CRUZ, 2002). Por conseguinte, este trabalho irá se exprimir por meio do termo técnico NORM para descrever quaisquer materiais radioativos de ocorrência natural, sendo tecnologicamente concentrados ou não, cabendo a diferenciação pelo contexto.

As práticas industriais que envolvem recursos naturais concentram frequentemente radionuclídeos a um nível que pode representar um risco para os seres humanos e para o meio ambiente. Os estudos de Hushari (2015) e Cruz (2002) indicam uma alta atividade em rejeitos ricos em NORM (como borras e incrustações) provenientes de cadeia produtiva do petróleo. Tais circunstâncias mostram que o material NORM concentrado corresponde a uma fonte de radiação ionizante com potencial para ocasionar risco a saúde humana dos trabalhadores expostos e/ou possibilidade de poluição do ar, do solo, das águas subterrâneas, superficiais e do mar devido à eliminação de resíduos das indústrias petrolíferas de forma inadequada.

Estes motivos impulsionam o crescente interesse de empresas, órgãos e instituições atuantes na Indústria do Óleo e Gás pela pesquisa e estudo do NORM presente na cadeia produtiva do petróleo e seus derivados. Como exemplo, destacam-se as instituições internacionais *International Commission on Radiological Protection – ICRP* (Comissão Internacional de Proteção Radiológica) e *National Council on Radiation Protection and Measurements – NRC* (Conselho Nacional de Proteção Radiológica e Medições) e, ainda, no Brasil temos a Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, o Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP, além da Petrobras (que figura entre as 10 maiores companhias petrolíferas do mundo em valor de mercado). Além dos riscos anteriormente destacados, este interesse se justifica também pelos perigos inerentes à radiação ionizante no tocante à exposição no controle das etapas de manuseio, transporte e armazenamento desse material, que podem resultar em uma contaminação ambiental e exposição potencial do público.

Mediante esse cenário, no presente trabalho pretende-se avaliar a presença de NORM em derivados de petróleo, mais especificamente em óleos lubrificantes utilizados em motores automotivos. Para este fim, foi utilizada a espectrometria gama, que consiste de um método analítico não-destrutivo que visa identificar e quantificar isótopos emissores de raios gama, sendo possível inferir quais são os elementos presentes em uma amostra e suas respectivas concentrações.

A aplicação das técnicas analíticas por espectrometria gama para determinação de radionuclídeos e todo o desenvolvimento deste trabalho foi realizado no Laboratório de Análise Ambiental e Simulação Computacional do Programa de Engenharia Nuclear do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – LAASC/PEN/COPPE/UFRJ.

1.1 Justificativa e Motivação

Este trabalho é motivado por um grande interesse no estudo da possível ocorrência de NORM em subprodutos de petróleo (óleo lubrificante veicular, no caso em questão) dado o interesse da indústria nesta avaliação e a escassez de material acadêmico sobre a análise deste produto em particular.

Outra justificativa é avaliar a necessidade de medidas de proteção radiológica caso nos deparemos com níveis elevados de atividade nas amostras de óleo, a fim de mitigar possíveis consequências.

1.2 Objetivo

O objetivo do presente estudo é determinar a concentração de atividade dos radionuclídeos ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K presentes em óleo lubrificante automotivo utilizando espectrometria gama de alta resolução em um detector de germânio hiperpuro (HPGe) e verificar se os valores dos Índices de Perigo da Radiação estão dentro dos limites internacionais permitidos.

1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

- Pretende-se com o Capítulo 2 fazer uma revisão dos fundamentos de físico-química e, posteriormente, adentraremos numa revisão de literatura mais profunda sobre radioatividade e as grandezas radiológicas de nosso interesse;
- O Capítulo 3 (Materiais e Métodos) tem enfoque no detalhamento do detector de germânio hiperpuro (HPGe). Discute-se sobre o sistema de aquisição de espectrometria de raios gama, bem como sua calibração e validação. Também é abordada a preparação das amostras de óleo lubrificante;
- Os resultados e discussões são mostrados no Capítulo 4. São apresentadas as concentrações de atividade específica dos radionuclídeos abordados e os Índices de Perigo da Radiação. Também é feito um comparativo com outros trabalhos da área;
- No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 O Átomo

Conforme apresentado na introdução, os átomos são os constituintes da matéria, sendo matéria tudo aquilo que possui massa e ocupa lugar no espaço. Apresentam um núcleo composto por prótons (partículas com carga elétrica positiva) e nêutrons (partículas sem carga), o qual é orbitado por uma nuvem de elétrons (partículas carregadas negativamente). Os elementos químicos são, portanto, determinados pelo número de prótons no núcleo dos seus átomos, por exemplo, o Hidrogênio possui 1 próton em seu núcleo, o Oxigênio possui 8 prótons e o Urânio apresenta 92 prótons.

Entre os átomos que compõem um elemento químico ocorrem os isótopos, os quais possuem o mesmo número de prótons e diferente número de nêutrons. Pode-se citar, por exemplo, o Urânio-235 e o Urânio-238 que apresentam 92 prótons, mas diferem em nêutrons. Os isótopos são bastante discutidos quando tratamos de radiação e também na área nuclear pois, alguns deles são importantes elementos radioativos da natureza, sendo utilizados para diversos fins na indústria. A Figura 1 mostra como exemplo o Hidrogênio e os seus três isótopos.

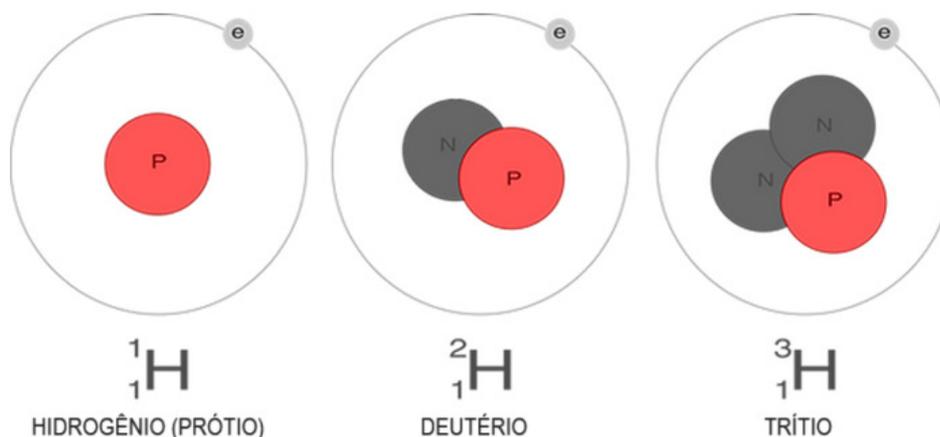


Figura 1: Isótopos do Hidrogênio.

Fonte: <https://www.renifbrasil.org/o-que-são-isótopos>

2.2 Radiação

A história da radiação remete às descobertas do físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, sobre os raios X, hoje amplamente utilizados na medicina para identificar

e analisar doenças. Raios X também são usados industrialmente, para observar a estrutura interna de objetos, procurando ver se há falhas em sua estrutura. Os estudos de Röntgen possibilitaram (pouco tempo depois, em 1896) a pesquisa do cientista francês Henri Becquerel, que descobriu o efeito da radioatividade ao perceber a ação de minerais de Urânio em alguns filmes fotográficos. Aprofundando os estudos de Becquerel, em 1898, o casal Pierre Curie e Marie Curie descobriram outros elementos químicos também capazes de emitir radiação (Rádio e Polônio).

Genericamente, pode-se entender radiação como sendo a energia liberada por uma fonte, mais especificamente, é a propagação de energia, na forma de ondas eletromagnéticas ou de partículas. Já radioatividade, é a capacidade de um núcleo atômico emitir radiação (energia) de forma espontânea.

A radiação se divide em ionizante (abordada neste trabalho) e não ionizante. A radiação ionizante é aquela que possui energia suficiente para liberar elétrons de um átomo deixando-o carregado e, portanto, pode causar efeitos deletérios em seres vivos e materiais. Por sua vez, considerada de baixa energia e baixa frequência, a radiação não ionizante não tem energia suficiente para arrancar elétrons (como exemplo temos as ondas de rádio, a luz visível, a radiação infravermelha, as micro-ondas, etc.).

2.2.1 Decaimento Radioativo

2.2.1.1 Séries Radioativas

De acordo com o mencionado no Capítulo 1, elementos instáveis emitem radiações buscando o equilíbrio nuclear (estabilidade). Desta forma, o decaimento radioativo natural se inicia com um elemento de uma das séries radioativas naturais que se transforma em um nuclídeo (nome dado a um núcleo caracterizado por um número atômico “Z” e um número de massa “A”) instável. Este radionuclídeo (nuclídeo emissor de partículas e/ou radiação, ou seja, um núcleo instável) novamente se transforma em outro por meio de emissão radioativa e tal processo se repete até que se atinja a estabilidade, mais especificamente até que surja um isótopo estável do elemento Chumbo (Pb). Este processo é exemplificado a seguir, na Figura 2, a qual descreve o decaimento das três séries radioativas.

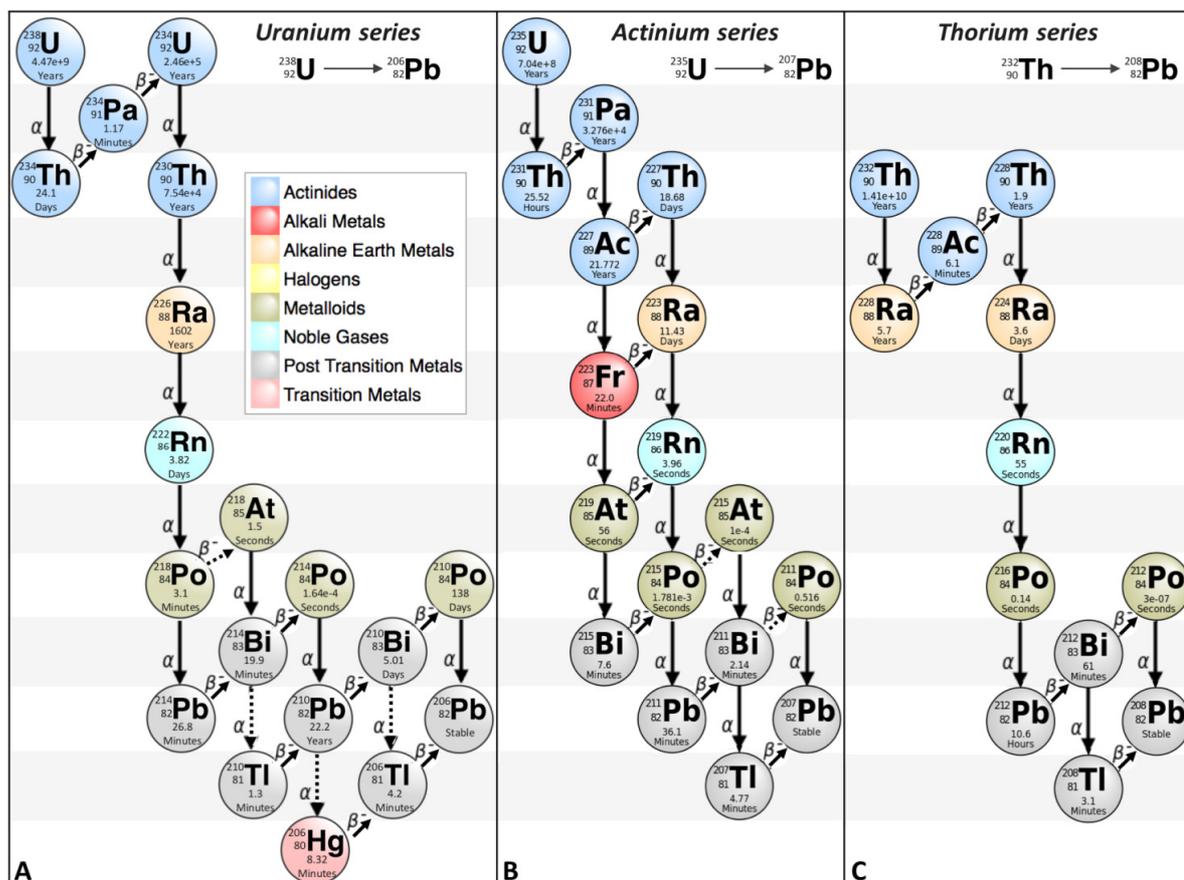


Figura 2: As três séries de decaimento radioativo.

(A - Urânio-238, B - Urânio-235 e C - Tório-232). Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Decay_chain (adaptado).

Note que abaixo dos símbolos dos elementos ilustrados na Figura 2 estão valores numéricos em anos, dias, minutos ou segundos, que descrevem o tempo necessário para que a atividade de um radionuclídeo caia pela metade. Tal tempo é denominado meia-vida ($\tau_{1/2}$).

Entende-se atividade pelo número de transformações nucleares de energia por unidade de tempo, mais formalmente, segundo a definição da Comissão Internacional de Unidades e Medidas de Radiação (*International Commission on Radiation Units and Measurements* – ICRU, 2021), “a atividade é o quociente dN/dt , de uma quantidade de núcleos radioativos num estado de energia particular, onde dN é o valor esperado do número de transições nucleares espontâneas deste estado de energia no intervalo de tempo dt ”.

A unidade do sistema internacional usada para atividade é o becquerel (Bq), que corresponde a uma transformação por segundo, ou s^{-1} . A unidade antiga, o Curie (Ci) é ainda utilizada em algumas situações, e corresponde ao número de transformações nucleares por unidade de tempo de 1 grama de ^{226}Ra , sendo $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$.

De acordo com Tauhata (2014), é conveniente frisar que, uma transformação por segundo não significa a emissão de uma radiação por segundo, pois, numa transformação nuclear, podem ser emitidas várias radiações de vários tipos e várias energias.

2.2.1.2 Potássio 40 (^{40}K)

O potássio natural é o sétimo elemento mais comum no solo, sendo composto pelos isótopos ^{39}K , ^{40}K e ^{41}K , entretanto somente o ^{40}K é radioativo (SANTOS JÚNIOR *et al.*, 2005). A abundância do isótopo ^{39}K é 93,1% e a do ^{41}K é de 6,9%. O isótopo de potássio radioativo (^{40}K) possui abundância de somente 0,012%, porém mesmo representando uma pequena fração frente aos isótopos estáveis de potássio, o ^{40}K é importante para a proteção radiológica, sendo responsável por cerca de 60% da dose efetiva total anual devido à ingestão (UNSCEAR, 2008).

Cerca de vinte e quatro radionuclídeos, primordiais de linha gama única, estão identificados na literatura, sendo o ^{40}K o mais significativo por estar presente essencialmente em todas as amostras ambientais (KATHREN, 1998).

O ^{40}K possui meia-vida longa de $1,25 \times 10^9$ anos ou 1,25 bilhões de anos (aproximadamente). O ^{40}K decai no ^{40}Ca (com maior probabilidade, cerca de 89,25%) conforme mostrado na Figura 3.

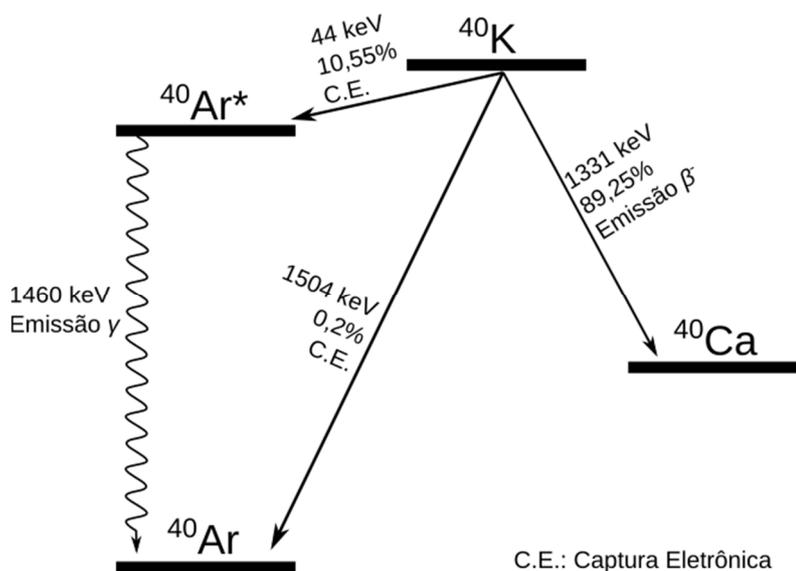


Figura 3: Esquema de decaimento do ^{40}K .

