

## Capítulo 5

### Resultados e discussão

#### 5.1. Qualidade das determinações de urânio realizadas

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

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

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

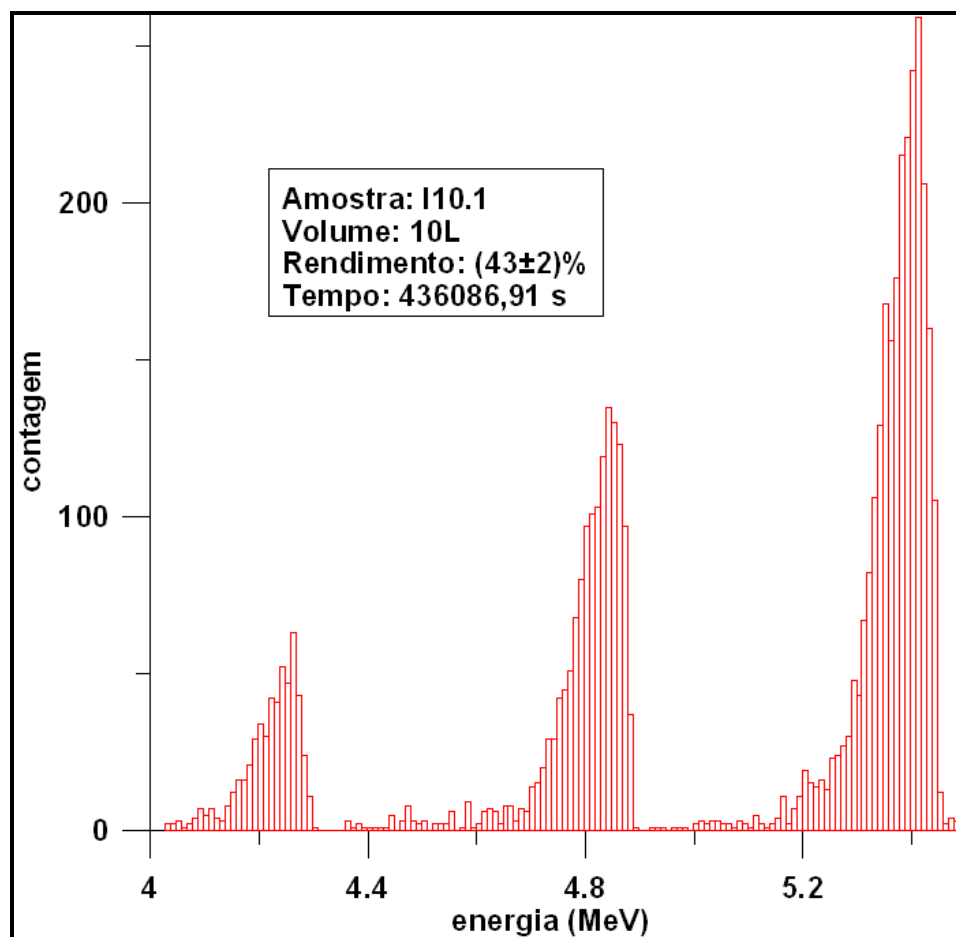


Figura 5.1 – Espectro alfa obtido na análise da décima coleta do poço de Itu.

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

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

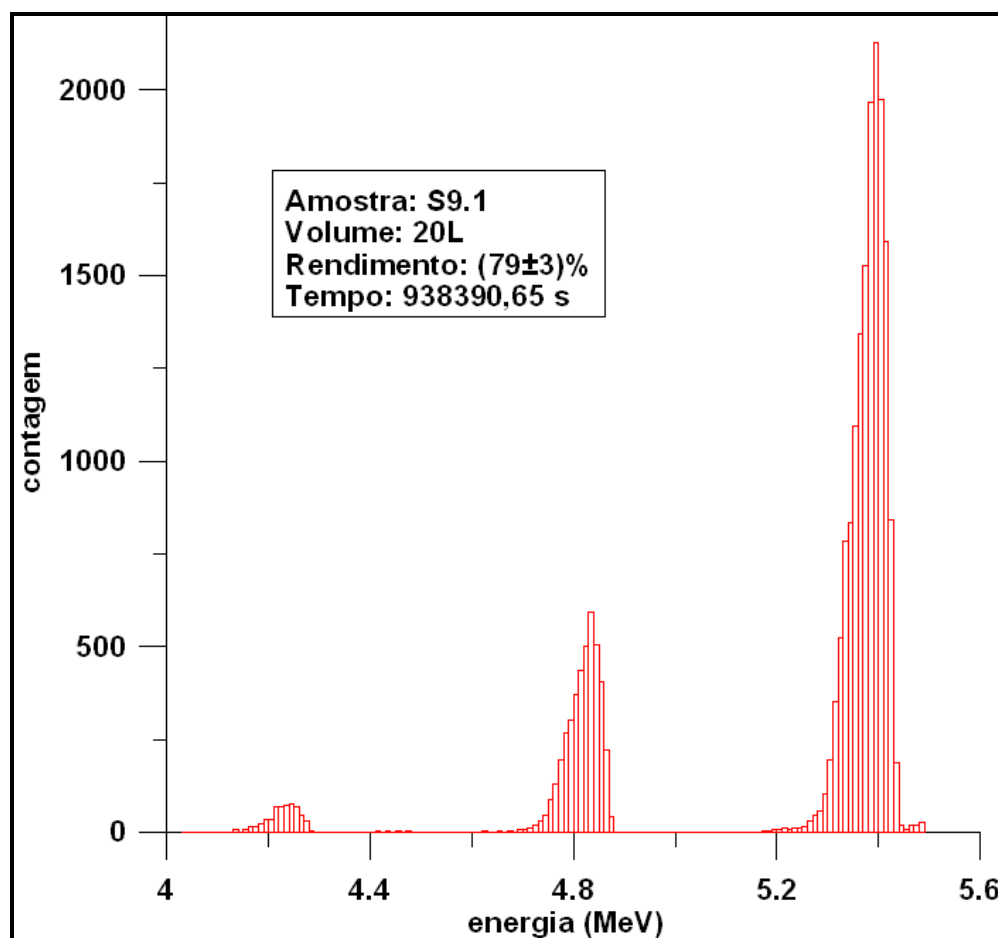


Figura 5.2 – Espectro alfa obtido na análise da nona coleta do poço de Salto.

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

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

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

Tabela 5.1 - continuação

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

Tabela 5.1 - continuação

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

Tabela 5.1 - continuação

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

nd = não determinado

\* água muito turva (amarronzada) nessa coleta.

