

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Lucas Faria da Silva



ATIVIDADES ESPECÍFICAS DOS RADIONUCLÍDEOS ^{226}Ra , ^{228}Ra E ^{40}K
EM FRAÇÕES SÓLIDAS E LÍQUIDAS DE CACAU (*Theobroma cacao L.*)

RIO DE JANEIRO

2023

Lucas Faria da Silva

ATIVIDADES ESPECÍFICAS DOS RADIONUCLÍDEOS ^{226}RA , ^{228}RA E ^{40}K EM
FRAÇÕES SÓLIDAS E LÍQUIDAS DE CACAU (*Theobroma cacao L*)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro de Bioprocessos.

Orientadores: Profa. Dra. Ana Lúcia do Amaral Vendramini
Prof. Dr. Jardel Lemos Thalhofer

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

F933a Faria da Silva, Lucas
ATIVIDADES ESPECÍFICAS DOS RADIONUCLÍDEOS Ra
226, Ra-228 E K-40 EM FRAÇÕES SÓLIDAS E LÍQUIDAS DE
CACAU (Theobroma cacao L) / Lucas Faria da Silva. -
Rio de Janeiro, 2023.
107 f.

Orientadora: Ana Lúcia do Amaral Vendramini.
Coorientador: Jardel Lemos Thalhoffer.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia de Bioprocessos,
2023.

1. Theobroma cacao L.. 2. Radionuclídeos . 3.
Espectrometria Gama. 4. Concentração de atividade.
5. Germânio de alta pureza (HPGe). I. Lúcia do
Amaral Vendramini, Ana , orient. II. Lemos
Thalhoffer, Jardel, coorient. III. Título.

Lucas Faria da Silva

ATIVIDADES ESPECÍFICAS DOS RADIONUCLÍDEOS ^{226}RA , ^{228}RA E ^{40}K EM
FRAÇÕES SÓLIDAS E LÍQUIDAS DE CACAU (*Theobroma cacao L*)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro de
Bioprocessos.

Aprovado em 21 de setembro de 2023.

Ana Lúcia do Amaral Vendramini, DSc., UFRJ

Jardel Lemos Thalhoffer, DSc., UFF

Eveline Lopes Almeida, DSc., UFRJ

Carolina Vieira Viegas, DSc., UFRJ

Rio de Janeiro
2023

To my parents.

Pour mon pays.

Esta monografia é dedicada aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente aos meus pais por acreditarem em mim e por me fornecerem tudo o que me permitiu chegar até aqui.

Agradeço a minha professora orientadora Dra. Ana Lúcia do Amaral Vendramini pelo apoio e pelas orientações na construção deste trabalho.

Agradeço imensamente ao meu co-orientador, Dr. Jardel Lemos Thalhafer. Seu auxílio foi essencial, oferecendo seu conhecimento, sua paciência e, sobretudo, sua crença no potencial deste projeto. Estou certo de que, sem sua dedicação e comprometimento, este trabalho não teria a mesma qualidade e talvez nem mesmo fosse concluído.

Agradeço à profa. Isabelli Dias Bassin pela disponibilidade de uso do laboratório E-115 sob sua coordenação e à profa Carolina Vieira Viegas do Laboratório Green Tech (EQ – UFRJ) pela realização da liofilização e análise de cinzas das amostras de cacau. Aproveito para agradecer às alunas de graduação Caroline Nogueira e Mikaella Gonçalves por acompanharem as análises de cinzas em ambos os laboratórios.

Agradeço também aos meus colegas de pesquisa no LAASC, pela parceria, aprendizado mútuo e por todos os momentos compartilhados. Um agradecimento especial ao M.Sc. Leandro Barbosa da Silva, cuja colaboração e amizade foram essenciais ao longo deste processo.

E a todos os professores da EQ por fornecerem as ferramentas e o conhecimento que formaram minha base acadêmica. Agradeço a todos que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação, pois cada um teve papel fundamental no profissional que me tornei.

RESUMO

SILVA, Lucas; FARIA 2. **Atividades específicas dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K em frações sólidas e líquidas de cacau (*Theobroma cacao L.*)**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Bioprocessos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O estudo investiga a presença e concentração de radionuclídeos naturais em diversas frações da baga de cacau, cultura primária intimamente ligada à cultura e história de diversas sociedades e predominantemente utilizada na produção de chocolate. Distintamente, esta pesquisa se diferencia por ser o estudo inaugural para medir as atividades específicas desses radionuclídeos nas frações separadas da baga do cacau, incluindo a casca da baga ou exocarpo, endocarpo, placenta e funículos, grãos, casca da vagem e polpa. A metodologia é comparável a outros estudos de amostras de alimentos, realizada por espectrometria gama com germânio de alta pureza e software LabSOCS, oferecendo uma compreensão aprofundada da presença de radionuclídeos em frutos de cacau. Os dados sobre consumo e coeficientes de dose foram obtidos nas publicações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística e ICRP 119. Notavelmente, os principais contribuintes para a dose específica nas amêndoas de cacau foram ^{226}Ra e ^{228}Ra devido aos seus elevados fatores de conversão para dose eficaz. A importância desta investigação reside no fornecimento de informações detalhadas sobre as concentrações de radionuclídeos em diferentes partes do cacau, o que tem implicações para a segurança do consumo e paralelos com descobertas sobre outros alimentos quando se aplica a mesma metodologia.