Fonte: http://www.lnhb.fr/nuclides/K-40_tables.pdf (adaptado).

2.2.2 Radiações Alfa (α), Beta (β) e Gama (γ)

Todos os elementos químicos com número atômico maior que 83 apresentam núcleos instáveis, os quais emitem partículas α (Alfa), β (Beta) ou radiação γ (Gama) para adquirir estabilidade. Estas são as principais emissões radioativas (objeto de nosso estudo) que detalhamos a seguir:

Radiação Alfa (α): é a emissão de dois prótons e dois nêutrons (núcleo do átomo de Hélio). É relativamente pesada, com potencial limitado de penetração (cerca de 2 cm no ar ou 10 μm em tecido humano), podendo ser bloqueada, por exemplo, por uma folha de papel;

Radiação Beta (β): corresponde a um elétron ejetado do núcleo atômico (ou sua variante carregada positivamente, o pósitron). Sua capacidade de penetração é determinada pela sua velocidade, porém é baixa, podendo ser bloqueada, por exemplo, por uma folha de alumínio ou plástico. A captura eletrônica é um tipo de emissão beta. Neste processo um elétron de um átomo, normalmente da camada K, se combina com um próton do núcleo formando um nêutron e um neutrino. Após a captura de um elétron interno do átomo, um elétron externo substitui o elétron que foi capturado e um ou mais fótons de raios X característicos são emitidos neste processo. A captura de elétrons às vezes também resulta no efeito Auger, onde um elétron é ejetado da camada eletrônica do átomo devido a interações entre os elétrons do átomo no processo de busca de um estado eletrônico de energia mais baixa;

Radiação Gama (γ): é a emissão de um fóton (*quantum* de luz) de altíssima energia na forma de ondas eletromagnéticas. É a radiação mais penetrante (sobretudo por não ter massa e carga elétrica), e causa ionização nos átomos quando passa através da matéria, principalmente devido às interações com os elétrons.

A Figura 4 ilustra uma comparação entre o poder de penetração destas radiações.

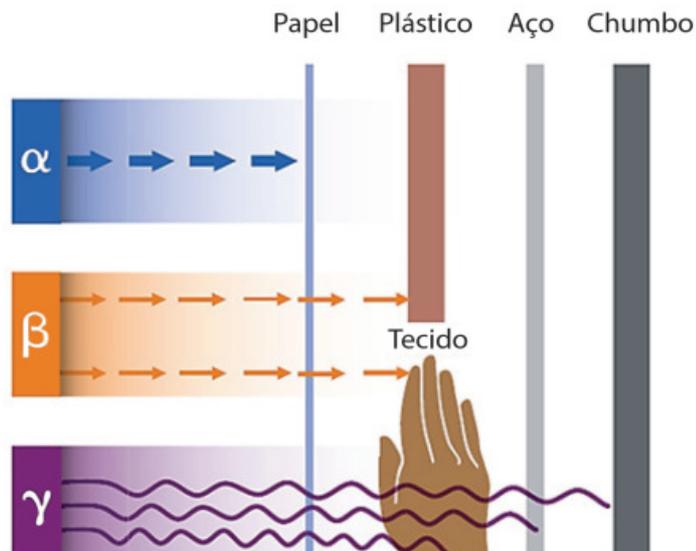


Figura 4: Poder de penetração das radiações Alfa, Beta e Gama.

Fonte: Managing Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in the oil and gas industry – Report 416 (adaptado).

2.2.3 Interação dos Raios Gama (γ) com a Matéria

Compreender as interações dos raios gama (ou radiação gama) com um detector é uma questão fundamental para saber como os fótons dos raios γ são detectados e atenuados. Dos possíveis processos de interação dos raios γ com a matéria, três mecanismos desempenham os papéis mais significativos nas interações com os detectores de raios γ para transferir sua energia parcial ou completamente para o meio de detecção. Tal compreensão será importante para se entender as singularidades do detector de germânio hiperpuro (detector HPGe) a serem abordadas no capítulo 3.

2.2.3.1 Efeito Fotoelétrico

Neste mecanismo, um fóton interage com os átomos do meio detector. Como resultado, o fóton desaparece completamente e um fotoelétron é ejetado pelo átomo em seu lugar (KNOLL, 2010). Se a energia for suficiente, o fotoelétron será produzido a partir da camada mais fortemente ligada (K). A energia do fotoelétron ejetado pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_{e^-} = h\nu - E_b \quad (\text{equação 1})$$

onde:

E_e = energia cinética do fotoelétron (eV);

E_b = energia de ligação da camada original do fotoelétron (eV);

h = constante de Planck ($4,13 \cdot 10^{-15}$ eVs);

ν = frequência do fóton (s^{-1});

$h\nu$ = energia do fóton (eV).

O efeito fotoelétrico é o processo predominante de interação dos raios γ de energias relativamente baixas ($< 0,5$ MeV), conforme mostrado na Figura 5.

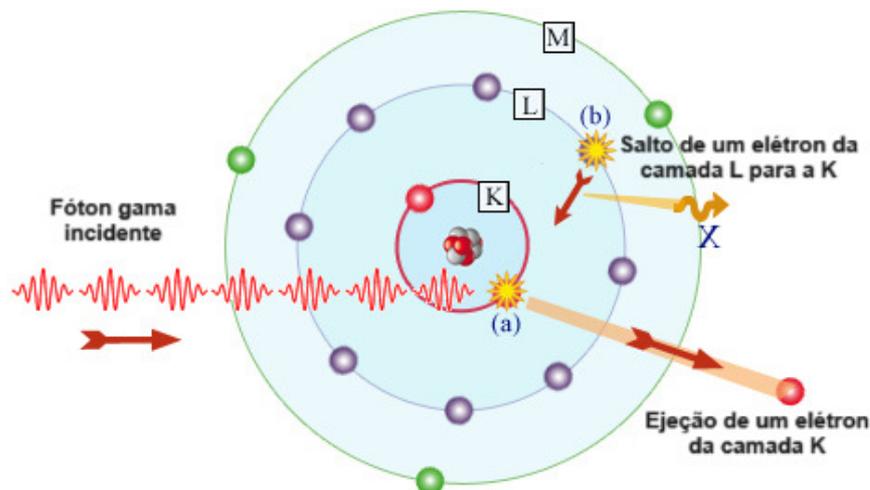


Figura 5: Efeito fotoelétrico.

Fonte: https://laradioactivite.com/articles/le-phenomene/effet_photoelectrique (adaptado)

2.2.3.2 Efeito Compton

Este processo é uma colisão entre os fótons gama incidentes e um elétron no material absorvedor (KNOLL, 2010). Ao contrário do efeito fotoelétrico, o fóton de raios γ é desviado através de um ângulo θ em relação à sua direção original. Uma parte da energia do fóton é transferida para um elétron de recuo. Essa energia pode variar de zero a uma fração significativamente grande da energia original do raio γ , dependendo do ângulo de espalhamento. Muitas vezes é o mecanismo de interação dominante para energias de raios γ de fontes de radioisótopos de 0,5 a 5 MeV, como mostrado na Figura 6, o raio γ recebido é espalhado em um ângulo em relação à sua direção original. Uma parte da energia do fóton é transferida para o elétron Compton e um fóton de comprimento de onda diferente é emitido (espalhado).

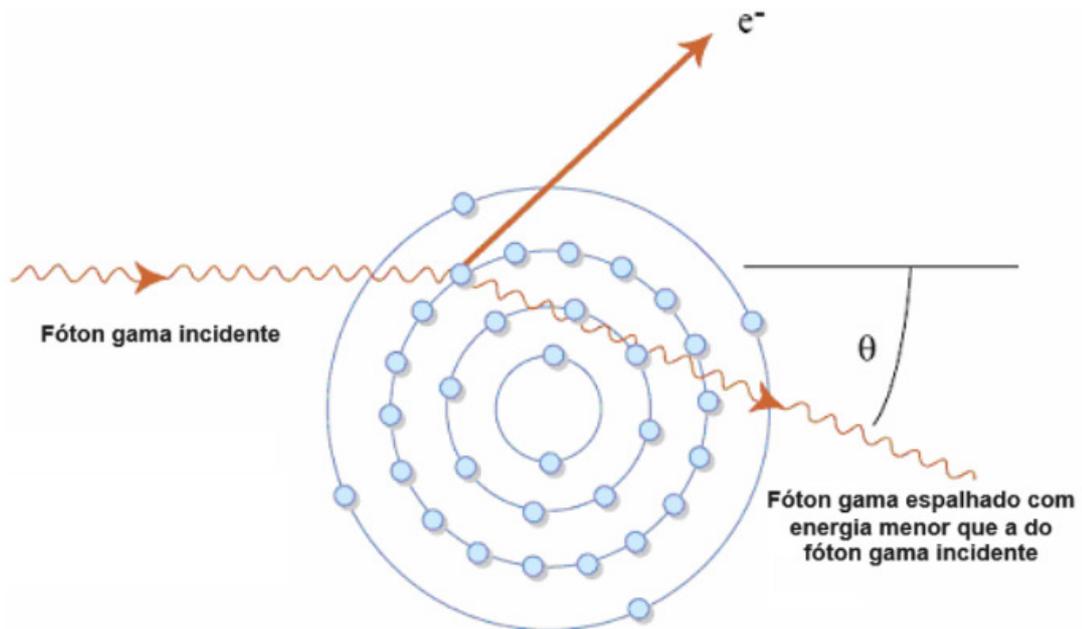


Figura 6: Efeito ou Espalhamento Compton.

Fonte: MIT OpenCourseWare – <https://ocw.mit.edu/> (adaptado).

2.2.3.3 Produção de Pares

O terceiro processo importante de interações de fótons com a matéria é a produção de pares. Esta interação só ocorre quando a energia dos fótons (raios X ou raios gama) excedem 1,022 MeV (KNOLL, 2010). Na produção de pares, um raio X ou raio gama interage com o campo elétrico do núcleo de um átomo. A energia do fóton é transformada em um par elétron-pósitron. A energia da massa restante equivalente de cada elétron é 0,511 MeV, e é por isso que o limite de energia para essa reação é 1,022 MeV. A energia em excesso do fóton acima deste limite é transmitida ao elétron e ao pósitron como energia cinética. O elétron e o pósitron perdem sua energia cinética por meio de excitação e ionização. Quando o pósitron chega ao repouso, ele interage com um elétron carregado negativamente, resultando na formação de dois fótons de aniquilação de 0,511 MeV opostos. A Figura 7 ilustra este processo.

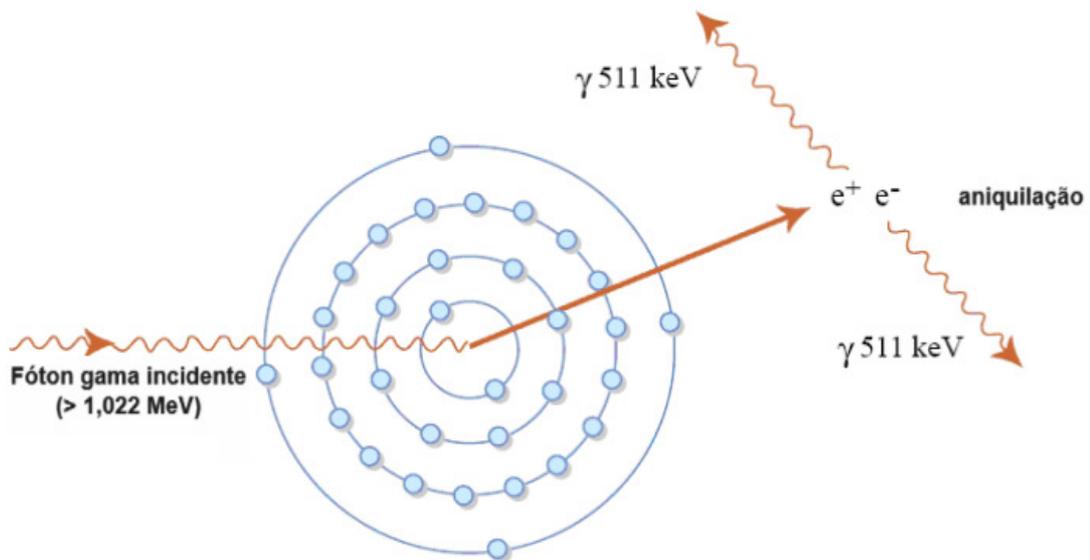


Figura 7: Produção de pares.

Fonte: MIT OpenCourseWare – <https://ocw.mit.edu/> (adaptado).

2.2.4 Equilíbrio Radioativo Secular

Observa-se que nas séries de decaimento radioativo, os elementos precursores (Urânio-238, Urânio-235 e Tório-232) apresentam uma meia-vida muito maior do que qualquer um dos seus produtos de decaimento. Desta forma, quando o nuclídeo pai tem uma meia-vida extremamente longa, é possível que seja atingida a condição de equilíbrio secular, na qual as atividades de todos os membros da cadeia são iguais àquela do isótopo que é o primeiro da série. Ketcham (1996) destaca que tal condição somente ocorre caso o sistema tenha permanecido fechado, ou seja, não tenha havido trocas químicas e (ou) físicas com o meio externo, durante um longo período.

2.2.4.1 Desequilíbrio

Para que ocorra o desequilíbrio radioativo, basta que um ou mais produtos de decaimento sejam parcial ou completamente removidos ou adicionados ao sistema, podendo levar dias, semanas, meses ou até milhões de anos para reestabelecer o equilíbrio, a depender das meias-vidas dos radionuclídeos envolvidos.

O desequilíbrio na série do urânio é uma crítica fonte de erros em avaliação por espectrometria gama (MINTY, 1997). Este desequilíbrio ocorre devido ao fracionamento deste elemento, que é caracterizado pelos processos químico (por co-precipitação, adsorção e/ou absorção) e físico (recuo nuclear). O fracionamento do ^{226}Ra na série do ^{238}U deve-se ao

escape do ^{222}Rn , que é um gás, e escapa com facilidade para atmosfera oriundo de solos e fissuras nas rochas. Em laboratório, o equilíbrio radioativo secular é estabelecido para 10 meias-vidas do ^{222}Rn ($\tau_{1/2} = 3,8$ dias), ou seja, aproximadamente 40 dias (no mínimo).

2.3 Grandezas Radiológicas e Unidades

No estudo das radiações ionizantes, questiona-se como realizar uma medição de quantidades utilizando a própria radiação ou os efeitos e subprodutos de suas interações com a matéria, sendo esta uma das primeiras questões quanto a utilização dessa radiação.

Existem instituições internacionais somente para cuidar da definição das grandezas, relações entre elas e suas respectivas unidades.

A *International Commission on Radiological Protection*, ICRP, fundada em 1928, promove o desenvolvimento da proteção radiológica e faz recomendações voltadas para as grandezas limitantes.

A *International Commission on Radiation Units and Measurements*, ICRU, fundada em 1925, cuida especialmente das grandezas básicas e das operacionais.

Serão destacadas a seguir as principais grandezas radiológicas utilizadas neste trabalho.

2.3.1 Atividade

A grandeza atividade “ A ”, cuja unidade no SI (Sistema Internacional) é o Becquerel (sendo $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$), é definida pela ICRU (2021) como a razão entre a variação $-dN$ do número de núcleos atômicos contidos em uma fonte de radionuclídeos e em um dado estado de energia, e o intervalo de tempo dt (equação 2). Tal variação decorre de transformações nucleares espontâneas (radioatividade), que liberam energia (radiação) na forma de partículas nucleares (por exemplo, partícula alfa, elétrons e pósitrons) e/ou fótons.

$$A = -\frac{dN}{dt} \quad (\text{equação 2})$$

Ainda, segundo a ICRU (2021), a atividade é definida como o produto do número de núcleos N e a constante de decaimento λ .

$$A = \lambda N \quad (\text{equação 3})$$

A relação entre a constante de decaimento λ e a meia-vida do radionuclídeo $\tau_{1/2}$ (em segundos) é dada pela equação 4.