Tabela 5.1 - continuação



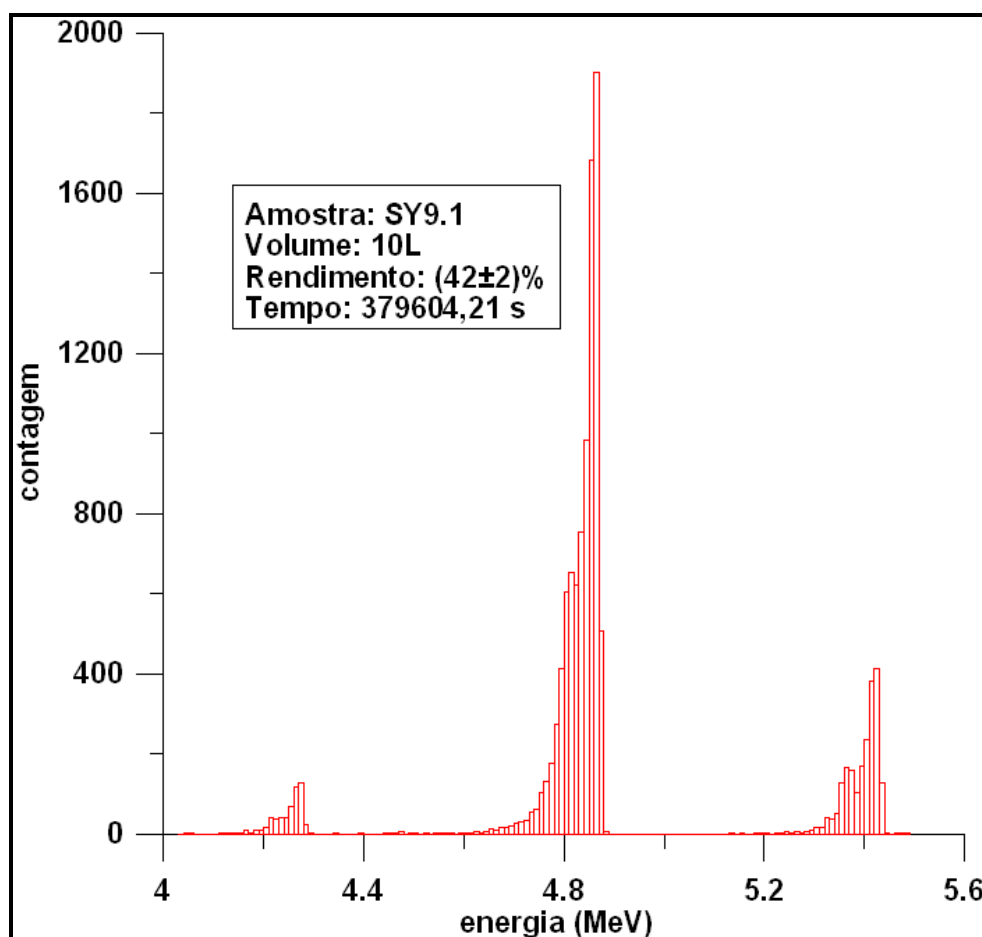


Figura 5.3 – Espectro alfa obtido na análise da nona coleta do poço Salto Y.

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

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

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

---

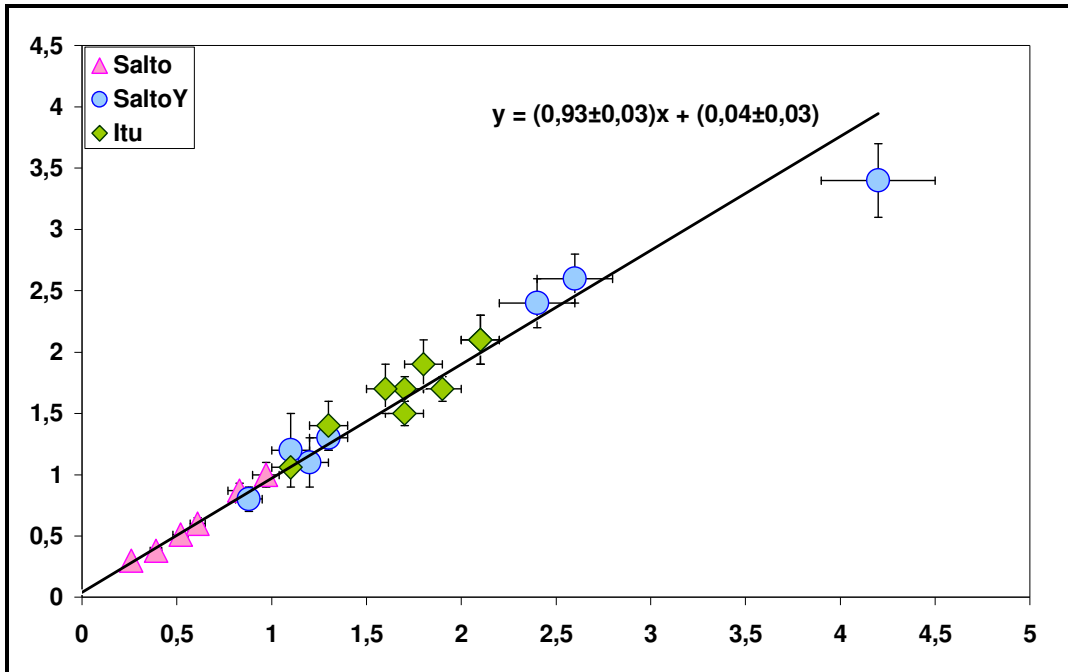


Figura 5.4 – Comparação entre as concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata.

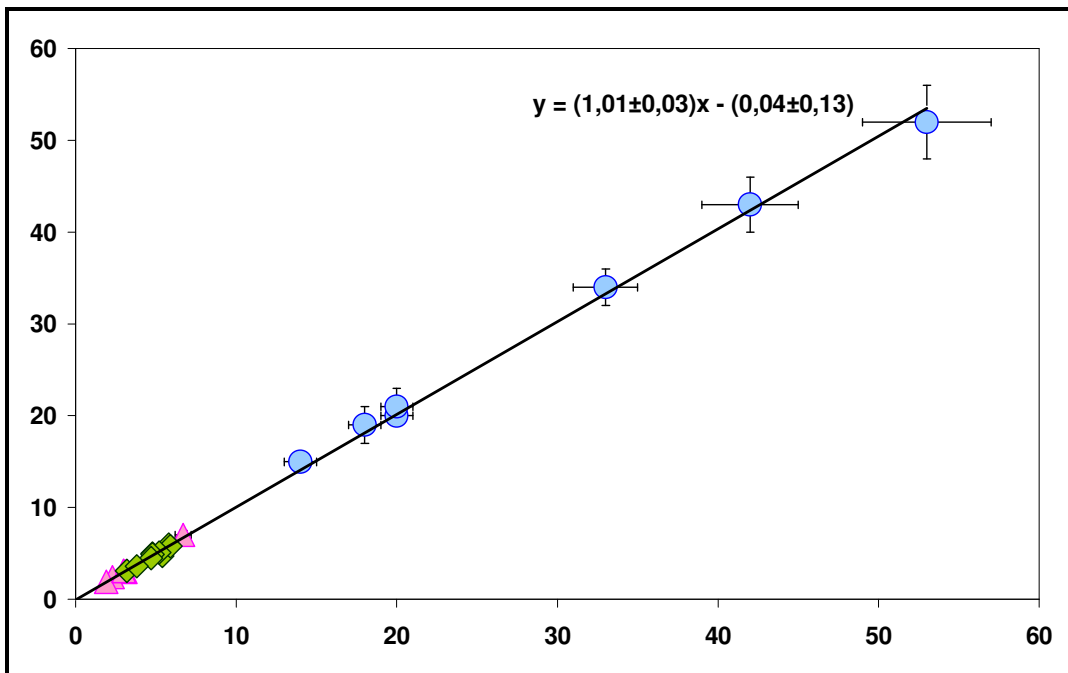


Figura 5.5 – Comparação entre as concentrações de atividade do  $^{234}\text{U}$  (mBq/L) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata.

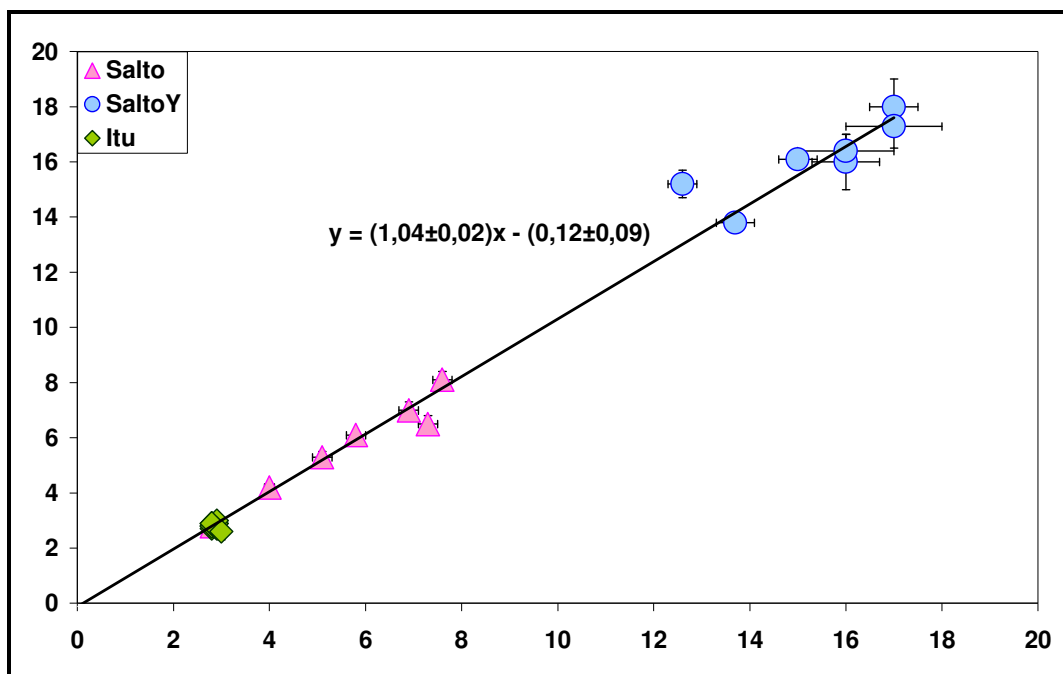


Figura 5.6 – Comparação entre as razões de atividade ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) das amostras dos poços I, S e SY analisadas em duplicata.

## 5.2. Parâmetros físico-químicos das águas investigadas

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

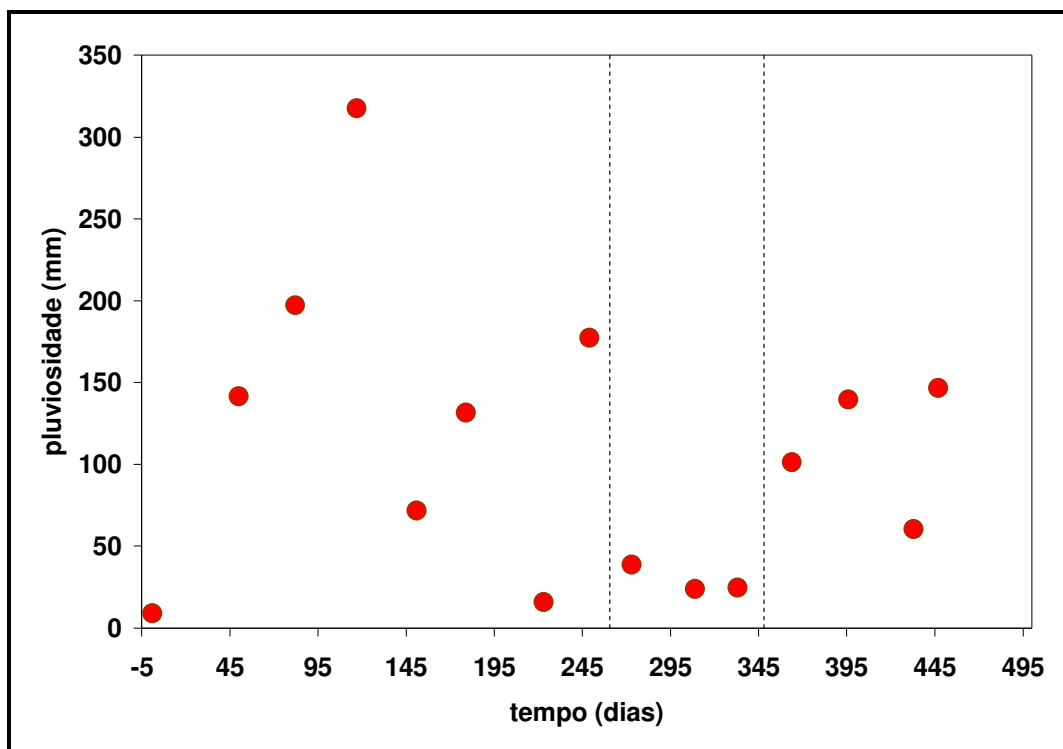
**Tabela 5.2 - Valores obtidos para os sólidos totais dissolvidos (STD) em mg/L**

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

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

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

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



**Figura 5.7 – Pluviosidade na região de Sorocaba durante o período de amostragem. As linhas pontilhadas delimitam o período de menor precipitação na região, conforme informação do Instituto Agrônomo de Campinas.**

As figuras 5.8 e 5.10 mostram o comportamento dos parâmetros físico-químicos pH e Eh em função do período de amostragem, destacando-se o período no qual houve a menor pluviosidade na região no ano de 2005 (fig.

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

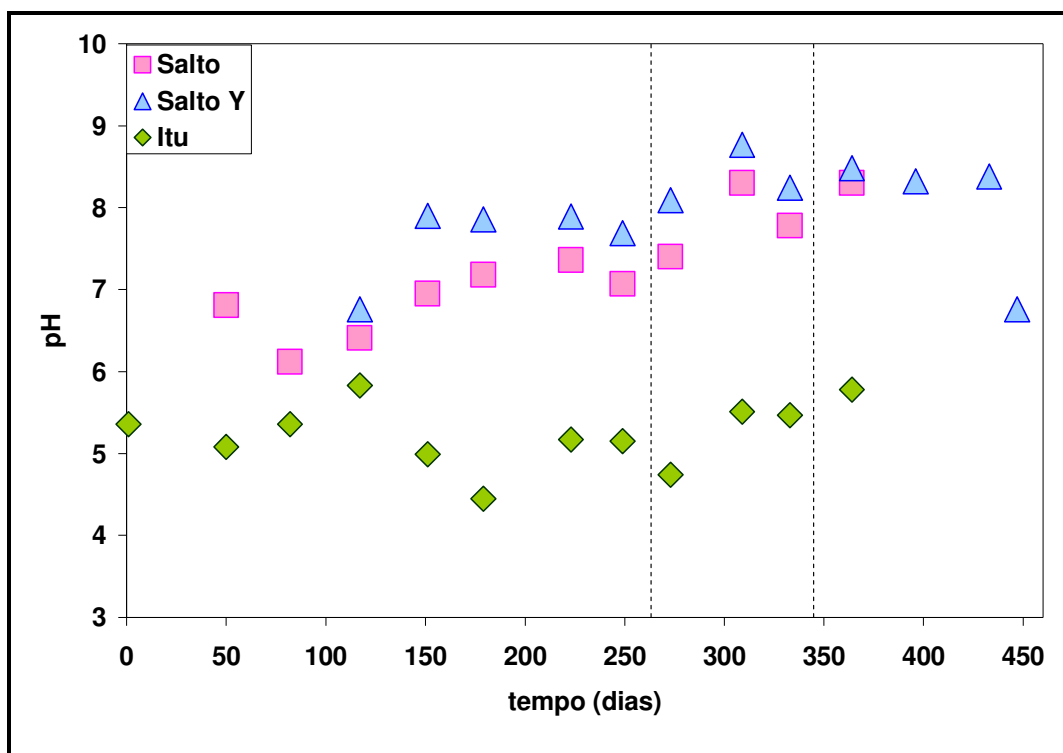
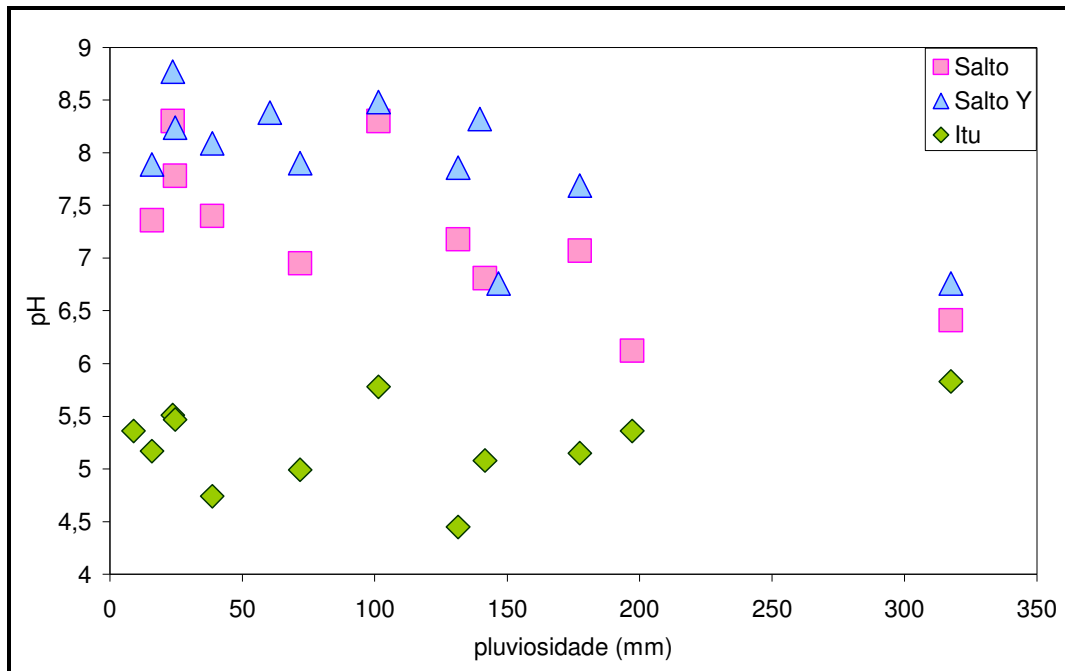


Figura 5.8 – Variação do pH das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem.