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}} \quad (\text{equação 4})$$

O número de núcleos em uma fonte é o mesmo que o número de átomos, assim pode ser definido em função da massa m , da massa atômica m_a e da constante de Avogadro N_A , de acordo com a equação 5.

$$N = \frac{m \cdot N_A}{m_a} \quad (\text{equação 5})$$

A partir das equações 2 e 4, a relação entre a massa e a atividade da fonte pode ser estabelecida.

$$A = \frac{m \cdot N_A \cdot \ln(2)}{m_a \cdot \tau_{1/2}} \quad (\text{equação 6})$$

2.3.2 Atividade Específica

Usualmente, em medidas de campo ou no uso prático, utilizamos a atividade específica " A_{esp} ", definida pela razão entre a atividade " A " e unidade de massa (m) ou volume (IAEA, 1989), sendo normalmente expressa em Bq.kg^{-1} , Bq.g^{-1} ou Bq.l^{-1} .

$$A_{esp} = \frac{A}{m} = \frac{N_A \cdot \ln(2)}{m_a \cdot \tau_{1/2}} \quad (\text{equação 7})$$

onde:

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \quad (\text{constante de Avogadro, expressa em mol}^{-1});$$

m_a = massa atômica ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

$\tau_{1/2}$ = meia-vida do radionuclídeo (s).

2.3.3 Cálculo Utilizado para a Determinação da Concentração de Atividade Específica e Atividade Mínima Detectável

O método mais preciso para determinar a concentração de atividade específica de radionuclídeos é usar uma fonte padrão adequada com dimensões geométricas semelhantes, densidade e composições químicas para a amostra em estudo. Quando o espectro gama de uma amostra é obtido, é possível identificar as linhas gama e os radionuclídeos emissores destas presentes na amostra através da calibração em energia. Além de identificar quais radionuclídeos estão presentes no espectro, pode-se também determinar qual a concentração de atividade específica de cada radionuclídeo na amostra. Para este fim utilizamos a seguinte equação (IAEA, 1989):

$$CA_{esp} = \frac{N_L}{\varepsilon \cdot P_\gamma \cdot t \cdot m} \quad (\text{equação 8})$$

Onde CA_{esp} corresponde a concentração de atividade específica do radionuclídeo dada em $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, N_L é a área líquida do fotopico de interesse, m é a massa da amostra em kg, ε é eficiência de contagem para uma energia específica (γ), P_γ é a probabilidade de emissão gama (γ) para um dado radionuclídeo e t é o tempo de contagem em segundos.

A área líquida de contagem é a quantidade total de contagens na área do pico de energia de interesse descontado do fundo Compton e do background. Para subtração dos espectros foi utilizado o software Genie 2000. O número de contagens depende da eficiência de detecção, que por sua vez, depende da energia do fóton emitido, das características físicas do detector, das características físicas da amostra e do tempo de contagem, que para este trabalho foi de 28800 segundos (ou 8 horas).

Os principais parâmetros a serem considerados para análise por espectrometria gama para garantir um bom desempenho dos detectores e um aumento da confiabilidade dos resultados são (SANTOS JÚNIOR *et al.*, 2009):

- i) Eficiência de contagem por energia do fóton (pois a determinação da eficiência de contagem é o problema chave para medidas por espectrometria gama);

- ii) Boa calibração do sistema de medidas;
- iii) Boa resolução do sistema por fotopico;
- iv) Baixo limite de detecção;
- v) Um sistema que forneça o cálculo da área líquida do fotopico;
- vi) Um arranjo experimental que permita validar os resultados experimentais com a utilização de padrões certificados;
- vii) Minimização da auto-absorção pelo uso de padrões com densidades semelhantes às amostras analisadas e padronização das massas das amostras analisadas, dos padrões e do tempo de aquisição.

Para medir a concentração específica de ^{40}K , usou-se a energia de decaimento gama de 1460,8 keV. Para determinar a concentração específica de ^{226}Ra , foram utilizadas as linhas de emissão de ^{226}Ra (186,2 keV), ^{214}Pb (295,2 keV), ^{214}Pb (351,9 keV) e ^{214}Bi (609,3 keV). Para determinar a concentração específica de ^{235}U , verificamos as linhas de emissão de ^{235}U (143,7 keV) e ^{235}U (185,7 keV). A análise do ^{232}Th foi realizada com base na média dos picos gama de seus produtos filhos ^{228}Ac (338,33 keV), ^{228}Ac (911,21 keV) e ^{212}Pb (238,63 keV).

Já as energias nas regiões de 63,0 keV e 93,0 keV, acompanhadas do decaimento do ^{234}Th , têm sido normalmente mais utilizadas para determinação do ^{238}U . O pico de 63,0 keV é formado pelas emissões gama do ^{234}Th , ^{232}Th e ^{231}Th , sendo que a contribuição do último é negligenciada, exceto se a amostra for enriquecida em ^{235}U , e o pico de 93 keV é formado por dois raios- γ do ^{234}Th (92,38 e 92,80 keV) e um do ^{227}Th (93,93 keV) (SANTOS JÚNIOR, 2009).

Verifica-se na Tabela 1 as principais energias gama para determinação de radionuclídeos naturais.

Tabela 1: Principais energias gama para determinação de radionuclídeos naturais.

E_γ = Energia gama; $\gamma\%$ = abundância gama percentual (adaptado de FIRESTONE *et al.*, 1996).

RADIONUCLÍDEO	EMISSOR	E_γ (keV)	$\gamma\%$	
^{235}U	^{235}U	143,76	10,96	
	^{235}U	163,33	5,08	
	^{235}U	185,72	57,20	
^{238}U	^{234}Th	63,29	4,84	
	^{234}Th	93,00	5,58 ¹	
	^{235}U	185,72	57,20	
	^{226}Ra	186,10	3,50	
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1.001,03	0,84	
^{226}Ra	^{226}Ra	186,10	3,50	
	^{214}Pb	241,98	7,50	
	^{214}Pb	258,79	0,55	
	^{214}Pb	295,21	18,50	
	^{214}Pb	351,92	35,80	
	^{214}Bi	609,31	44,80	
	^{214}Bi	1.120,29	14,80	
^{232}Th	^{212}Pb	238,63	43,30	
	^{228}Ac	338,33	11,30	
	^{208}Tl	583,19	85,20	
	^{228}Ac	911,21	26,60	
	^{228}Ac	968,97	16,20	
	^{208}Tl	2.614,53	99,00	
	^{40}K	^{40}K	1.460,86	10,67

A incerteza da concentração de atividade específica ($\sigma_{CA_{\text{esp}}}$) foi calculada de acordo com a equação

$$\sigma_{CA_{\text{esp}}} = \sqrt{\left(\frac{1}{\varepsilon \cdot P_\gamma \cdot m \cdot t}\right)^2 \cdot \delta N_L^2 + \left(\frac{N_L}{\varepsilon^2 \cdot P_\gamma \cdot m \cdot t}\right)^2 \cdot \delta \varepsilon^2 + \left(\frac{N_L}{\varepsilon \cdot P_\gamma^2 \cdot m \cdot t}\right)^2 \cdot \delta P_\gamma^2} \quad (\text{equação 9})$$

onde δN_L é a incerteza da área líquida fornecida pelo Genie 2000, $\delta \varepsilon$ é a incerteza associada à eficiência de detecção fornecida pelo LabSOCS e δP_γ é a incerteza da probabilidade de emissão do fóton de interesse. Para este trabalho, os valores de massa e de tempo foram considerados absolutos. Vale ressaltar que há também incertezas ligadas aos procedimentos de análise, a geometria de contagem, a eficiência do detector, ao erro humano, a radiação

natural de fundo e outras fontes. Contudo, analisamos as incertezas que têm maior peso nos dados.

As equações 8 e 9 são válidas quando o radionuclídeo de interesse tem somente uma transição gama. Para radionuclídeos com mais de uma transição, a concentração de atividade e sua incerteza são calculadas respectivamente por meio das equações 10 e 11 (SILVA, 2020) a seguir:

$$CA_{esp} = \frac{\sum \frac{CA_i}{\sigma_{CA_i}^2}}{\sum \frac{1}{\sigma_{CA_i}^2}} \quad (\text{equação 10})$$

$$\sigma_{CA_{esp}} = \frac{1}{\sqrt{\sum \frac{1}{\sigma_{CA_i}^2}}} \quad (\text{equação 11})$$

onde:

CA_{esp} : concentração média da atividade, em Bq.kg⁻¹, para radionuclídeos com mais de uma transição gama;

CA_i : concentração de atividade da i-ésima transição gama detectada (Bq.kg⁻¹);

$\sigma_{CA_{esp}}$: incerteza da concentração de atividade média;

σ_{CA_i} : incerteza associada à i-ésima transição gama detectada.

A Atividade Mínima Detectável (MDA) foi calculada (SILVA, 2020) para cada amostra com nível de confiança de 95% (utilizando o método de Currie)

$$MDA = \frac{k^2 + \sqrt{8} \cdot k \cdot \sigma}{P_\gamma \cdot t \cdot m \cdot \varepsilon} \quad (\text{Bq.kg}^{-1}) \quad (\text{equação 12})$$

sendo σ o desvio padrão do background da blindagem mais o porta-amostra (frasco onde armazenamos a amostra) medido por um tempo t , mesmo tempo de aquisição do espectro. O valor de m é o valor da massa da amostra, P_γ é a probabilidade de emissão gama, e ε é a eficiência de detecção para esta energia. O nível de confiança k está relacionado ao

percentual de medidas que estará fora de um intervalo definido a partir do valor médio. Para os valores de MDA calculados aqui, este percentual foi definido em 5%. Em outras palavras, 95% das medidas ($k = 1,96$) vão estar dentro de $1,96\sigma$ do valor médio.

2.4 Índices de Perigo

2.4.1 Atividade Equivalente de Rádio (Ra_{eq})

A atividade equivalente de rádio (Ra_{eq}) é um índice comum usado para comparar as atividades específicas de materiais contendo ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K por uma única quantidade, que leva em consideração os riscos de radiação associados a eles (BARATTA, 1990).

Tal índice representa uma soma ponderada das atividades dos radionuclídeos naturais supracitados e é baseada na estimativa de que 370 Bq/kg de ^{226}Ra , 259 Bq/kg de ^{232}Th e 4810 Bq/kg de ^{40}K produzem as mesmas taxas de dose de radiação. Para valores de Ra_{eq} abaixo de 370 Bq/kg, o perigo radiológico é considerado insignificante.

O Ra_{eq} (Bq/kg) pode ser obtido pela equação (BERETKA e MATHEW, 1985):

$$Ra_{eq} = C_{Ra} + 1,43C_{Th} + 0,077C_K \quad (\text{equação 13})$$

onde C_{Ra} , C_{Th} e C_K são as concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em Bq/kg, respectivamente.

2.4.2 Equivalente de Dose Efetiva Anual (AEDE) externa ($AEDE_{out}$ – fora do recinto) e interna ($AEDE_{in}$ – dentro do recinto)

Para estimar a dose efetiva anual, deve-se levar em consideração o fator de conversão de dose absorvida no ar para dose efetiva e o fator de ocupação interna (TAEK, 2007). Segundo o relatório da UNESCEAR (2000) e Sam e Abbas (2010) um valor de $0,7 \text{ Sv.Gy}^{-1}$ pode ser usado para o fator de conversão de dose absorvida no ar para dose efetiva recebida por adultos, 0,2 para o fator de ocupação externa e 0,8 para o fator de ocupação interna (~80% para a população), o que implica que 80% do tempo é gasto em ambientes fechados, em média, em todo o mundo. As equações do Equivalente de Dose Efetiva Anual (AEDE), externa ($AEDE_{out}$ – fora do recinto) e interna ($AEDE_{in}$ – dentro do recinto) são dadas por:

$$AEDE_{out} \text{ (mSv/ano)} = \text{Dose absorvida (nGy/h)} \times 8760 \text{ (h/ano)} \times 0,7 \text{ (Sv/Gy)} \times 0,2 \times 10^{-6}$$

(equação 14)

$$AEDE_{in} \text{ (mSv/ano)} = \text{Dose absorvida (nGy/h)} \times 8760 \text{ (h/ano)} \times 0,7 \text{ (Sv/Gy)} \times 0,8 \times 10^{-6}$$

(equação 15)

Estes índices medem o risco de efeitos estocásticos e determinísticos nos indivíduos irradiados. O valor recomendado do equivalente de dose efetiva anual é de $0,48 \text{ mSv.ano}^{-1}$ e o critério do equivalente de dose efetiva anual total (interno e externo) deve ser inferior a 1 mSv.ano^{-1} (UNSCEAR, 2000).

2.4.3 Índice de Perigo Externo (H_{ex})

Muitos radionuclídeos ocorrem naturalmente em solos e rochas terrestres e, após a decaírem, esses radionuclídeos produzem um campo de radiação externo ao qual todos os seres humanos estão expostos. Em termos de dose, os principais radionuclídeos primordiais são ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K .

Neste sentido, utiliza-se o índice de perigo externo (H_{ex}) para estimar o risco biológico da radiação gama natural (sendo limitado a 1), sendo definido como (SAM e ABBAS, 2010):

$$H_{ex} = \frac{C_{Ra}}{370} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \leq 1$$

(equação 16)

2.4.4 Índice de Perigo Interno (H_{in})

A inalação de partículas alfa emitidas pelos radionuclídeos de meia-vida curta (radônio – ^{222}Rn , descendente do rádio – ^{226}Ra) e os descendentes do tório (^{220}Rn , descendente do ^{224}Ra) é perigosa para os órgãos respiratórios. Este perigo pode ser controlado pelo índice de perigo interno, o qual verificamos na equação 17 (SAM e ABBAS, 2010):

$$H_{in} = \frac{C_{Ra}}{185} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} < 1$$

(equação 17)

2.4.5 Índice Gama Representativo ($I_{\gamma r}$)

É usado para estimar o risco de radiação gama associado ao radionuclídeo natural em amostras específicas investigadas. A recomendação é que os controles nos índices de risco sejam baseados em uma faixa de dose de 0,3 – 1 mSv.ano⁻¹. Valores de $I_{\gamma r} \leq 1$ correspondem a uma dose efetiva anual menor ou igual a 1 mSv, enquanto $I_{\gamma r} \leq 0,5$ correspondem a uma dose efetiva anual menor ou igual a 0,3 mSv (BERETKA e MATHEW, 1985). Ademais, este índice é uma ferramenta de triagem para identificar materiais que podem se tornar um problema de saúde quando usados na construção (SAM e ABBAS, 2010).

A fim de examinar se os óleos lubrificantes atendem aos critérios de dosagem, o Índice Gama Representativo ($I_{\gamma r}$) das amostras de óleo foram avaliados e calculados pela equação:

$$I_{\gamma r} = \frac{C_{Ra}}{150} + \frac{C_{Th}}{100} + \frac{C_K}{1500} \leq 1 \quad (\text{equação 18})$$

2.4.6 Taxa de Dose Gama

As taxas de dose absorvidas externa (ao ar livre) devido aos raios gama terrestres a 1 metro acima do nível do solo podem ser calculadas a partir dos valores de concentração dos radionuclídeos ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K no solo, assumindo que os outros radionuclídeos, como ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr e a série de decaimento do ²³⁵U, podem ser ignorados, pois espera-se que suas contribuições sejam insignificantes para a dose total proveniente do contexto ambiental (BERETKA e MATHEW, 1985).