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

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



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

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



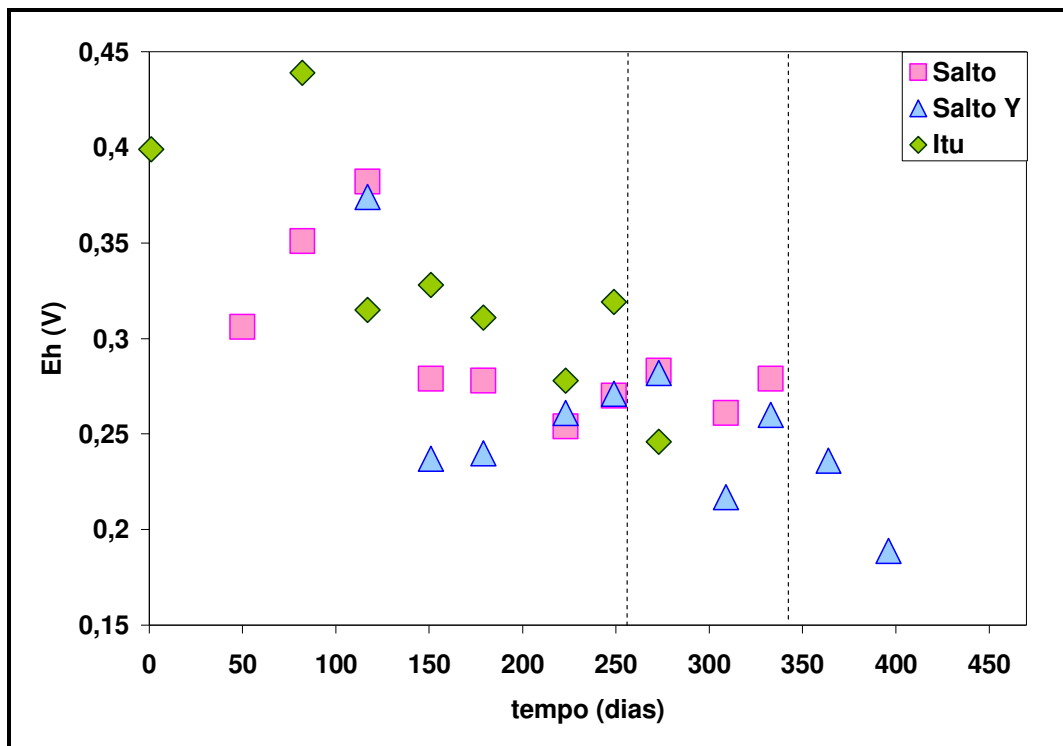


Figura 5.10 – Variação do Eh das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem.

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

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

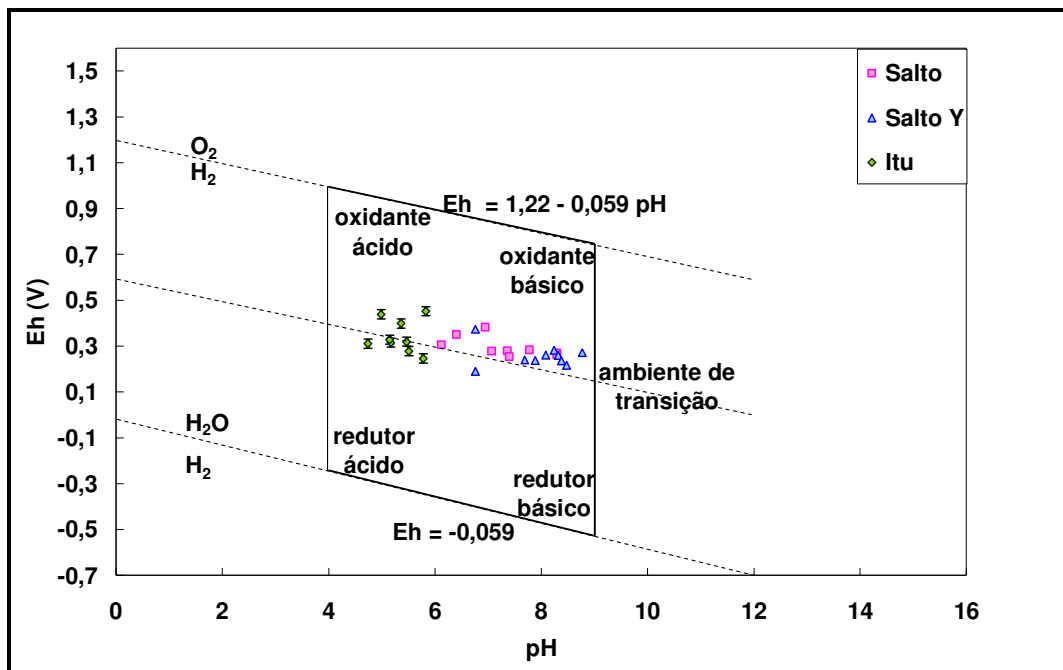


Figura 5.11 - Diagrama Eh-pH de Krauskopf (1972) das águas dos poços I, S e SY durante o período de amostragem.

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

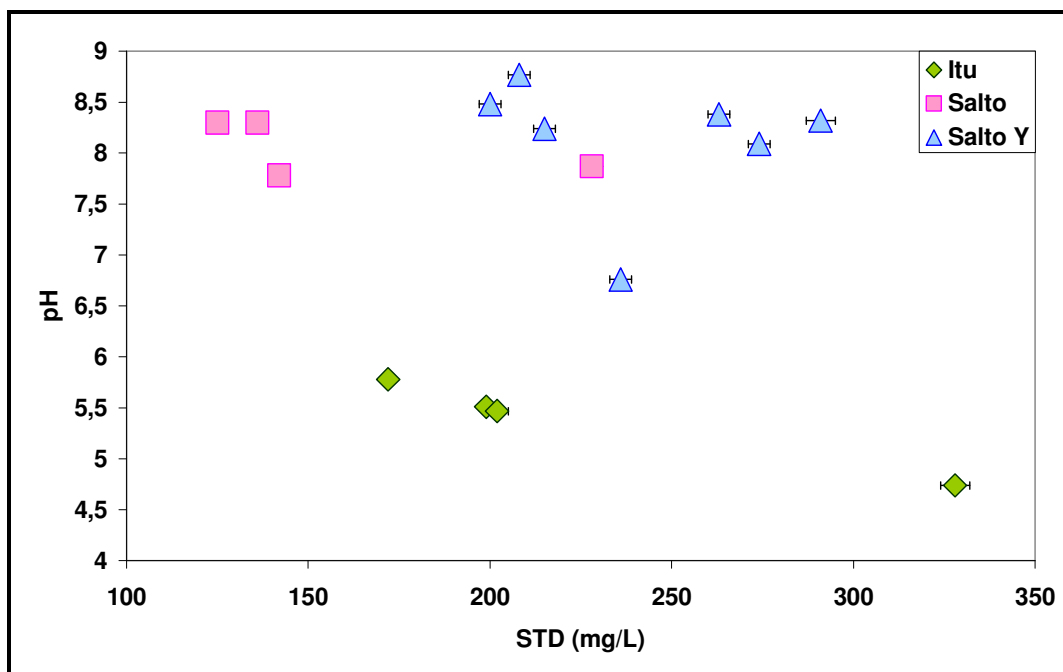


Figura 5.12 - Relação entre pH e a quantidade total de sólidos dissolvidos (STD) nas águas dos poços I, S e SY.