Assim, a taxa de dose gama externa (D_{γ}) a 1 m acima do nível do solo pode ser calculada pela equação (UNSCEAR, 2000):

$$D_{\gamma}(\text{nGy.h}^{-1}) = 0,462C_{Ra} + 0,621C_{Th} + 0,0417C_K \quad (\text{equação 19})$$

As doses externas devem ser menores do que a média mundial de 55 nGy.h⁻¹.

3 Materiais e Métodos

3.1 O Detector HPGe

A espectrometria de raios gama de alta resolução é uma técnica de ensaio não destrutivo que possibilita identificar e determinar a atividade de emissores gama diretamente de amostras, sem a necessidade de separação química dos elementos, gerando máxima eficiência, obtendo-se uma identificação qualitativa e quantitativa dos radionuclídeos presentes na amostra (KNOLL, 2010) e por isto ela é conveniente para a determinação de radionuclídeos nas amostras que são objeto deste estudo.

Para obter os espectros de emissão gama das amostras, foi utilizado um detector de germânio hiperpuro (HPGe) vertical (tipo p), com eficiência relativa de 30% e proporção de pico para Compton de 54:1, refrigerado por nitrogênio líquido (em torno de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$). O cristal de germânio tipo coaxial possui 62 mm de diâmetro e 40 mm de altura. A resolução de energia (FWHM) do detector foi de 1,9 keV na linha de raios-gama de 1332 keV da fonte de ^{60}Co . O detector foi acoplado a um sistema de aquisição de dados aplicando um software de análise (Genie 2000, versão 3.0), com muitas funções, incluindo determinação da área de pico, subtração de fundo junto com a energia de raio gama e identificação de radionuclídeo.

O sistema de aquisição de espectrometria de raios gama é dividido nos seguintes componentes:

- i) Detector HPGe;
- ii) Fonte de alta tensão para alimentar o detector (possibilita aplicar uma tensão entre 0 e 5000 V);
- iii) Amplificador que dá forma ao pulso (gaussiana, semi-gaussiana, senoidal, etc.) de subida rápida vindo do pré-amplificador;
- iv) Analisador multicanal (MCA – Multichannel Analyser);
- v) Blindagem construída de chumbo de 10 cm de espessura, revestida internamente com cilindro de cobre de 2 mm de espessura para a radiação de fundo e com uma cavidade adequada para acomodar as amostras;
- vi) Microcomputador para adaptação do MCA, instalação do software de gerenciamento do MCA e armazenamento dos dados.

A montagem dos componentes pode ser observada nas Figuras 8 e 9:

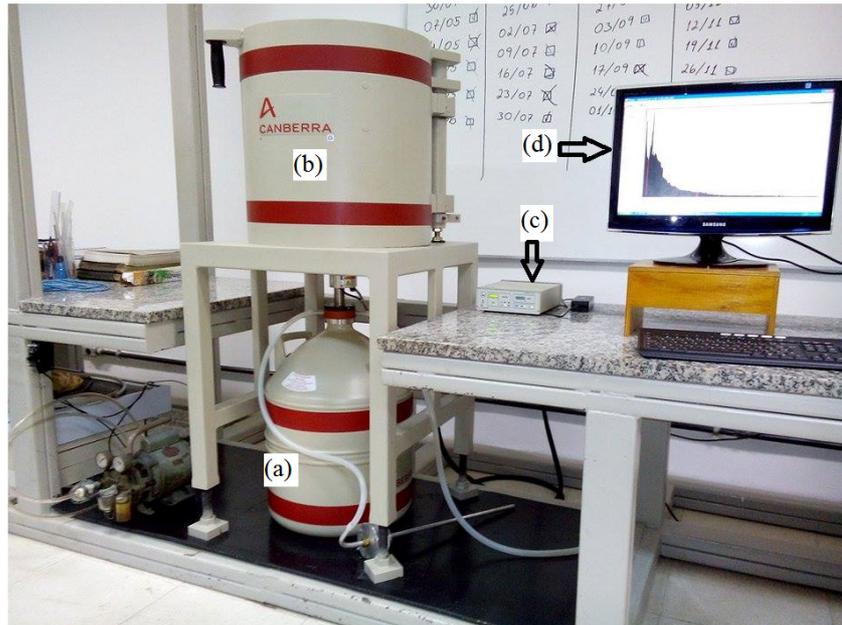


Figura 8: Espectrômetro utilizado nas análises.

Observa-se em (a) o “dewar”, em (b) a blindagem do detector com baixo fundo de radiação, em (c) o multicanal DSA 1000 e em (d) o espectro de uma amostra na tela de um computador. Fonte: Acervo do Laboratório de Análise Ambiental e Simulação Computacional (LAASC).

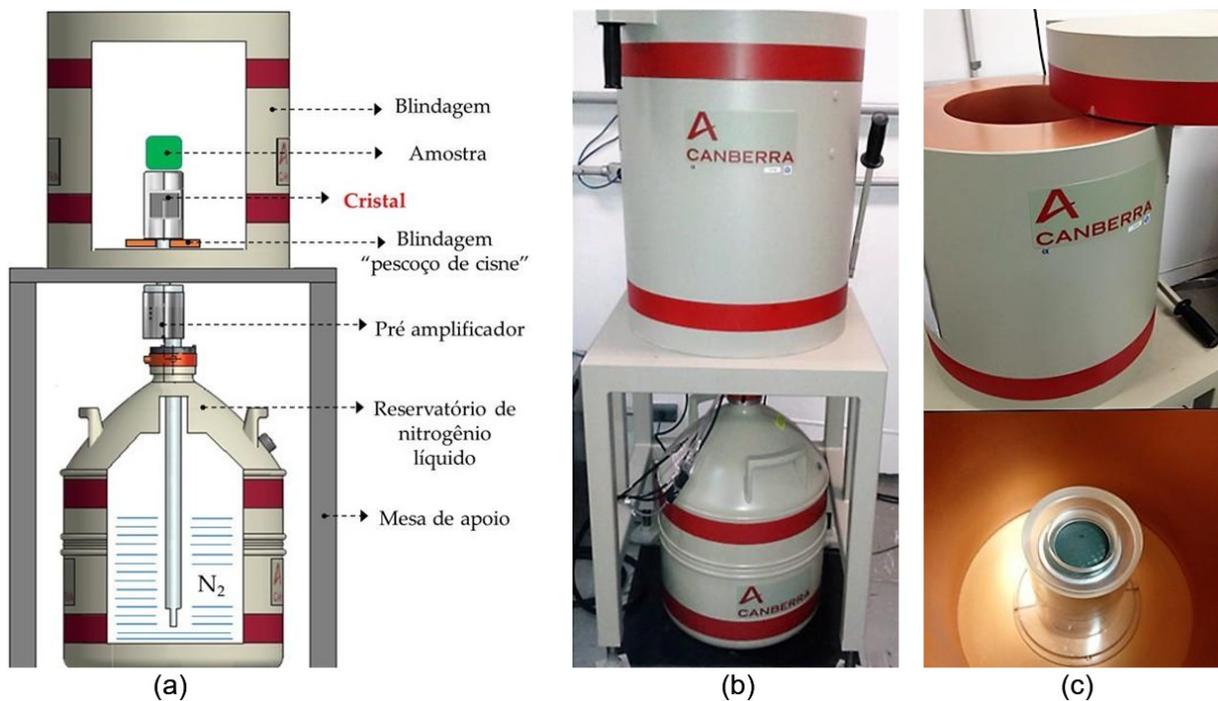


Figura 9: Ilustração do sistema de detecção.

(a) Ilustração do sistema de detecção com amostra posicionada sobre o cristal, instalado dentro de uma blindagem de chumbo com baixa radiação de fundo. O sistema é mantido em temperatura baixa por um reservatório de nitrogênio líquido. (b) Foto do sistema utilizado. (c) Detalhes da blindagem citada e janela de carbono sobre o cristal (CAVALCANTE, 2017). Fonte: Acervo do LAASC.

O sistema multicanal utilizado foi um DSA 1000 (Digital Spectrum Analyzer), de 8192 canais, com faixa de energia de 50 keV até 2 MeV. A tensão usada para criar área de depleção foi de 4500 volts (CANBERRA, 2012).

O pacote de software de análise gama do Genie 2000, inclui um conjunto de algoritmos de análise avançados para processamento adicional de espectros gama adquiridos. Os algoritmos fornecem uma análise completa dos espectros, como área, largura a meia altura, eficiência, bibliotecas ajustáveis de radionuclídeos, entre outros. O software é baseado em metodologias que têm uma longa história de aceitação e refinamentos.

3.1.1 Características do Detector Semicondutor HPGe

O elemento químico germânio é um semimetal situado no grupo 14 do 4^o período da tabela periódica, sendo um sólido cristalino do tipo covalente com 4 elétrons em sua camada eletrônica mais externa, ou seja, os átomos se agrupam de forma periódica formando uma rede cúbica e compartilham elétrons de valência entre si. Na ausência de energia térmica, o número de elétrons do cristal é suficiente para ocupar todos os níveis eletrônicos disponíveis e assim, o cristal não apresenta nenhuma corrente elétrica, funciona a partir do princípio da excitação de elétrons, que passam das bandas de valência para a banda de condução dando origem ao processo de detecção, resfriados a temperatura criogênica para que os elétrons não migrem da banda de valência para a banda de condução sem que tenham recebido energia da radiação ionizante o que acabaria criando a chamada corrente de fuga (fluxo de corrente anormal ou indesejada em um circuito elétrico devido a uma fuga, geralmente um curto-circuito ou um caminho anormal de baixa impedância) e interferindo (ruído) no resultado esperado (KNOLL, 2010).

A vantagem de um semicondutor (e por conseguinte deste detector) está na energia média necessária para criar um par elétron-buraco que é cerca de 10 vezes menor do que a energia para criar um par elétron-íon, resultando numa maior resolução em energia, pois o grande número de pares criados propicia duas vantagens aos detectores semicondutores sob o ponto de vista da resolução: diminui a flutuação estatística e a influência do ruído eletrônico, levando a uma melhor relação sinal-ruído e possuem um poder de frenamento (stopping power) maior do que os detectores a gás, devido à sua grande densidade (KNOLL, 2010).

A captura de fótons utilizando um detector semicondutor requer cristais com volumes grandes o suficiente para detectá-los. Esta condição pode ser atingida utilizando cristais de alta pureza e os detectores que os empregam são chamados de detectores de germânio

hiperpuro (HPGe). Estes cristais passam por repetidos processos de purificação para remoção de impurezas até que seu nível seja o menor possível. A impureza restante nestes materiais pode ser do tipo receptora (contato tipo p) ou doadora (n) de elétrons. O cristal é posicionado entre dois eletrodos e um campo elétrico externo é aplicado ao sistema de forma a promover uma polarização reversa. A região entre os contatos p e n tem alta resistividade e não conduz corrente elétrica significativa (KNOLL, 2010).

A incidência de fótons na região do cristal promove efeitos de ionização (como o efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares), com conseguinte emissão de partículas carregadas livres. Ao longo da trajetória desta partícula carregada, serão produzidos pares elétron-buraco que, sob influência do campo elétrico, se deslocam e são coletados pelos eletrodos, produzindo sinal elétrico. O volume ativo do cristal é a região entre os eletrodos, onde serão produzidas cargas elétricas. No entanto, os contatos p e n podem ter espessuras suficientes para atenuar fótons com energias menores que 200 keV, atuando como uma camada morta na superfície do cristal. Por isso, alguns detectores possuem uma janela de entrada, a qual aumenta a faixa de energia possível de ser detectada (KNOLL, 2010; CANBERRA, 2012). Na Figura 10 é apresentada uma ilustração do cristal em uma configuração coaxial.

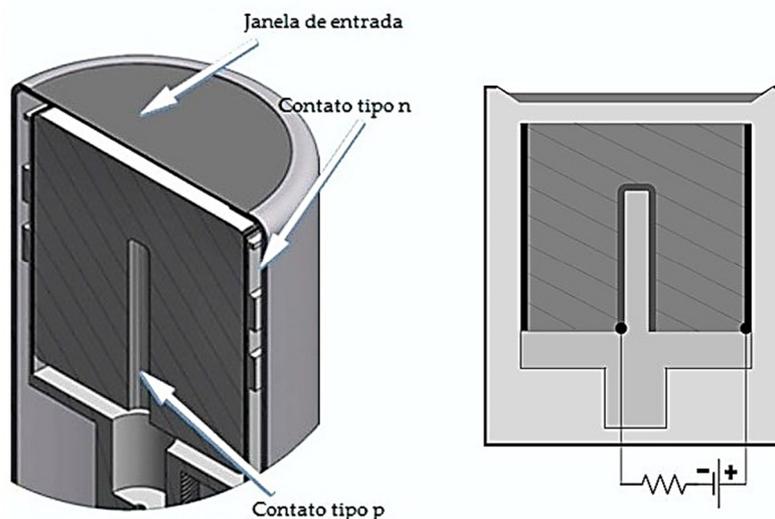


Figura 10: Cristal de Germânio.

Esquema ilustrativo de um Cristal de Germânio em configuração coaxial, com contato tipo n na superfície externa ao cristal e janela de entrada (CAVALCANTE, 2017).

O sinal elétrico gerado pela radiação ionizante é reconhecido por um sistema de pré-amplificação, que converte as cargas elétricas produzidas em pulsos com amplitudes proporcionais à carga total produzida. Em uma próxima etapa, o pulso elétrico passa por outro

sistema de amplificação para então ser registrado no analisador multicanal (CAVALCANTE, 2017). O diagrama de blocos do sistema de detecção para espectrometria gama é mostrado na Figura 11.

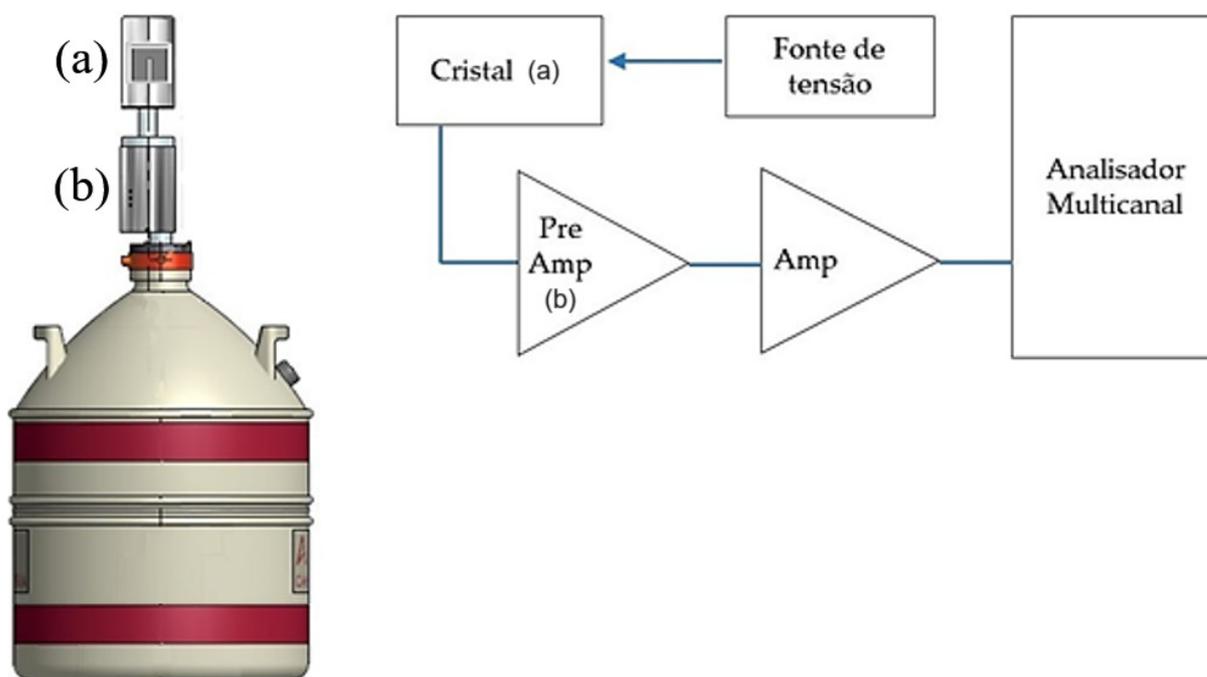


Figura 11: Diagrama de blocos de um sistema de detecção para espectrometria gama com configuração vertical.

Cargas elétricas são produzidas na interação da radiação com o volume ativo do cristal (a), são processadas pelo pré-amplificador (b) e registradas pelo analisador multicanal (CAVALCANTE, 2017).

3.1.2 Blindagem do Detector

Tem a função de blindar a radiação que não é proveniente da fonte analisada e com isso maximizar a taxa de contagem no fotopico de interesse em relação à taxa de contagem de fundo. A radiação de fundo natural deve-se ao contínuo bombardeio de radiação que atinge a superfície terrestre, proveniente dos raios cósmicos e raios gama de fontes naturais e artificiais. A radiação de fundo (background) do sistema tem influência determinante na qualidade do espectro adquirido pela espectrometria de raios gama, e por isso o sistema deve apresentar background tão baixo quanto for possível atingir. Então, para analisar amostras ambientais de baixa atividade é essencial realizar uma blindagem adequada do detector e da amostra para reduzir a radiação de fundo do ambiente no espectro da amostra. No HPGe a blindagem foi fabricada com chumbo, mas outros materiais de número atômico menor também fazem parte da blindagem para absorver os raios X derivados da interação dos raios gamas com o chumbo, diminuindo a sua incidência no detector (LOPES, 2018).

A blindagem do detector HPGe utilizada neste trabalho é um modelo 747, com 10 cm de chumbo de baixo fundo de radiação, parte interna recoberta de 1 mm de estanho, que por sua vez, também é recoberto por 1,6 mm de cobre, e externamente por 9,5 mm de aço com baixa percentagem de carbono. Esta blindagem tem uma cavidade com diâmetro interno de 27,9 cm por 40,6 cm de profundidade (CANBERRA, 2012).

3.1.3 Criostato e Dewar

O criostato é um equipamento utilizado em laboratórios (por exemplo de biologia, física ou química) para resfriar amostras ou materiais a temperaturas muito baixas. No caso abordado, ele encapsula o cristal (do detector) sob vácuo para inibir a condutividade térmica entre o cristal e o ar que o envolve, mantendo assim a temperatura criogênica do cristal. É o criostato que define o tipo de geometria do detector que também abriga o FET (transistor de amplificação de corrente de alta impedância) e o pré-amplificador (KNOLL, 2010).

O frasco de Dewar, ou simplesmente dewar, é um recipiente construído com o propósito de conservar a temperatura das substâncias que ali forem colocadas. O frasco consiste em um recipiente de paredes duplas espelhadas, com vácuo entre elas e de uma tampa feita de material isolante. A garrafa térmica que temos em casa é um exemplo simples de frasco de Dewar.

O contato entre o criostato e o dewar é feito através do “dedo frio”. O dedo frio é uma liga especial de cobre, que é mergulhado no nitrogênio líquido contido no dewar e conectado ao cristal por um acoplamento especial, evitando a transmissão de choque mecânico. Para absorver gases, principalmente O_2 e N_2 , que podem penetrar em suas vedações com o tempo, o criostato é parcialmente preenchido com uma “peneira molecular”. Sem o vácuo, o criostato não conseguiria manter a temperatura do cristal em níveis aceitáveis e permitiria o depósito de umidade nos eletrodos do detector, causando enorme ruído. A contaminação da superfície acarretaria o aumento na corrente de fuga do detector, e poderia prejudicar a sua resolução em energia. A presença de água e outros contaminantes nas vizinhanças do detector geralmente serão mais significativos quando o detector estiver na temperatura ambiente. Por esta razão, pode ser aconselhável manter os detectores de germânio constantemente na temperatura de nitrogênio líquido como precaução para assegurar um maior tempo de vida útil (KNOLL, 2010). A Figura 12 apresenta uma gama de dewars e criostatos.



Figura 12: Dewars e criostatos.

Fonte: CANBERRA, 2012.

O pré-amplificador do tipo RC modelo 2002C, está acoplado ao detector no criostato, operando com baixo ruído por estar em equilíbrio térmico com nitrogênio líquido. O criostato tem modelo 7500SL e o dewar com capacidade de 30 litros (CANBERRA, 2012).

3.2 Calibração em Energia do Sistema de Aquisição e Eficiência de Detecção

A calibração do sistema de detecção de raios gama sempre inclui dois estágios: calibrações de energia e eficiência. A calibração de energia converte os números de canal em energia de raio-gama em MeV e a calibração de eficiência visa determinar as eficiências de contagem de raios gama em toda a faixa de medição de energia (SILVA, 2020).

A calibração em energia é realizada com o auxílio do software Gamma Analysis do Genie 2000, responsável pelo controle e armazenamento dos dados adquiridos pelo MCA (DSA 1000), que faz um ajuste linear quando duas linhas de energia são definidas e um ajuste quadrático se três ou mais linhas de energia são definidas. Ela é feita utilizando fontes radioativas certificadas.

O LabSOCS (Laboratory Sourceless Object Calibration Software) é um programa computacional que realiza calibrações matemáticas de eficiência, sem necessidade de fontes radioativas. Teria sido necessário fazer comparações com padrões já estabelecidos para achar a eficiência caso não fosse usado o LabSOCS. Este software permite uma calibração rápida e precisa de várias geometrias sem necessidade de fontes de referência. O programa inclui um detector caracterizado e algoritmos computacionais para realizar a correção de auto-atenuação de energias de fótons na amostra, paredes de suporte de amostra e o próprio detector. Também fornece curvas de calibrações matemáticas para eficiência de detecção (SILVA, 2020).

As incertezas da calibração vão de 4% para altas energias (>500keV) e chegam a 15% para baixas energias (46.5 – 80 keV). A caracterização do detector pelo fabricante é a grande vantagem deste código, sendo necessário apenas inserir as características físicas e químicas da amostra e do porta amostra. A Figura 13 mostra o espectro em energia da radiação gama produzida pelos radionuclídeos contidos na solução líquida enviada ao laboratório para Intercomparação e a curva de eficiência calculada no Geometry Composer através do LabSOCS.

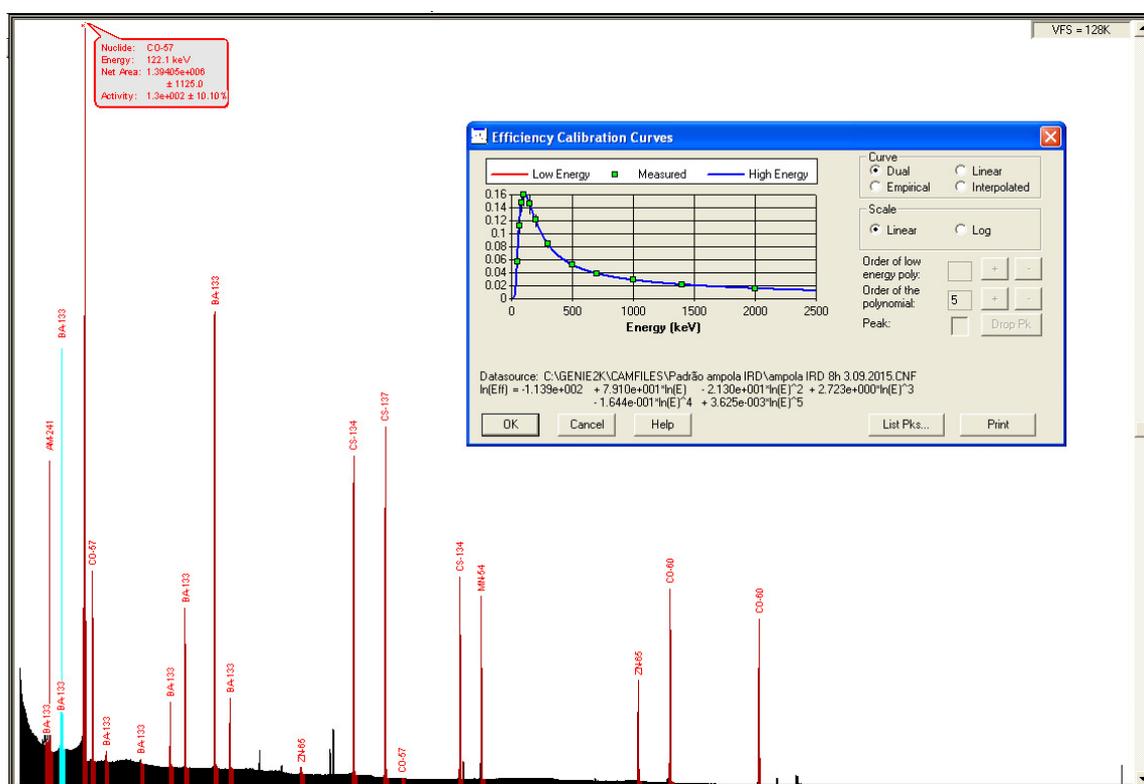


Figura 13: Espectro e curva de eficiência gerados com o uso de fonte padrão (produzida pelo LNMRI – IRD/CNEN).

Adaptado (LOPES, 2018).

Foi necessário desenhar a geometria utilizada em ambiente computacional inserindo as características físicas, químicas e geométricas do frasco e da amostra analisada. Após a modelagem geométrica, o software divide toda a região da fonte (porta-amostra e amostra) em 1024 voxels, e de forma aleatória escolhe um ponto em cada voxel e calcula a eficiência de detecção a partir dos valores encontrados. Depois o software dobra o número de voxels e faz todo o processo novamente, e obedecendo a critérios de convergência compara os valores. Caso os valores de eficiência simulados não convirjam, o número de voxels é dobrado novamente até obter a convergência satisfatória (SILVA, 2020). A Figura 14 mostra a visualização gráfica do Geometry Composer, integrante do pacote de softwares LabSOCS.

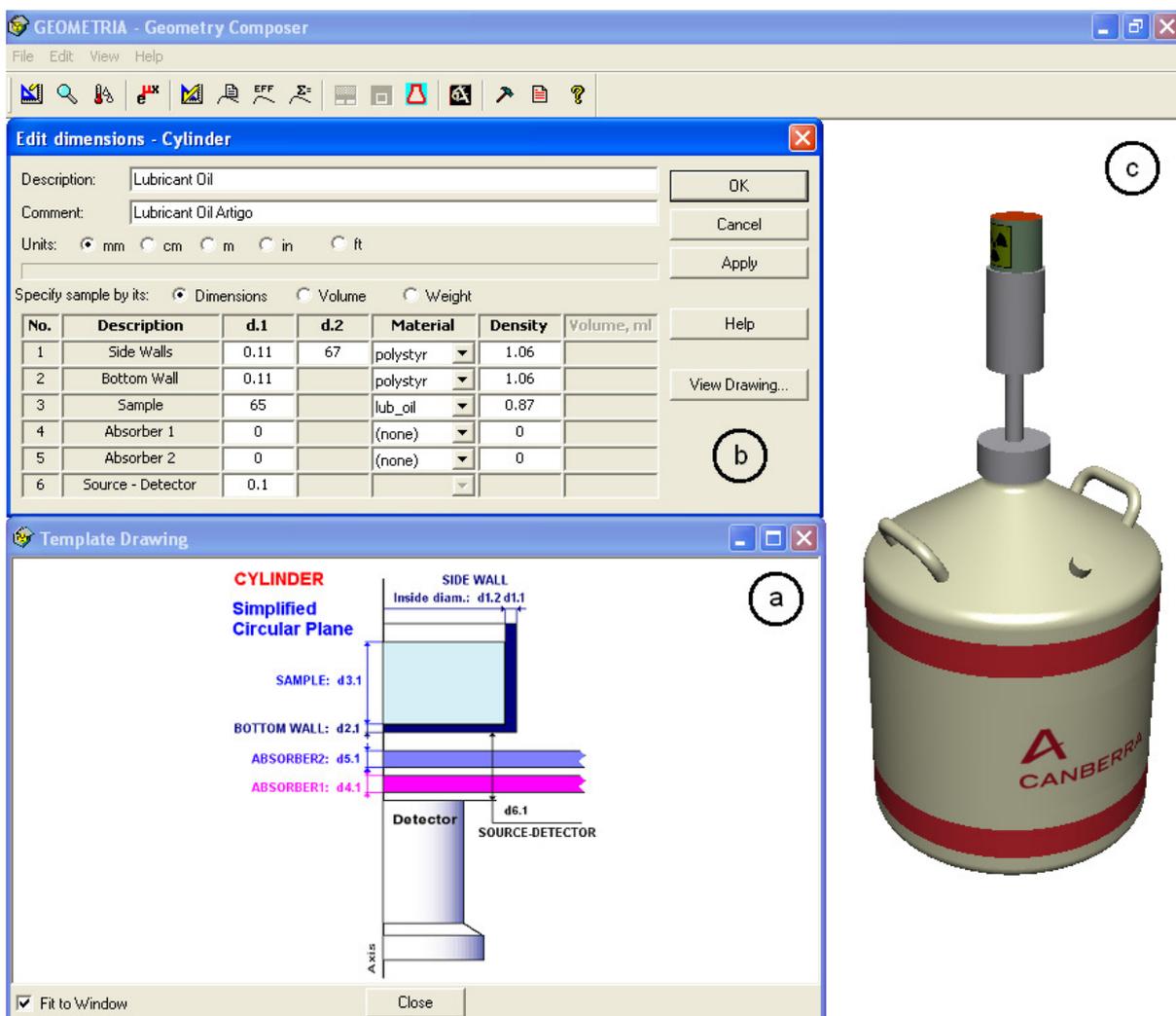


Figura 14: Visualização gráfica do Geometry Composer.

Em (a) pode-se observar o gabarito da geometria a ser modelada. Em (b) a matriz da caixa de diálogo onde devem ser inseridas as dimensões do frasco, como proposto em (a). Em (c) temos a visualização gráfica das inserções feitas através da geometria requerida. Fonte: Acervo do autor.

3.3 Validação do Sistema de Detecção e Curvas de Ajustes

A validação foi realizada utilizando fontes certificadas de três geometrias diferentes, já que é necessário comparar a eficiência e a calibração com o padrão pré-estabelecido pelo IRD. Fontes pontuais e ampolas com padrão líquido, ambas certificadas pela Divisão de Metrologia (DIMET) do Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI-IRD/CNEN). E um padrão radioativo de ^{40}K em uma geometria de formato marinelli, certificada pela AMETEK/Ortec (SER: 16200494 – M: 934322). O princípio básico para validação do sistema de detecção se dá a partir da comparação dos valores de eficiência de cada energia de emissão gama medidos experimentalmente e calculados pelo LabSOCS (SILVA, 2020).

Para obter o valor da eficiência de detecção experimental " E_{exp} ", é necessário saber qual a contagem gama do detector para uma certa energia ($E1$). Essa contagem foi feita em um tempo aproximado de 15 minutos, suficiente para que a incerteza da área atingisse valores inferiores a 0,5%. Posteriormente, utilizando as equações que regem o decaimento radioativo e os valores de atividade, foi estimado o número de emissões do radionuclídeo para aquele intervalo de tempo estabelecido anteriormente ($E2$). O valor da eficiência de detecção experimental dar-se-á pela razão $E1/E2$. Para o cálculo da eficiência simulada " $E_{LabSOCS}$ ", foi utilizada a metodologia discutida na seção 3.2. O desvio percentual entre os valores simulados e experimentais " D ", é dado de acordo com a equação 20 (SILVA, 2020).

$$D = \frac{E_{LabSOCS} - E_{exp.}}{E_{exp.}} \times 100 \quad (\text{equação 20})$$

Tal como na seção 3.2, a calibração em energia foi realizada com o auxílio do software Gamma Analysis do Genie 2000, que relaciona a informação obtida pelo analisador multicanal (DSA 1000) com unidades de energia (eV, keV, etc), através de um ajuste linear para o caso de duas linhas de energia, ou através de um ajuste quadrático caso três ou mais linhas de energia sejam utilizadas. A curva de ajuste em energia foi feita utilizando fontes radioativas certificadas junto ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD / CNEN). O ajuste linear foi feito utilizando 14 pontos experimentais de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Pontos experimentais utilizados para o ajuste linear em energia.