### 5.3. Determinações de urânio nas águas investigadas

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

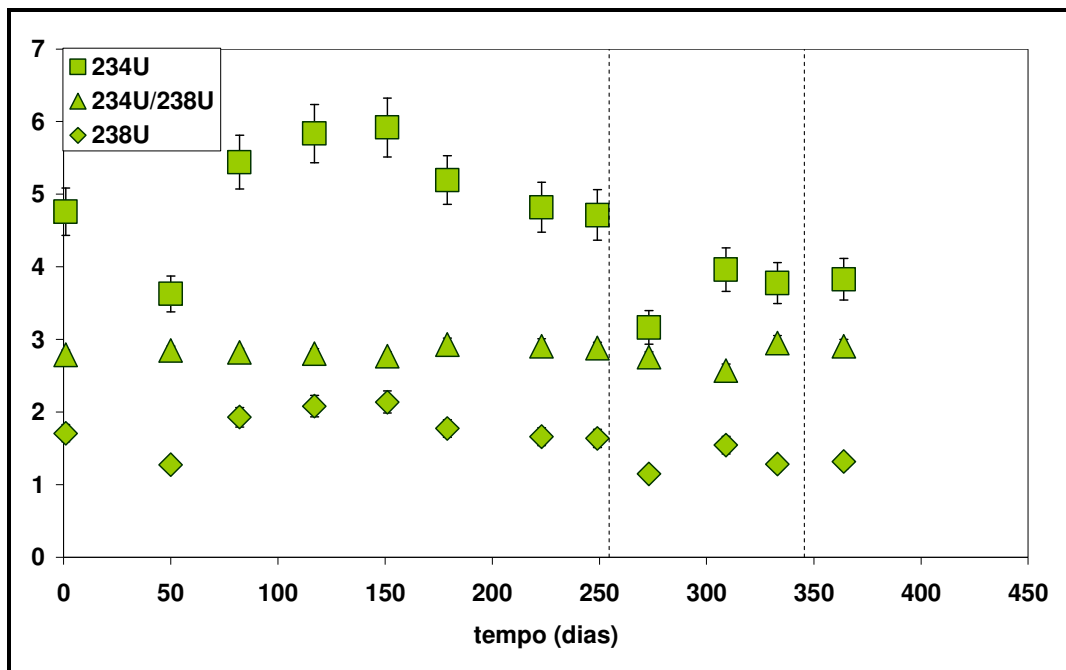


Figura 5.13 - Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do dia de amostragem em I.

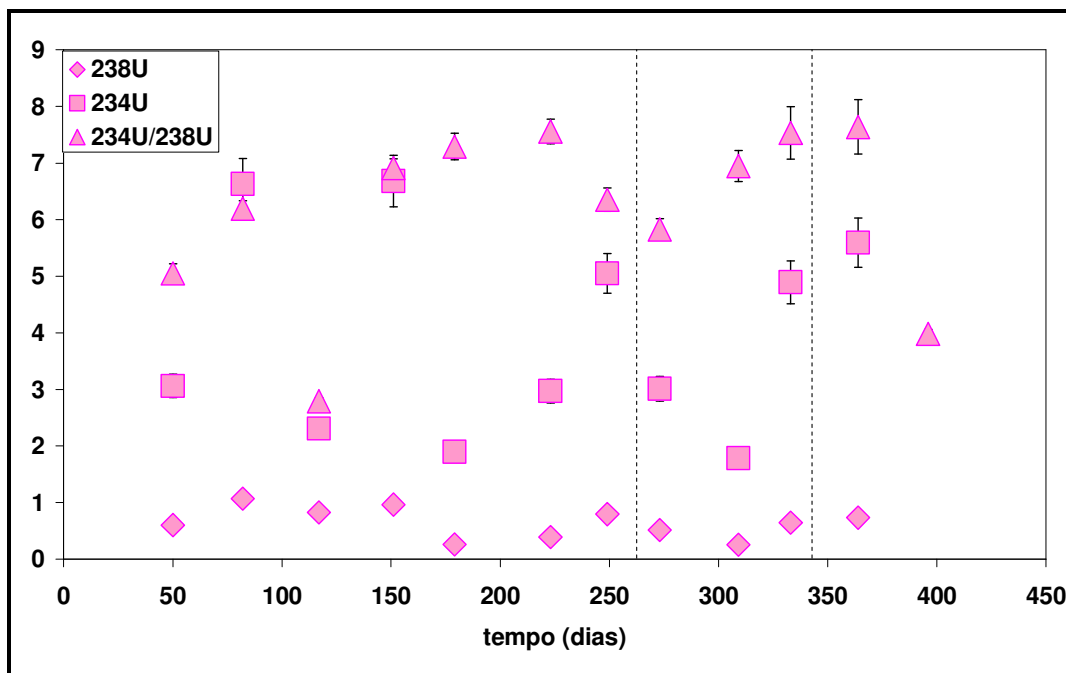


Figura 5.14 - Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do dia de amostragem em S.

O poço I foi o que apresentou a menor variação nas concentrações de atividade dos isótopos de urânio durante o período de amostragem. As ( $^{238}\text{U}$ )

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

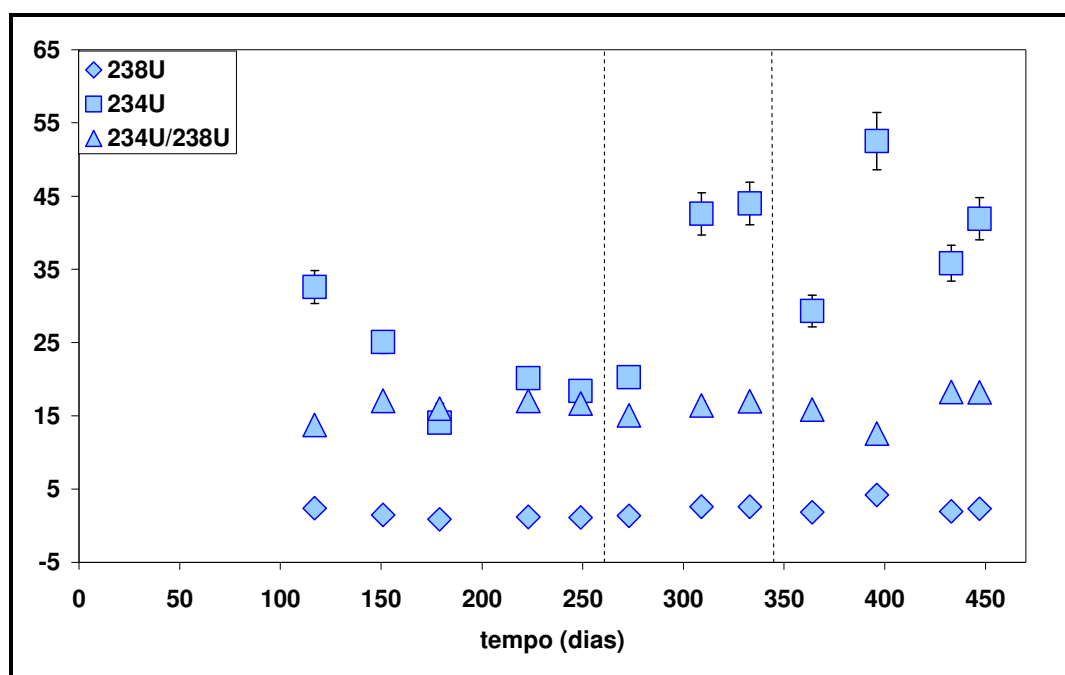


Figura 5.15 - Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do dia de amostragem em SY.

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

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

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

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

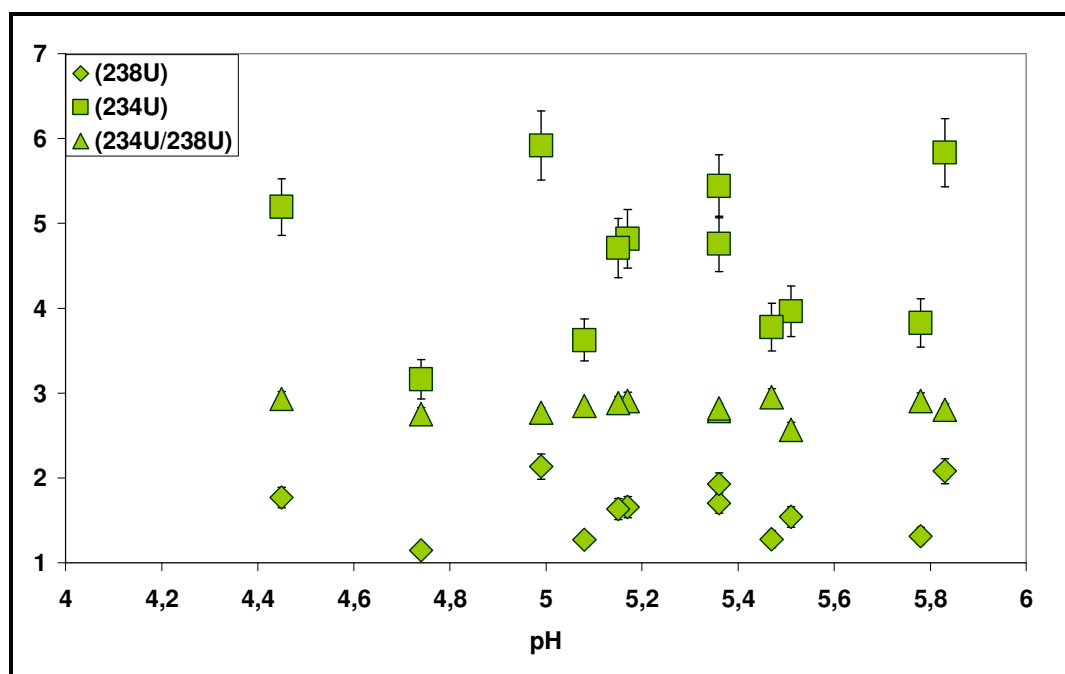


Figura 5.16 – Concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do pH das águas do poço I.

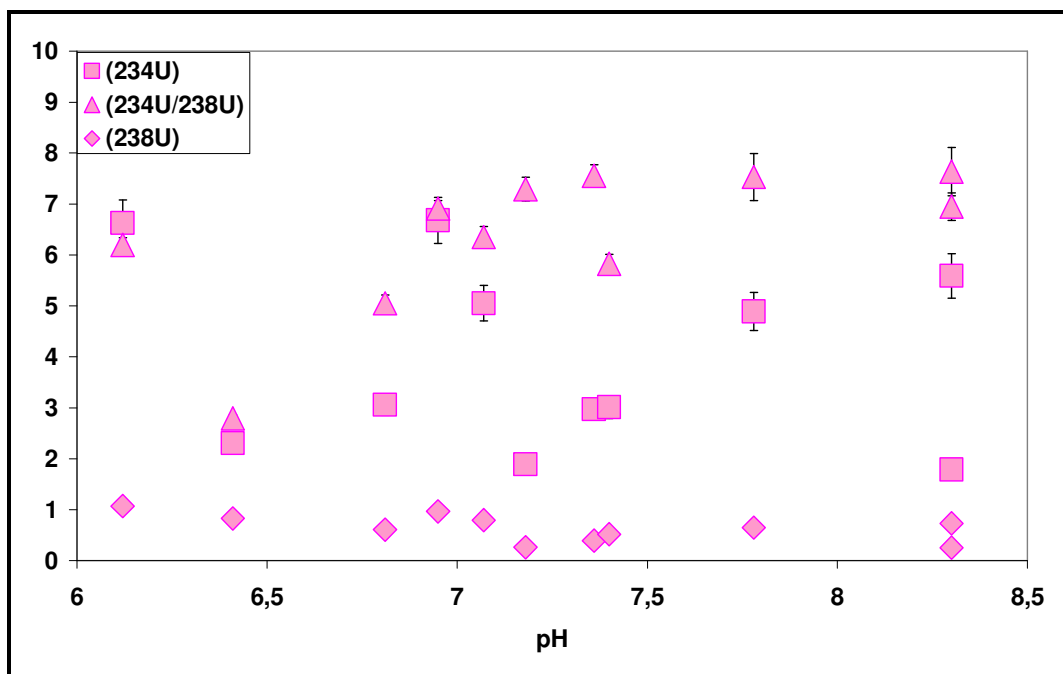


Figura 5.17 – Concentrações de atividade do  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do pH das águas do poço S.

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



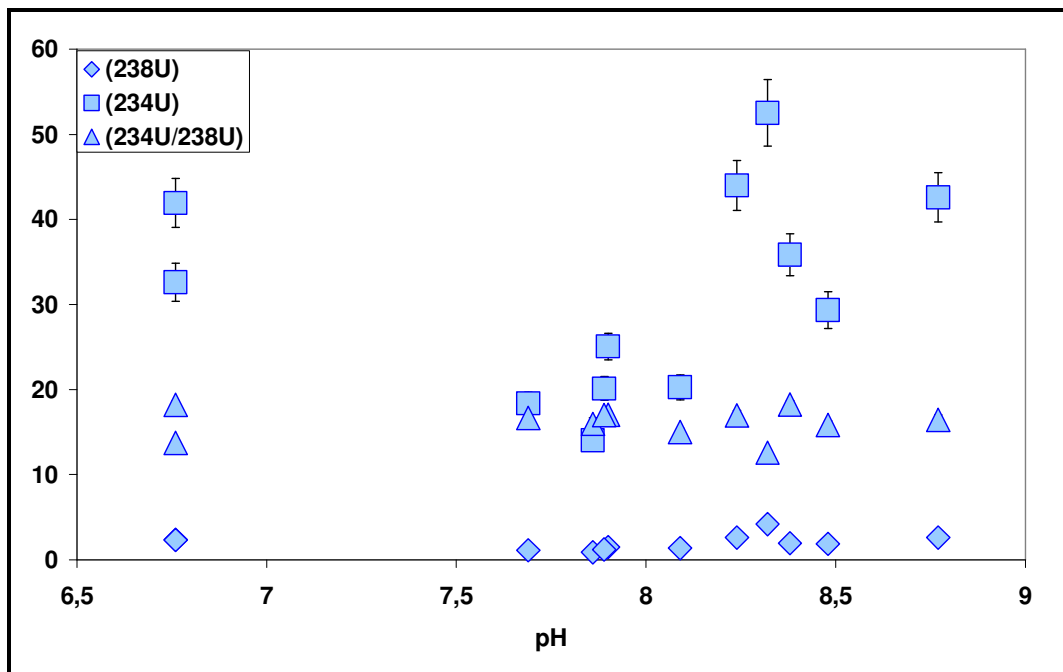


Figura 5.18 – Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do pH das águas do poço SY.

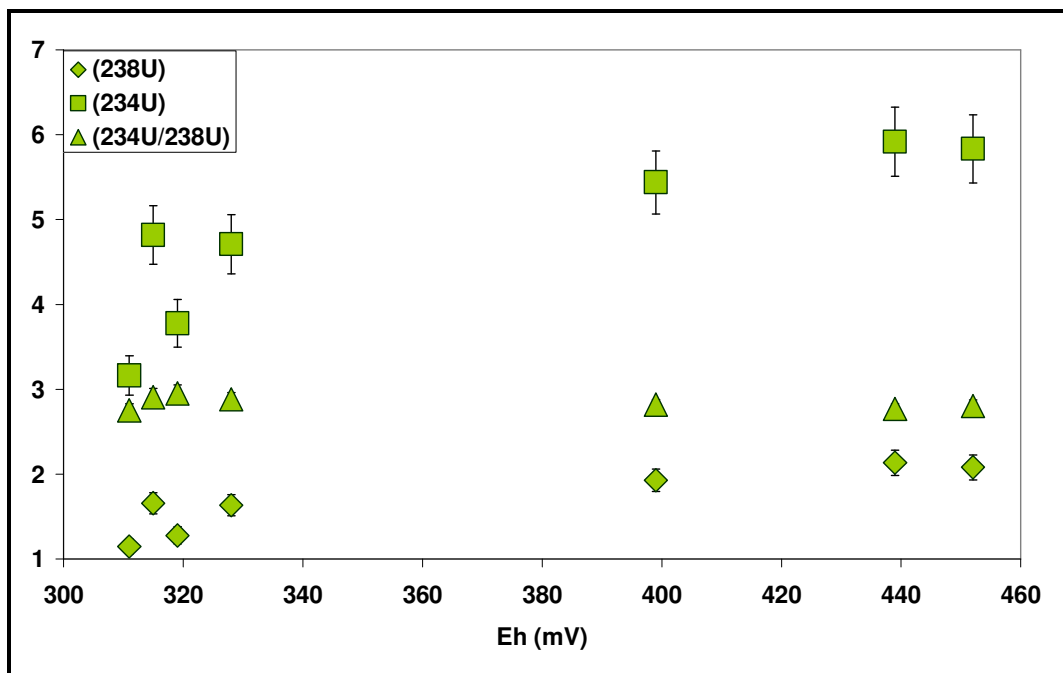


Figura 5.19 - Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do Eh das águas do poço I.