Adaptado de SILVA, 2020.

Radionuclídeos	Energia (keV)	Canal	Radionuclídeos	Energia (keV)	Canal
²⁴¹ Am	59,5	245	¹³³ Ba	383,9	1574
¹³³ Ba	81,0	333	²² Na	511,0	2094
¹⁵⁵ Eu	86,5	356	¹³⁷ Cs	661,7	2712
¹⁵⁵ Eu	105,3	433	⁶⁰ Co	1173,2	4812
¹³³ Ba	276,4	1133	²² Na	1274,5	5225
¹³³ Ba	302,8	1242	⁶⁰ Co	1332,5	5465
¹³³ Ba	356	1460	⁴⁰ K	1460,8	5989

A equação 21 representa a relação entre canal e energia para todo o espectro utilizado neste trabalho.

$$y = 0,24x - 0,13 \quad (\text{equação 21})$$

A energia corresponde ao eixo das ordenadas enquanto o canal corresponde ao eixo das abcissas. O coeficiente de determinação do ajuste é de $R^2 = 0,99$. O ajuste em energia para espectrometria gama é mostrado na Figura 15.

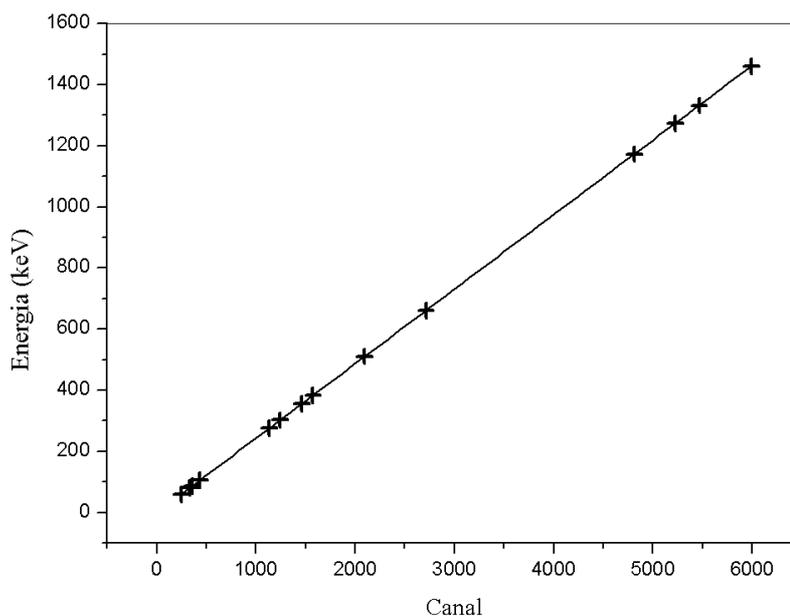


Figura 15: Reta de ajuste em energia para espectrometria gama.

Fonte: SILVA, 2020.

3.4 Especificação das Amostras

Foram coletadas 30 amostras de óleo lubrificante automotivo, mais especificamente para carros de passeio, todas fabricadas no Brasil, das principais marcas presentes no mercado. Esses óleos podem ser classificados (quanto à natureza do produto) em três tipos (ANP, 2019):

- i) Mineral: produzido a partir da combinação de óleos básicos do refino do petróleo mais aditivos;
- ii) Sintético: produzido a partir da combinação de óleos sintéticos obtidos pelo processo de refino severo do petróleo mais aditivos;
- iii) Semissintético: é a mistura de óleos básicos minerais com sintéticos mais aditivos.

Cerca de 1/3 das amostras é de cada tipo de óleo.

3.5 Procedimentos de Coleta e Tratamento das Amostras

A fim de evitar contaminações e oxidação, todos os óleos coletados são novos e foram recolhidos diretamente de embalagens plásticas de 1 ou de 5 litros ou a granel (tambor de 200 litros) e prontamente armazenadas em frascos cilíndricos de 250 mililitros de capacidade. Tais frascos são feitos de polietileno de alta densidade, sendo este material não reagente ao óleo. Cada frasco contém em média 200 ml de amostra de óleo. Uma vez coletada a amostra, o frasco é selado por meio de um batoque plástico (acessório que acompanha o frasco, cuja função é impedir vazamentos) e lacrado utilizando-se uma tampa com lacre (tampa que não pode ser removida sem ser destruída), conforme observado na Figura 16.



Figura 16: Amostras de óleo lubrificante automotivo.

Fonte: Acervo do autor.

Para determinar as massas das amostras, utilizou-se uma balança digital da marca Gehaka, modelo BG 4000, com sensibilidade de $\pm 0,01$ g (Figura 17).

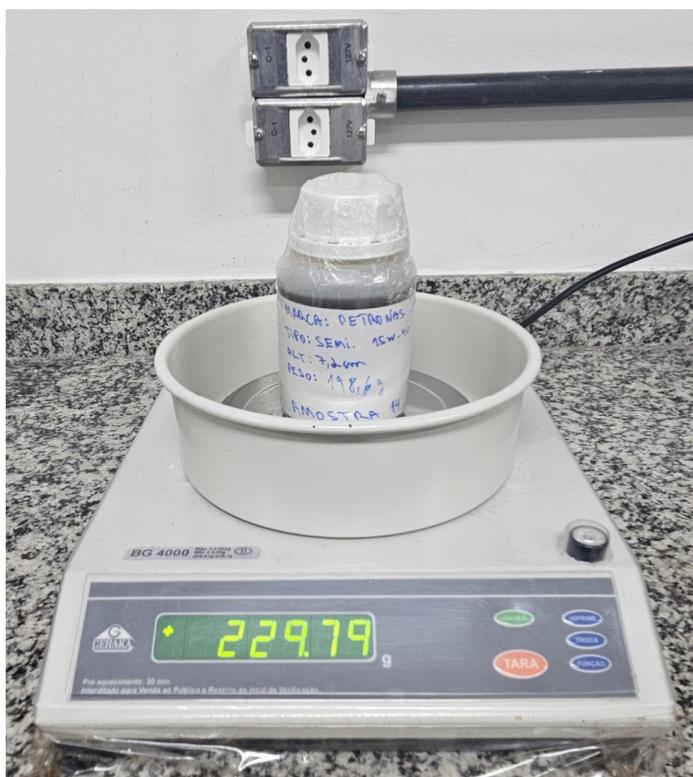


Figura 17: Balança de precisão utilizada para medir a massa das amostras.

Fonte: Acervo do autor.

Posteriormente as amostras foram armazenadas em local adequado (no Laboratório de Análise Ambiental e Simulação Computacional – LAASC) por um período de 45 dias, objetivando que as atividades dos radionuclídeos de interesse alcançassem a condição de equilíbrio radioativo secular.

Diferentes densidades resultam em diferentes valores para a correção de absorção dos fótons em cada amostra. Como todas as amostras possuem características físicas, químicas e geométricas equivalentes ou muito próximas, não houve a necessidade de usar o programa Geometry Composer para cada amostra, sendo a geometria feita neste programa a mesma para cada amostra.

4 Resultados e Discussões

Neste estudo, trinta amostras de óleo lubrificante automotivo foram analisadas utilizando espectrometria gama para aferir a concentração de atividade específica dos radionuclídeos ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K . Quase todas (93,33%) as amostras avaliadas para o ^{226}Ra apresentaram valores superiores à atividade mínima detectável (MDA). Cerca de 50% das amostras de ^{238}U ficaram acima do MDA. Entre 25% e 33% das amostras de ^{232}Th e ^{40}K observamos valores maiores que o MDA. Todas as amostras de ^{235}U foram inferiores ao MDA. Estes resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração de Atividade Específica

Fonte: Acervo do autor.

Atividade Específica \pm Incerteza (Bq.kg ⁻¹)					
	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{235}U	^{40}K
Amostra 01	< MDA	4,82 \pm 0,39	0,67 \pm 0,63	< MDA	< MDA
Amostra 02	< MDA	13,99 \pm 0,37	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 03	4,18 \pm 1,69	9,97 \pm 0,35	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 04	< MDA	5,83 \pm 0,27	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 05	< MDA	9,69 \pm 0,31	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 06	2,75 \pm 1,68	9,44 \pm 0,33	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 07	< MDA	6,75 \pm 0,31	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 08	3,00 \pm 2,44	9,46 \pm 0,42	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 09	2,95 \pm 1,95	8,71 \pm 0,38	< MDA	< MDA	5,60 \pm 5,22
Amostra 10	< MDA	2,19 \pm 0,32	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 11	< MDA	7,03 \pm 0,33	0,75 \pm 0,66	< MDA	< MDA
Amostra 12	2,76 \pm 1,82	2,77 \pm 0,37	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 13	1,82 \pm 1,61	4,98 \pm 0,32	< MDA	< MDA	6,81 \pm 4,80
Amostra 14	2,30 \pm 1,67	12,71 \pm 0,35	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 15	2,57 \pm 1,69	7,01 \pm 0,36	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 16	3,69 \pm 1,68	7,74 \pm 0,37	0,96 \pm 0,57	< MDA	5,43 \pm 5,09
Amostra 17	2,33 \pm 1,77	6,01 \pm 0,40	< MDA	< MDA	8,06 \pm 4,70
Amostra 18	1,95 \pm 1,83	5,86 \pm 0,36	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 19	2,37 \pm 1,11	2,13 \pm 0,42	< MDA	< MDA	6,01 \pm 4,89
Amostra 20	< MDA	5,59 \pm 0,38	0,78 \pm 0,58	< MDA	6,27 \pm 4,80
Amostra 21	< MDA	2,61 \pm 0,44	0,95 \pm 0,56	< MDA	< MDA
Amostra 22	2,32 \pm 1,66	10,07 \pm 0,34	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 23	2,19 \pm 1,66	6,62 \pm 0,32	0,75 \pm 0,55	< MDA	< MDA
Amostra 24	< MDA	5,21 \pm 0,32	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 25	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 26	3,15 \pm 2,00	5,16 \pm 0,39	0,87 \pm 0,60	< MDA	6,01 \pm 4,98
Amostra 27	< MDA	10,60 \pm 0,36	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 28	< MDA	4,90 \pm 0,38	< MDA	< MDA	< MDA
Amostra 29	3,00 \pm 1,78	< MDA	< MDA	< MDA	6,88 \pm 5,48
Amostra 30	2,08 \pm 1,63	14,91 \pm 0,33	< MDA	< MDA	5,15 \pm 4,65

Verifica-se que a incerteza associada à concentração de atividade dos radionuclídeos ^{232}Th e ^{40}K é alta. Por este motivo, assim como pela baixa concentração de atividade, considera-se que as amostras são pobres quanto aos isótopos ^{232}Th , ^{40}K e ^{235}U (todos os valores do ^{235}U foram abaixo do MDA).

4.1 Análise Quanto ao Tipo de Óleo

Conforme mencionado no Capítulo 3, o óleo lubrificante automotivo é classificado em 3 tipos (mineral, semissintético e sintético).

A fim investigar se os tipos de óleo têm alguma correlação com os valores de concentração de atividade específica, utilizou-se a ferramenta estatística diagrama de caixa para observar se as concentrações de ^{238}U e ^{226}Ra (as maiores dentre os radionuclídeos analisados) apresentam alguma tendência (Figuras 18 e 19).

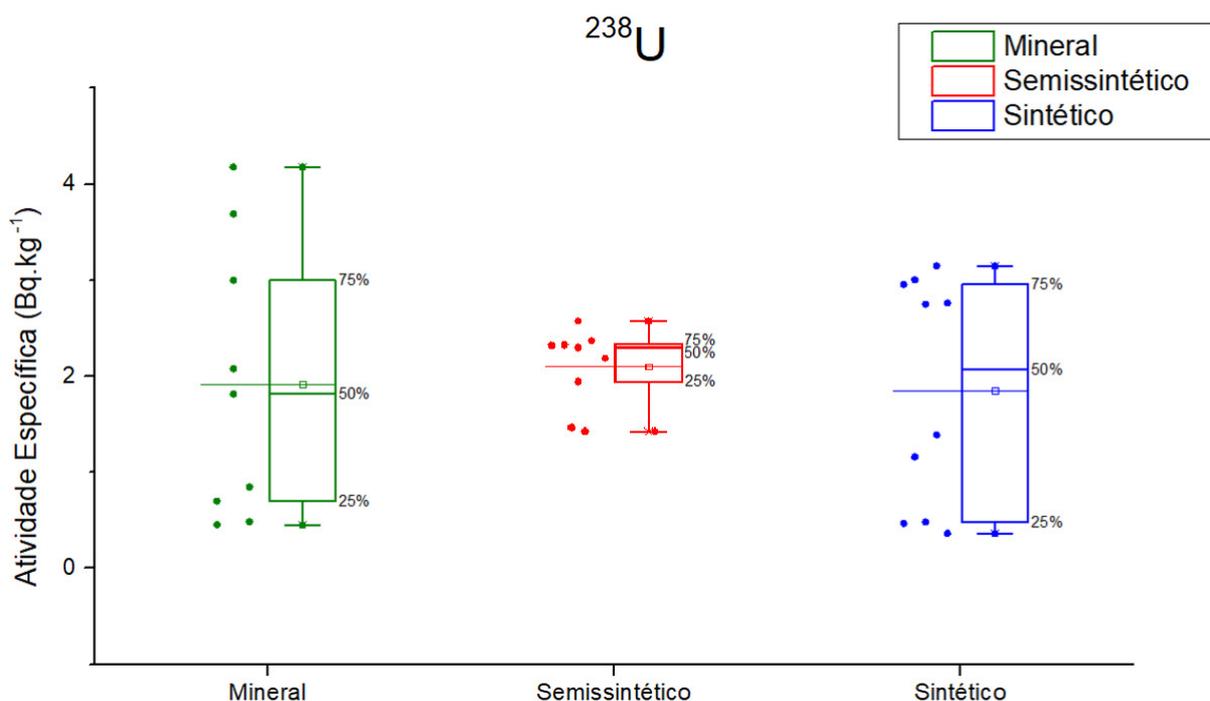


Figura 18: Diagrama de caixa – Atividade específica do ^{238}U .

Fonte: Acervo do autor.

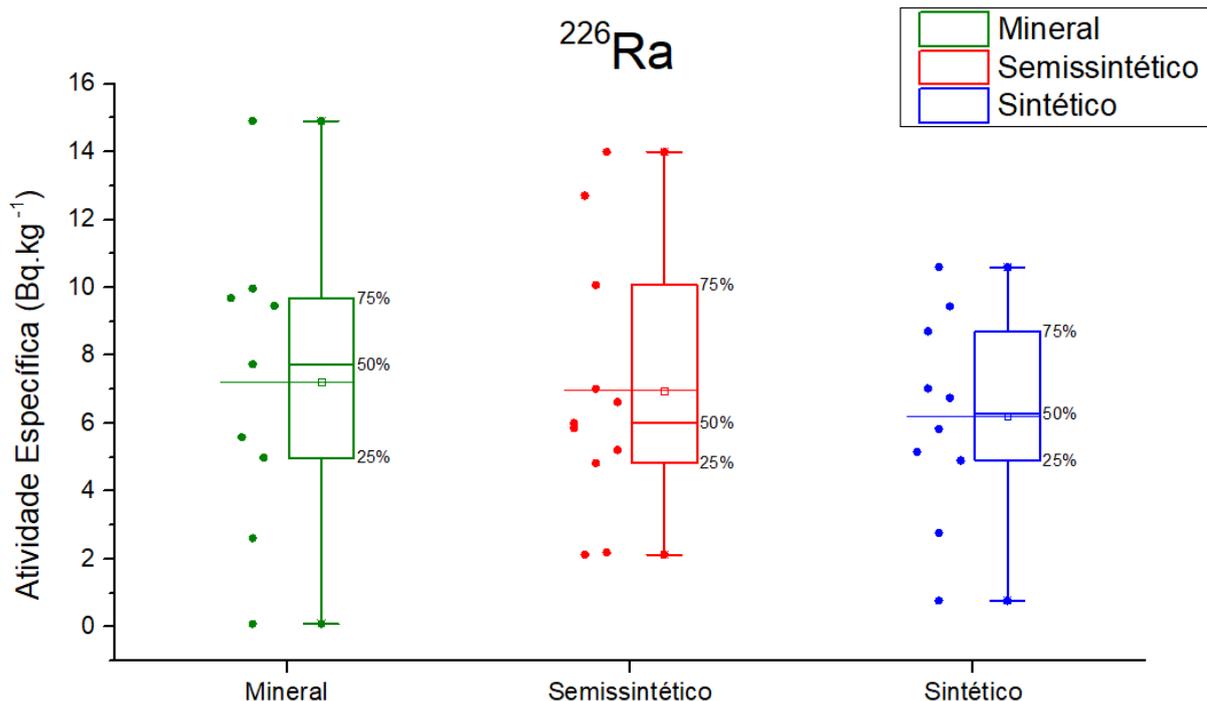


Figura 19: Diagrama de caixa – Atividade específica do ^{226}Ra .