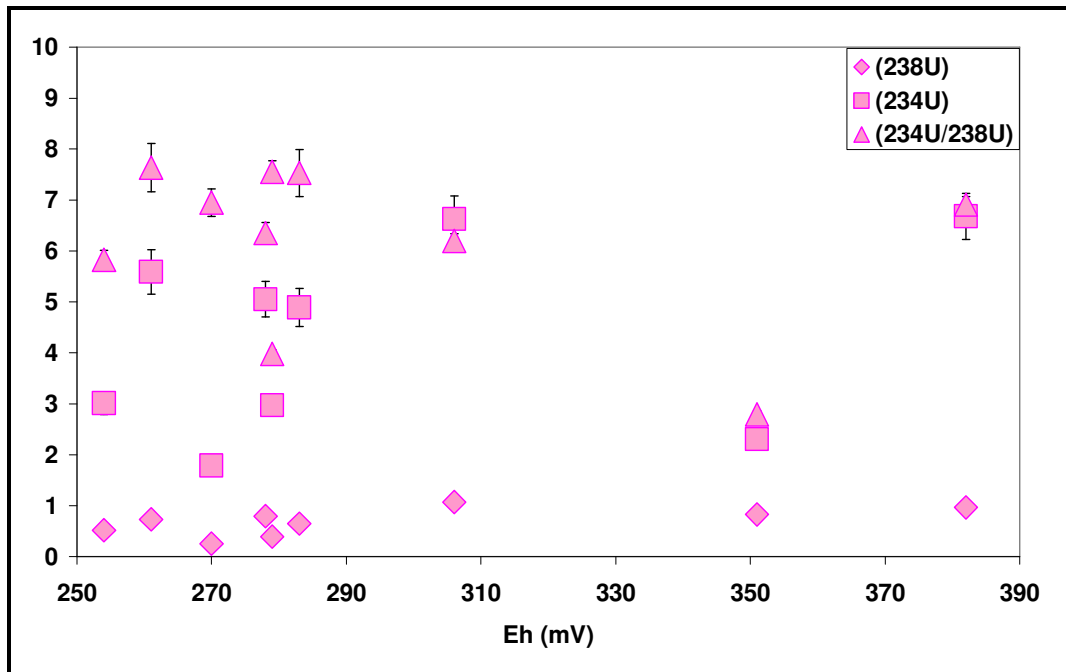


Figura 5.20 - Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do Eh das águas do poço S.

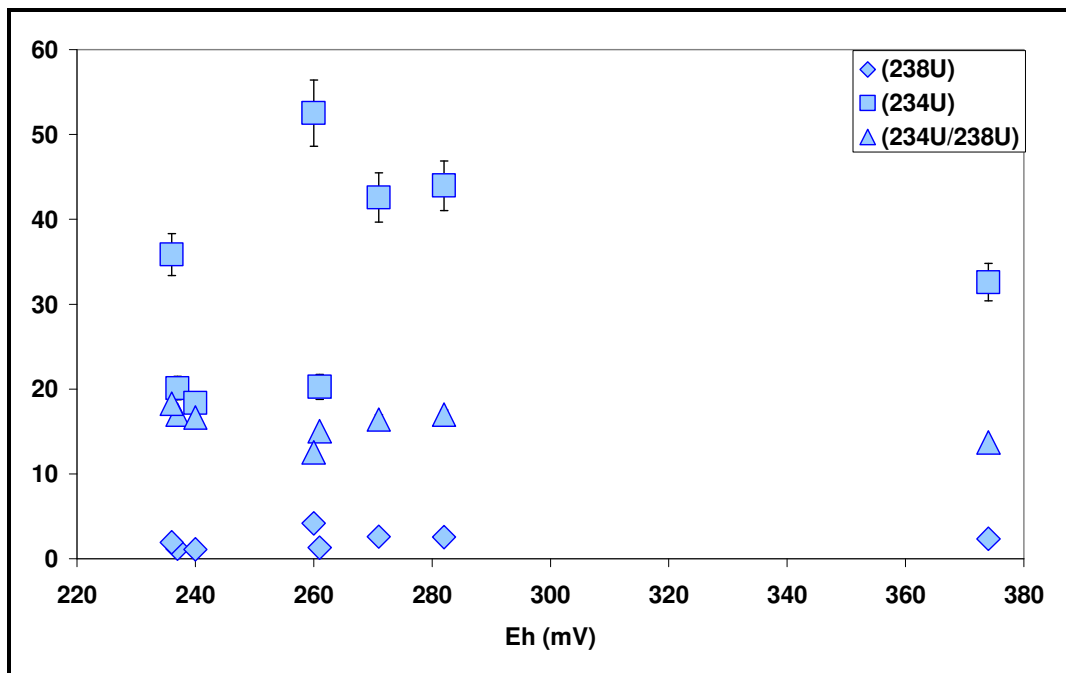


Figura 5.21 - Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do Eh das águas do poço SY.

As variações observadas nas concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ , e das razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) devem ter sido causadas por vários

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

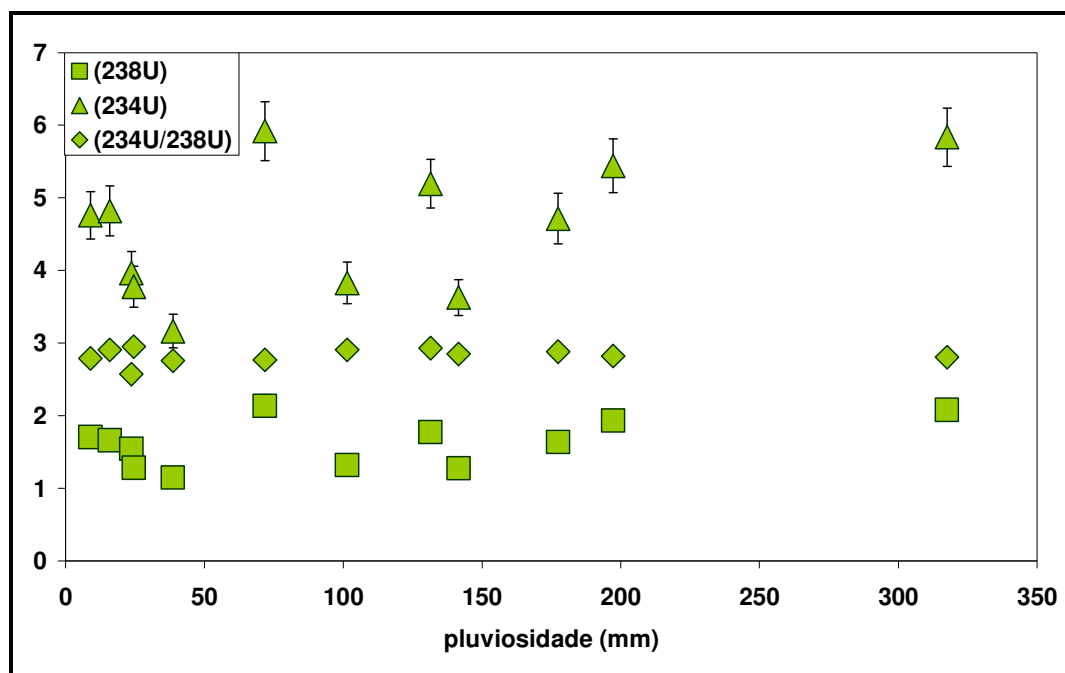


Figura 5.22 – Concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) e  $^{234}\text{U}$  (mBq/L), e razão de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função da pluviosidade mensal das águas do poço I.

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

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

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

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

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

#### 5.4. Modelos de mistura

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

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

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

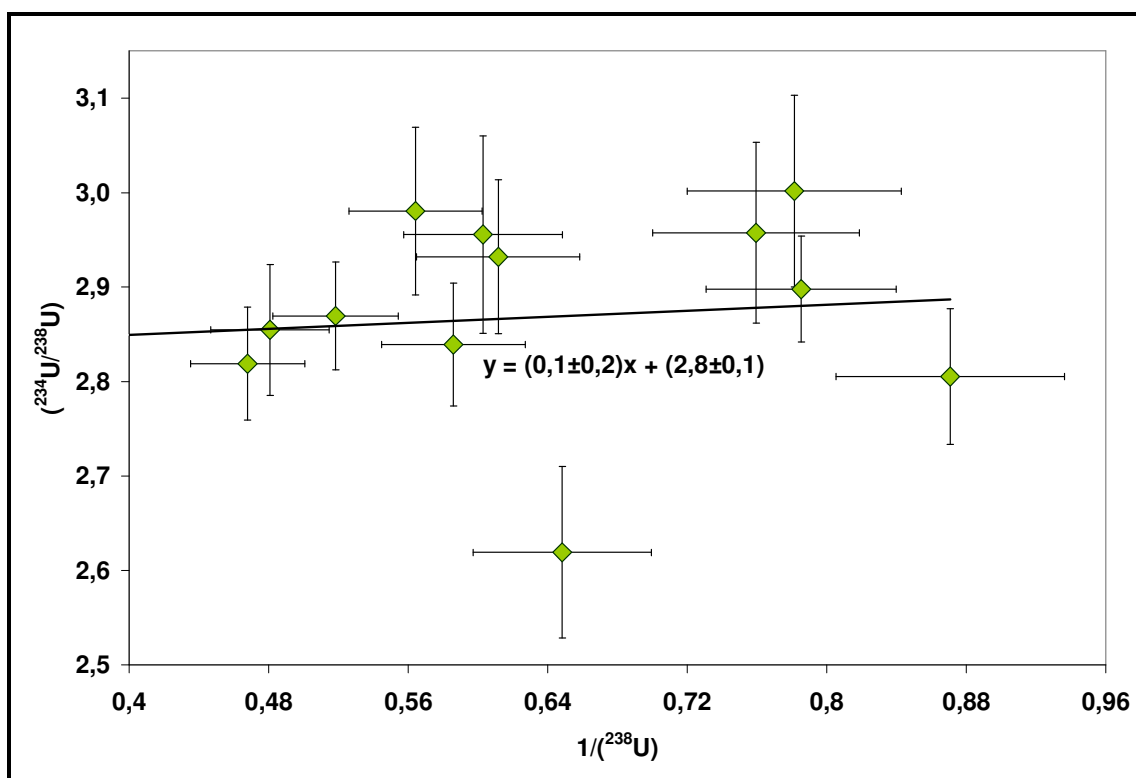


Figura 5.23 – Razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do inverso das concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) para as águas do poço I.

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

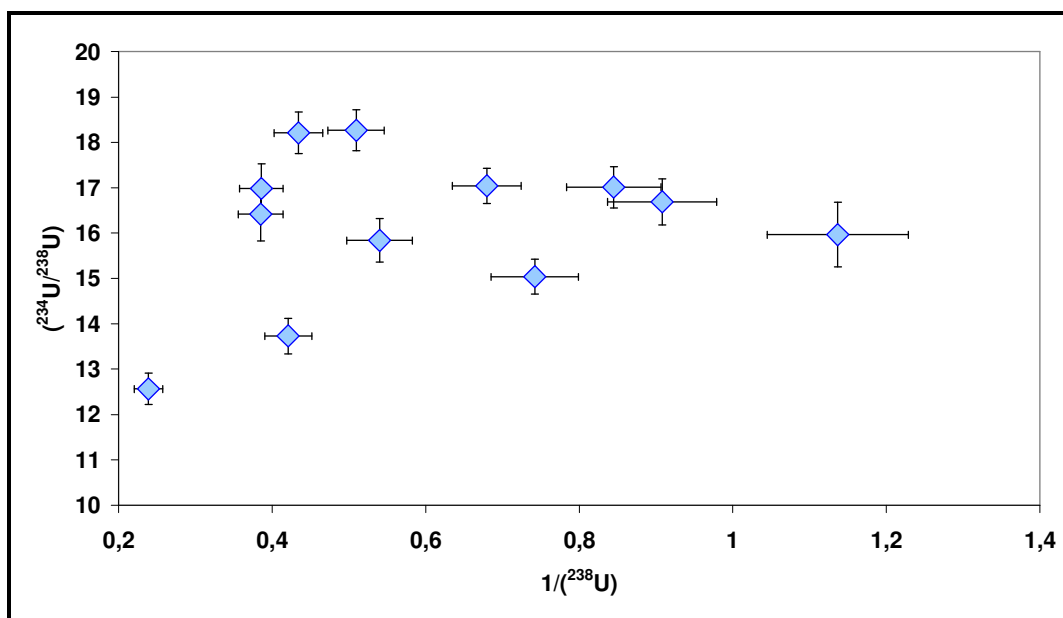


Figura 5.24 - Razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do inverso das concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) para as águas do poço SY.

Os processos responsáveis pelo comportamento do urânio e de seus isótopos nas águas do poço S devem ser ainda mais complexos, uma vez que há a participação de pelo menos duas fontes distintas (aquíferos granítico e

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

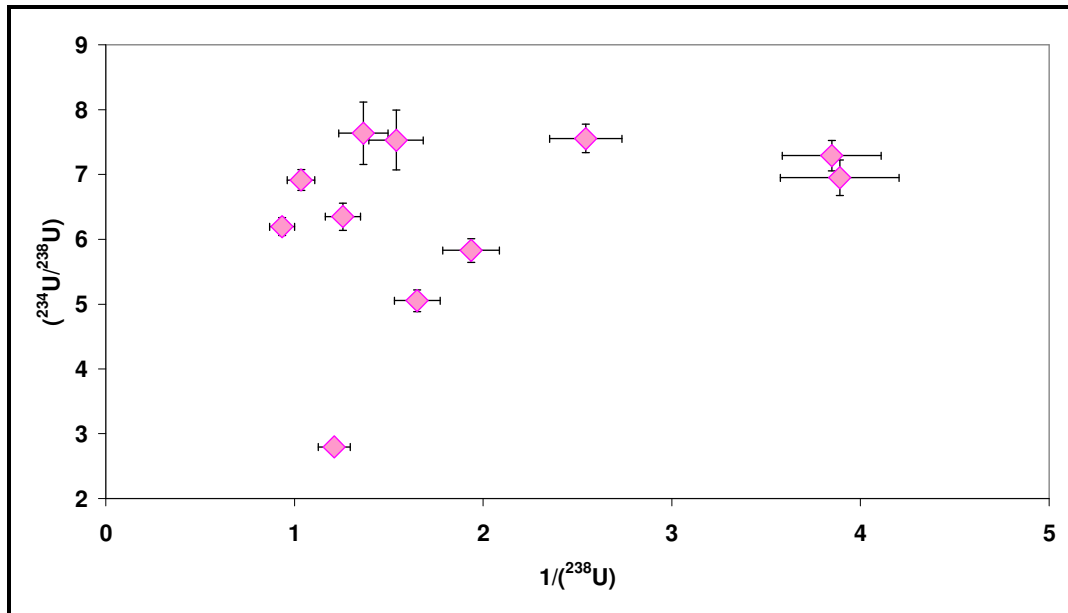


Figura 5.25 - Razões de atividades ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) em função do inverso das concentrações de atividade de  $^{238}\text{U}$  (mBq/L) para as águas do poço S.