Fonte: Acervo do autor.

O diagrama de caixa (também conhecido como “*box plot*”) dá uma síntese gráfica da distribuição de uma amostra. Seu gráfico apresenta qual é a forma, a tendência central e a variabilidade da amostra analisada. Sua aplicação é uma alternativa a outros métodos conhecidos como o histograma, por exemplo.

Observando-se as caixas, não foram constatadas tendências ou discrepâncias que indiquem variação da concentração de atividade quanto ao tipo de óleo.

4.2 Índices de Perigo

4.2.1 Índices de Perigo Externo e Interno

A média dos índices de perigo externo e interno (H_{ex} e H_{in}), calculados através das equações 16 e 17, foram de 0,0195 e 0,0378. O valor máximo de H_{ex} foi de 0,0414 na amostra 30 e o valor mínimo foi de 0,0002 na amostra 25, e o valor máximo de H_{in} foi de 0,0817 na amostra 30 e o valor mínimo foi de 0,0004 na amostra 25. Da totalidade das amostras, verificou-se que todos os H_{ex} e H_{in} estavam na faixa normal (todos abaixo da unidade). Os valores dos índices H_{ex} e H_{in} devem ser inferiores à unidade (<1) para que o risco da radiação seja insignificante (SAM e ABBAS, 2010). A Figura 20 mostra uma síntese dos valores da taxa

de dose $\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ e dos índices de perigo externo e interno (H_{ex} e H_{in}), obtidos no presente estudo.

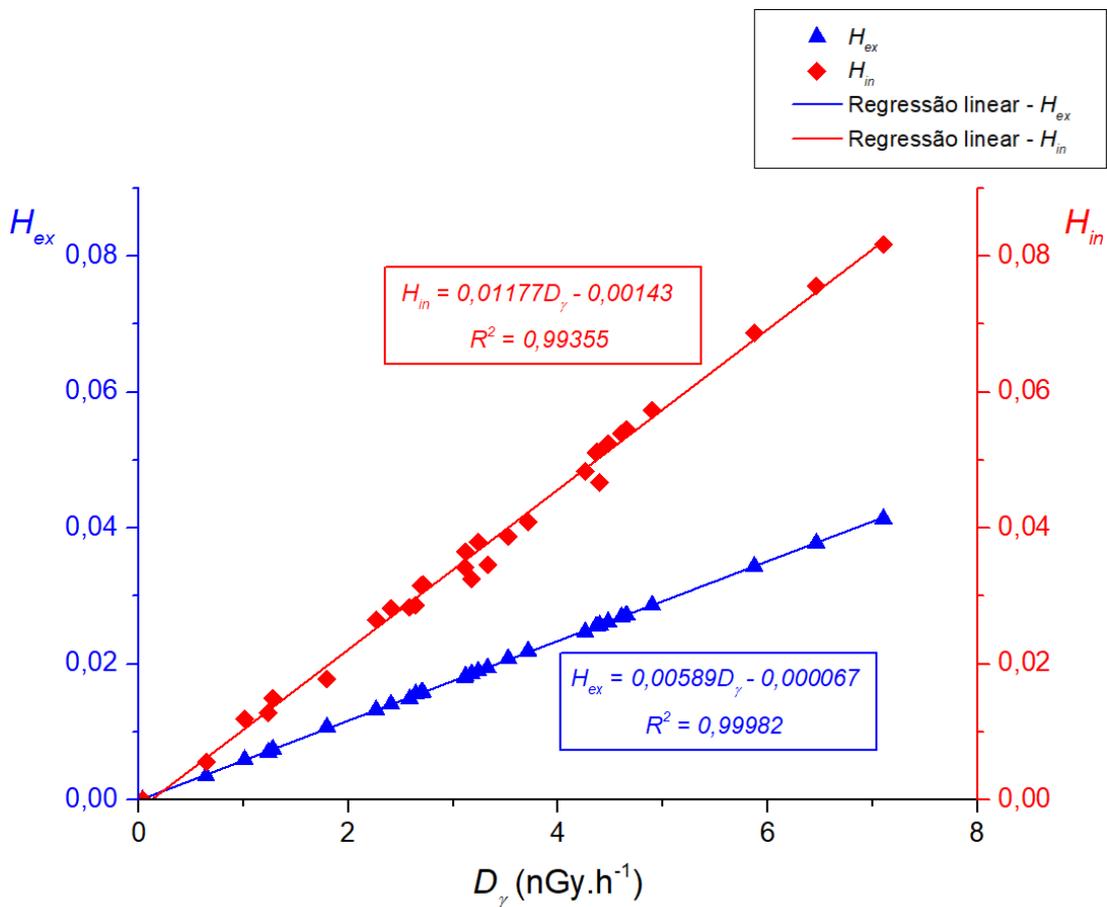


Figura 20: H_{ex} e H_{in} em função de D_{γ} ($\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$).

Fonte: Acervo do autor.

As relações de ajuste entre D_{γ} e H_{ex} e H_{in} obtidas foram:

$$H_{ex} = 0,00589D_{\gamma} - 0,000067 \quad (\text{equação 22})$$

$$H_{in} = 0,01177D_{\gamma} - 0,00143 \quad (\text{equação 23})$$

4.2.2 Dose Efetiva Anual

A taxa de dose efetiva externa e interna em unidades de mSv/ano foi calculada usando as equações 14 e 15, respectivamente. Os valores médios do equivalente de dose eficaz anual (AEDE) devido à radiação gama terrestre em ambientes externos e internos obtidos para as amostras foram de 0,004087 e 0,016347 mSv/ano . O valor máximo de $AEDE_{out}$

(mSv/ano) foi de 0,008711 na amostra 30, e o valor mínimo foi de 0,000045 na amostra 25, e o valor máximo de $AEDE_{in}$ (mSv/ano) foi de 0,034845 na amostra 30, e o valor mínimo foi de 0,000181 na amostra 25, conforme mostrado na Figura 21.

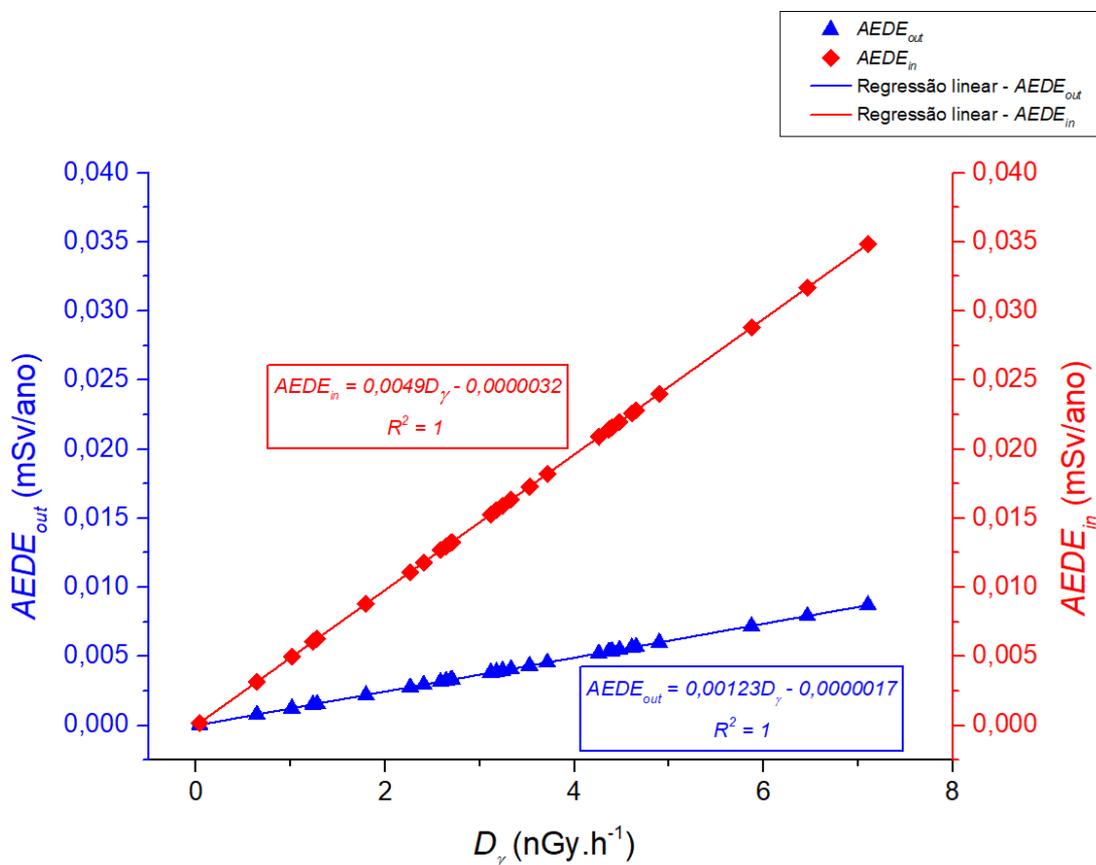


Figura 21: $AEDE_{out}$ e $AEDE_{in}$ em função de D_γ ($\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$).

Fonte: Acervo do autor.

As relações de ajuste entre D_γ e $AEDE_{out}$ e $AEDE_{in}$ obtidas foram:

$$AEDE_{out} = 0,00123D_\gamma - 0,0000017 \quad (\text{equação 24})$$

$$AEDE_{in} = 0,0049D_\gamma - 0,0000032 \quad (\text{equação 25})$$

4.2.3 Índice Gama Representativo

O valor do índice gama representativo ($I_{\gamma r}$) para as amostras foi determinado usando a equação 18. O valor máximo foi de 0,1028 na amostra 30, o valor mínimo foi de 0,0005 na amostra 25 e a média foi de 0,0484. A Figura 22 mostra uma síntese dos valores da taxa de dose em $\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$, do $I_{\gamma r}$ e atividades equivalentes de rádio (Ra_{eq}).

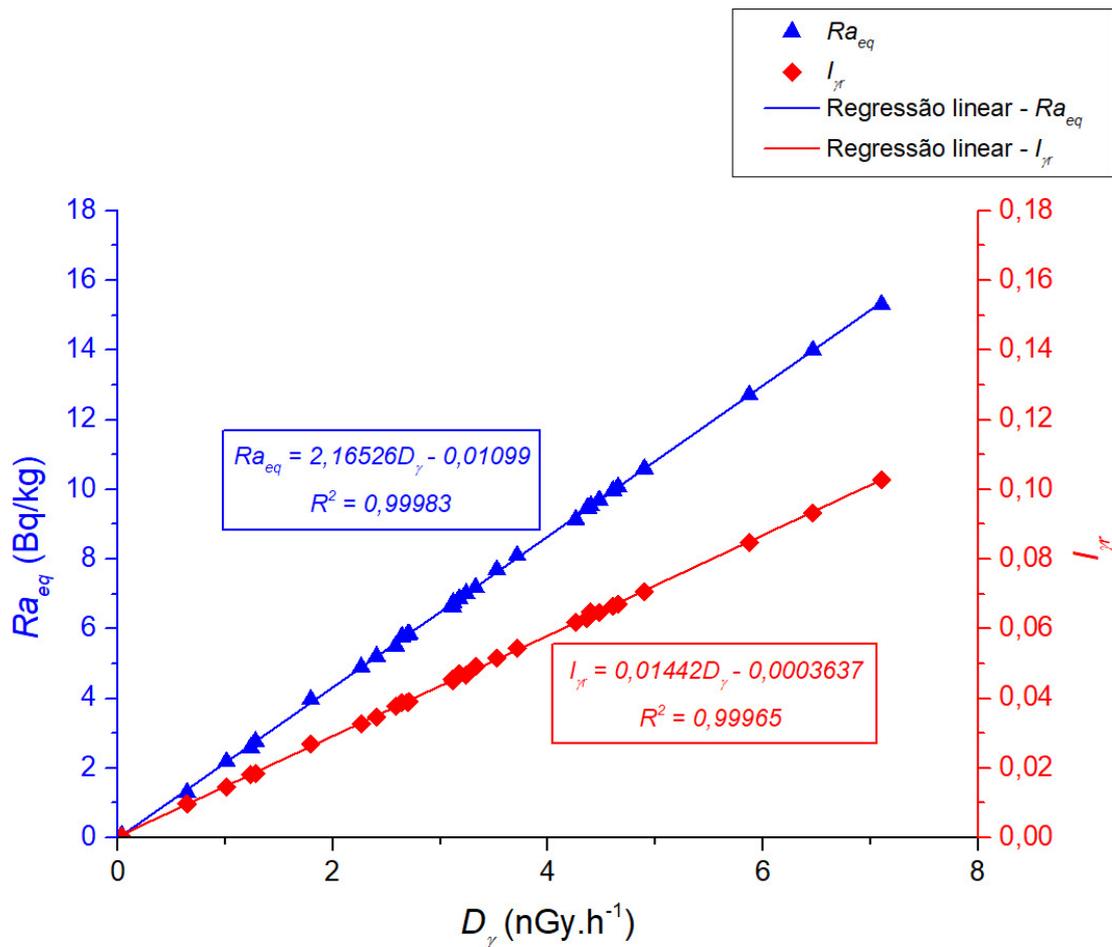


Figura 22: Ra_{eq} e $I_{\gamma r}$ em função de D_{γ} (nGy.h⁻¹).

Fonte: Acervo do autor.

Como pode ser visto nesta figura, as relações tiveram correlação positiva entre esses parâmetros, sendo deduzidas as equações de ajuste (equações 26 e 27). Estas equações permitem calcular os índices Ra_{eq} e $I_{\gamma r}$ conhecendo os valores da taxa de dose apenas para as amostras nas mesmas condições.

As relações de ajuste entre D_{γ} e Ra_{eq} e $I_{\gamma r}$ obtidas foram:

$$Ra_{eq} = 2,16526D_{\gamma} - 0,01099 \quad (\text{equação 26})$$

$$I_{\gamma r} = 0,01442D_{\gamma} - 0,0003637 \quad (\text{equação 27})$$

4.3 Resultados Gerais

Tabela 4: Índices de Perigo da Radiação.

Fonte: Acervo do autor.

Amostra	Ra_{eq} (Bq/kg)	D_V (nGy.h ⁻¹)	AEDE (mSv/ano)			I_{yr}	Índice de Perigo	
			$AEDE_{in}$	$AEDE_{out}$	$AEDE_{in+out}$		H_{in}	H_{ex}
01	5,78	2,64	0,012965	0,003241	0,016206	0,0388	0,0286	0,0156
02	13,99	6,46	0,031707	0,007927	0,039633	0,0933	0,0756	0,0378
03	9,97	4,61	0,022596	0,005649	0,028245	0,0665	0,0539	0,0269
04	5,83	2,69	0,013213	0,003303	0,016516	0,0389	0,0315	0,0158
05	9,69	4,48	0,021961	0,005490	0,027452	0,0646	0,0524	0,0262
06	9,44	4,36	0,021395	0,005349	0,026743	0,0629	0,0510	0,0255
07	6,75	3,12	0,015298	0,003825	0,019123	0,0450	0,0365	0,0182
08	9,46	4,37	0,021440	0,005360	0,026800	0,0631	0,0511	0,0256
09	9,14	4,26	0,020886	0,005221	0,026107	0,0618	0,0482	0,0247
10	2,19	1,01	0,004963	0,001241	0,006204	0,0146	0,0118	0,0059
11	8,10	3,71	0,018217	0,004554	0,022772	0,0544	0,0409	0,0219
12	2,77	1,28	0,006278	0,001569	0,007847	0,0185	0,0150	0,0075
13	5,50	2,58	0,012680	0,003170	0,015850	0,0377	0,0283	0,0149
14	12,71	5,87	0,028806	0,007201	0,036007	0,0847	0,0687	0,0344
15	7,01	3,24	0,015887	0,003972	0,019859	0,0467	0,0379	0,0189
16	9,53	4,40	0,021577	0,005394	0,026971	0,0648	0,0467	0,0258
17	6,63	3,11	0,015270	0,003817	0,019087	0,0454	0,0342	0,0179
18	5,86	2,71	0,013281	0,003320	0,016601	0,0391	0,0317	0,0158
19	2,59	1,23	0,006057	0,001514	0,007571	0,0182	0,0128	0,0070
20	7,19	3,33	0,016328	0,004082	0,020410	0,0492	0,0345	0,0194
21	3,97	1,80	0,008809	0,002202	0,011012	0,0269	0,0178	0,0107
22	10,07	4,65	0,022823	0,005706	0,028528	0,0671	0,0544	0,0272
23	7,69	3,52	0,017288	0,004322	0,021610	0,0516	0,0387	0,0208
24	5,21	2,41	0,011808	0,002952	0,014760	0,0347	0,0282	0,0141
25	0,08	0,04	0,000181	0,000045	0,000227	0,0005	0,0004	0,0002
26	6,87	3,17	0,015574	0,003894	0,019468	0,0471	0,0325	0,0186
27	10,60	4,90	0,024024	0,006006	0,030030	0,0707	0,0573	0,0286
28	4,90	2,26	0,011105	0,002776	0,013882	0,0327	0,0265	0,0132
29	1,30	0,64	0,003153	0,000788	0,003941	0,0097	0,0056	0,0035
30	15,31	7,10	0,034845	0,008711	0,043557	0,1028	0,0817	0,0414
Desvio	3,54	1,64	0,008	0,002	0,010	0,024	0,019	0,010
Média	7,20	3,33	0,016347	0,004087	0,020434	0,0484	0,0378	0,0195
Limite Anual	370	55	0,48	0,48	1	1	<1	1

Conforme observado na Tabela 4, todos os Índices de Perigo da Radiação estão abaixo do limite anual (limite médio mundial anual tolerado).

4.4 Comparação com Outros Trabalhos

Nota-se que a análise da radiação presente em derivados de petróleo ainda carece de pesquisa, pois poucos são os trabalhos nesta área. Mais especificamente, quanto ao produto alvo deste trabalho (óleo lubrificante automotivo), foi encontrado somente alguns trabalhos realizados em um único país (Irã). A seguir, será feita uma comparação destes trabalhos com os resultados obtidos neste trabalho.

Os estudos de Kadhim *et al.* (2017) e de Karim *et al.* (2016) seguiram uma metodologia bastante similar à utilizada neste trabalho, porém as amostras de óleo lubrificante são

oriundas de outros países (Alemanha, Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos, França, Holanda, Irã, Japão, Jordânia e Kuwait). Tais estudos e tal comparação são interessantes, pois as características físico-químicas do petróleo variam muito de um local de extração (jazida) para outro (DELGADO e GAUTO, 2021), o que pode ocasionar uma maior ou menor concentração de NORM em sua composição.

As Tabelas 5 e 6 mostram os resultados destes estudos.

Tabela 5: Kadhim *et al.* (2017) – Índices de Perigo da Radiação

Samples code	²³⁸ U (Bq/l)	²³² Th(Bq/l)	⁴⁰ K (Bq/l)	Ra _{eq} (Bq/l)	D _γ (nGy/h)	(A.E.D.E) (mSv/y)		I _{γr}	Hazard index	
						(AEDE) _{in}	(AEDE) _{out}		H _{int}	H _{ext}
B2	2.30	B.D.L	9.96	3.07	1.48	0.007	0.002	0.022	0.015	0.008
B3	4.87	B.D.L	1.50	4.99	2.31	0.011	0.003	0.033	0.027	0.013
B4	4.45	1.23	12.07	7.14	3.32	0.016	0.017	0.050	0.031	0.019
B5	5.62	4.84	15.32	13.72	6.24	0.031	0.008	0.096	0.052	0.037
B6	1.66	B.D.L	14.32	2.76	1.36	0.007	0.010	0.021	0.012	0.007
B7	4.60	B.D.L	4.61	4.95	2.32	0.019	0.020	0.034	0.026	0.013
B8	2.88	2.300	6.40	6.66	3.03	0.015	0.026	0.046	0.026	0.018
Min.				1.73	0.82	0.004	0.002	0.012	0.009	0.005
Max.				13.72	6.24	0.031	0.037	0.096	0.0522	0.037
Ave.				5.88	2.69	0.014	0.016	0.041	0.024	0.017
Worldwide Ave.				370 [14]	55 [14]	20 [14]	1 [14]	1 [15]	<1 [16]	1 [16]

Tabela 6: Karim *et al.* (2016) – Índices de Perigo da Radiação

No.	U-238 (Bq/l)	Th-232 (Bq/l)	K-40 (Bq/l)	Ra _{eq} (Bq/l)	D _γ (nGy/h)	(A.E.D.E) (mSv/y)		I _γ	Hazard index	
						E _{in}	E _{out}		H _{in}	H _{ex}
1	12.340	11.450	97.530	36.223	16.684	0.082	0.020	0.262	0.131	0.098
2	21.220	17.540	103.640	54.282	24.720	0.121	0.030	0.386	0.204	0.147
3	14.340	13.870	221.340	51.217	24.232	0.119	0.030	0.382	0.177	0.138
4	20.440	20.460	201.740	65.232	30.214	0.148	0.037	0.475	0.231	0.176
5	18.340	13.530	143.760	48.757	22.640	0.111	0.028	0.353	0.181	0.132
6	22.510	26.640	165.550	73.353	33.394	0.164	0.041	0.527	0.259	0.198
7	16.680	17.750	213.230	58.481	27.319	0.134	0.034	0.431	0.203	0.158
8	19.870	21.850	200.750	66.573	30.749	0.151	0.038	0.485	0.234	0.180
9	20.450	15.620	176.520	56.379	26.243	0.129	0.032	0.410	0.208	0.152
10	22.520	20.080	189.610	65.834	30.439	0.149	0.037	0.477	0.239	0.178
Ave.	18.871	17.879	171.367	57.633	26.663	0.131	0.033	0.419	0.207	0.156

Confrontando este trabalho com os Kadhim *et al.* (2017) e de Karim *et al.* (2016), observa-se que todos apresentam Índices de Perigo da Radiação abaixo do limite anual tolerado. Nota-se também que os valores apresentados por Karim *et al.* (2016), embora abaixo dos limites tolerados, foram bem superiores aos valores apresentados por este trabalho e por Kadhim *et al.* (2017). Isto pode ser explicado pelo fato da concentração de atividade específica dos radionuclídeos ser maior nas amostras analisadas por Karim *et al.* (2016), o que implica na matéria-prima (petróleo) utilizada na produção dos óleos analisados conter maior concentração de NORM.

5 Conclusões

Neste trabalho foi determinada a concentração de atividade específica dos radionuclídeos ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K presentes em óleo lubrificante automotivo (produzidos no Brasil e de diferentes fabricantes) utilizando espectrometria gama de alta resolução em um detector de germânio hiperpuro (HPGe) e também foram calculados os valores dos Índices de Perigo da Radiação. Dado o interesse no estudo da ocorrência de NORM em subprodutos de petróleo e a pouca produção acadêmica sobre este assunto, este trabalho se mostrou relevante como uma contribuição nesta área.

As amostras de óleo lubrificante analisadas apresentaram uma baixa Concentração de Atividade Específica, sendo os radionuclídeos mais expressivos o ^{226}Ra e o ^{238}U . Pode-se constatar também a escassez de ^{232}Th e ^{40}K e ainda valores de ^{235}U abaixo do mínimo detectável.

Os Índices de Perigo da Radiação foram baixos, sendo todos abaixo do limite anual tolerado, logo os óleos lubrificantes analisados não oferecem perigo para a saúde humana (quanto à exposição à radiação ionizante).

Ao se traçar uma comparação com os trabalhos afins de Kadhim *et al.* (2017) e de Karim *et al.* (2016), notam-se resultados parecidos, com concentrações de atividade e índices baixos. Todavia, os resultados médios de Karim *et al.* (2016) foram cerca de 10 vezes maiores que os deste trabalho e os de Kadhim *et al.* (2017). Acredita-se que uma possível explicação para este fato seja que o petróleo utilizado na produção dos lubrificantes analisados por Karim *et al.* (2016) seja de um reservatório (jazida) onde a concentração de NORM agregada ao óleo cru seja maior, uma vez que cada campo de exploração de petróleo tem particularidades bem distintas ou, ainda, é factível uma planta industrial menos eficiente no que tange à qualidade de refino dos derivados de petróleo utilizados na elaboração dos lubrificantes analisados por Karim *et al.* (2016).

Outro ponto a se observar deste comparativo é a indicação de que o processo industrial de síntese de lubrificantes diminua drasticamente a quantidade de NORM presente no produto final, uma vez que o petróleo bruto vai perdendo materiais (que contém NORM) ao longo da extração deste óleo (em incrustações, borras etc.) e nas etapas do seu beneficiamento (filtragem, aquecimento, centrifugação etc.).

Desta forma, avalia-se que os objetivos e metas deste trabalho foram alcançados e como sugestão para trabalhos futuros é proposta a avaliação do óleo base utilizado para fazer lubrificantes em conjunto com o produto final, a fim de se comparar as concentrações de atividade específica e Índices de Perigo da Radiação antes e após o processo industrial de elaboração de óleos lubrificantes.

Referências Bibliográficas

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) – “Resolução ANP Nº 804, de 20.12.2019”. DOU de dezembro de 2019. Diário Oficial da União (2019).

BARATTA, E.J. – “Radon, Radium and Uranium in drinking water”. Lewis Publisher, Washington DC, pp. 203-213 (1990).

BERETKA, J., MATHEW, P.J. – “Natural radioactivity of Australia Building materials industrial wastes and by-products”, Health Phy. 48, 87-95 (1985).

CANBERRA INDUSTRIES – “Genie™ 2000 3.3: Operations Manual”. EUA (2012).

CAVALCANTE, F. – “Avaliação da Radioatividade Natural e Artificial em Rações Comerciais para Animais Domésticos”. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (2017).

DA CRUZ, Rosana Petinatti – “Estudo da Composição Química de Borrás e Incrustações Oriundas das Atividades de Produção de Petróleo e sua Correlação com a Radioatividade Natural – Estudo de Caso: Bacia de Campos, Brasil”. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2002).

DELGADO, F., GAUTO, M. – “Petróleo: Qualidade Físico-Químicas, Preços e Mercados”. Disponível em: <https://repositorio.fgv.br/server/api/core/bitstreams/57495871-ed00-4f15-b3e1-7b5bf032bb74/content>. FGV Energia Publicações (2021).

FIRESTONE, R.B., SHIRLEY, V.S., CHU, S.Y.F., BAGLIN, C.M., ZIPKIN, J. – “Table of isotopes”. U.S.: Wiley-Interscience. Version 1.0, CD ROM Edition, 14.193 p (1996).

HUSHARI, M., AL-KINANI, A.T., AL-SULAITI, H., ALSADIG, I.A. – “Norm in Soil and Sludge Samples in Dukhan Oil Field, Qatar State”. Brazilian Journal of Radiation Sciences (2015).

IAEA (International Atomic Energy Agency) – “Measurement of Radionuclides in Food and the Environment”. Vienna (1989).

ICRU (International Commission on Radiation Units and Measurements), Report 96 – “Dosimetry-Guided Radiopharmaceutical Therapy”. Journal of the ICRU Vol. 21(1) 1-212 (2021).

KADHIM N.F., ADNAN O.H., RIDHA A.A. – “Studying the Radioactivity of Local and Imported Cars Oil in Baghdad Using High Purity Germanium Detector”. Nuclear Science. Vol. 2, No. 2, 2017, pp. 37-43. DOI: 10.11648/j.ns.20170202.12 (2017).

KAPLAN, I. – “Física Nuclear”. 2.edição. Rio de Janeiro, RJ, Guanabara Dois (1978).

KARIM, M.S., DAROYSH, H.H., HAMEED, T.K. – “Measurement of Radioactivity in Some Motor Oil Samples by Using (HPGe) Detector”. American Journal of Modern Energy. Vol. 2, No. 2, 2016, pp. 5-9. DOI: 10.11648/j.ajme.20160202.11 (2016).

KATHREN, R.L. – “NORM sources and their origins”. Applied Radiation and Isotopes, v. 49, n.3, pp. 149-168 (1998).

KETCHAM, R.A. – “An improved method for determination of heat production with gamma-ray scintillation spectrometry”. Chemical Geology, v. 130, issues 3-4, pp. 175-194 (1996).

KNOLL, G.F. – “Radiation Detection and Measurement”. 4th Edition. New York, U.S.A., John Wiley & Sons, Inc. (2010).

LOPES, J.M. – “Dose Efetiva Comprometida Devido aos Radionuclídeos ^{40}K , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th Contidos nos Alimentos da Dieta da População do Estado do Rio de Janeiro”. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Nuclear (PEN) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (2018).

MINTY, B.R.S. – “Fundamentals of gamma-ray spectrometry”. Article in AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics, 17(2), 39-50 (1997).

SAM, A.K., ABBAS, N. – “Assessment of radioactivity and associated hazards in local and imported cement types used in Sudan”, Journal of Radiation Protection Dosimetry 88, 225-260 (2010).

SANTOS JÚNIOR, J.A. – “Avaliação Radiométrica do U-238, Ra-226, Th-232 E K-40 em uma Área Anômala do Agreste de Pernambuco”. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (2009).

SANTOS JÚNIOR, J.A., AMARAL, R.S., SILVA, C.M., MENEZES, R.S.C., BEZERRA, J.D. – “Estudo comparativo entre detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de U-238, TH-232 e K-40 em amostras de solo”. Universidade Federal de Pernambuco. Scientia Plena. Vol.5, Num.4 (2009).

SANTOS JÚNIOR, J.A., CARDOSO, J.J.R.F., SILVA C.M., SILVEIRA S.V., AMARAL R.S. – “Analysis of the ^{40}K levels in soil using gamma spectrometry”. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 48, n. spe2, p. 221–228 (2005).

SILVA, L.B. – “Cálculo de Dose Efetiva Comprometida e Estimativa de Incidência de Câncer Devido a Ingestão de ^{40}K , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th em Grãos da Dieta da População do Município de Poços de Caldas (MG)”. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Nuclear (PEN) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (2020).

TAEK (Turkish Atomic Energy Authority) – “Türkiye İçin Doz Değerlendirmeleri”. Milenyum Form Ofset, Ankara (2007).

TAUHATA, L., SALATI, I.P.A., DI PRINZIO, R., DI PRINZIO, M.A.R.R. – “Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos”. 10ª Revisão, IRD/CNEN (2014).

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation) – “Sources and effects of ionizing radiation. Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly, with scientific annexes” United Nations, New York (2000).

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation) – “Sources and Effects of Ionizing Radiation: Sources Annex B. Exposures of the Public and Workers from Various Sources of Radiation”. United Nations Publications. [S.l: s.n.] (2008).