Palavras-chave: Espectrometria Gama. Germânio de alta pureza (HPGe). Concentração de atividade.

ABSTRACT

SILVA, Lucas; FARIA 2. **Atividades específicas dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K em frações sólidas e líquidas de cacau (*Theobroma cacao L.*)**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Bioprocessos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The study examines the presence and concentration of natural radionuclides in various fractions of the cocoa bean, a primary crop closely tied to the culture and history of many societies, and predominantly used in the production of chocolate. Uniquely, this research distinguishes itself as the pioneering study to measure the specific activities of these radionuclides in the separated fractions of the cocoa bean, including the berry's outer skin or exocarp, endocarp, placenta and funiculus, seeds, pod husk, and pulp. The methodology is consistent with other studies of food samples, conducted using high-purity germanium gamma spectrometry and LabSOCS software, providing a deep understanding of the presence of radionuclides in cocoa fruits. Consumption data and dose coefficients were sourced from the publications of the Brazilian Institute of Geography and Statistics and ICRP 119. Notably, the main contributors to the specific dose in cocoa almonds were ^{226}Ra and ^{228}Ra due to their high conversion factors to effective dose. The significance of this investigation lies in furnishing detailed information about the concentrations of radionuclides in different parts of the cocoa, which has implications for consumption safety and parallels findings on other foods when the same methodology is applied.

Keywords: *Gamma Spectrometry. High purity germanium (HPGe). Activity concentration.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos principais flavonóides do cacau. (a) R1 = OH, corresponde a (-)-epicatequina e R2 = OH a (+)-catequina. (b) Procianidina dimérica (4β → 8).....	1
Figura 2 - Comportamento temporal do número de publicações disponibilizada pelas editoras Reed-Elsevier e Springer com as palavras chaves “ <i>annual effective dose</i> ”, “ <i>committed effective dose</i> ” e “ <i>annual intake</i> ”.....	6
Figura 3 - Mapa de distribuição mundial das espécies de cacauzeiros <i>Theobroma cacao</i> . Em marrom: trinitario, em vermelho: criollo, em verde: forastero, em amarelo: nacional e em azul: cupuaçu.....	12
Figura 4 - Representação de (a) cacauzeiro, (b) frutos de cacau, (c) bagas de cacau e (d) amêndoas de cacau.....	14
Figura 5 - A anatomia de uma baba de cacau.....	16
Figura 6 - O vale de estabilidade beta em baixo número de prótons (Z).....	18
Figura 7 - O processo de aniquilação, mostrando como os fótons resultantes de 511 keV teriam uma pequena mudança de energia: (a) momentos possíveis antes da interação dando (b) diferentes energias dos fótons após a interação.....	20
Figura 8 - (a) Captura de elétrons da camada K, seguida por (b) movimento de elétrons (emissão de raios X) de L para K e depois de M para L, resultando em radiações X.....	21
Figura 9 - No decaimento beta puro, o núcleo resultante está em seu estado fundamental. No decaimento beta-gama, o núcleo resultante está em um estado excitado e retorna ao estado fundamental emitindo um raio gama.....	23
Figura 10 - a) O diagrama de decaimento do ^{60}Co . b) Espectro da radiação gama do ^{60}Co	24
Figura 11 - Esquema de decaimento do ^{40}K para ^{40}Ar e ^{40}Ca	33
Figura 12 - A cadeia 4n de ^{232}Th , comumente chamada de série de Tório. Começando com o ^{232}Th natural, esta série inclui os seguintes elementos: actínio, bismuto, chumbo, polônio, rádio e radônio. Todos estão presentes, pelo menos transitoriamente, em qualquer amostra natural contendo tório. A série termina com ^{208}Pb	34
Figura 13 - A cadeia 4n+3 do ^{235}U , comumente chamada de série do Actínio. Começando com o isótopo de ocorrência natural ^{235}U , esta série de decaimento inclui os seguintes elementos: actínio, astato, bismuto, frâncio, chumbo, polônio, protactínio, rádio, radônio, tálio e tório. Todos estão presentes, pelo menos temporariamente, em qualquer amostra contendo ^{235}U . Esta série termina com o isótopo estável em ^{207}Pb	35
Figura 14 - A cadeia 4n+2 do ^{238}U é comumente chamada de série do Rádio (às vezes série do Urânio). Começando com o ^{238}U natural, esta série inclui os seguintes elementos: astatine, bismuto, chumbo, polônio, protactínio, rádio, radônio, tálio e tório. Todos estão presentes, pelo menos	

temporariamente, em qualquer amostra natural contendo urânio. A série termina com ^{206}Pb . Os símbolos α e β ao lado das setas indicam o tipo de decaimento e os tempos mostrados são as meias vidas. O asterisco indica que o isótopo é um emissor gama.....	36
Figura 15 - Esquema simplificado de um típico detector de germânio, criostato e reservatório de nitrogênio líquido.....	43
Figura 16 - Mapa da cidade de Salvador, localizada na costa sul do estado da Bahia, no nordeste do Brasil.....	46
Figura 17 - Fluxograma da separação dos elementos/componentes da baga de cacau.....	48
Figura 18 - Espectrômetro utilizado com seus acessórios e componentes: a) observa-se o dewar. b) a blindagem do detector. c) O multicanal DSA 1000. d) o espectro de uma amostra.....	52
Figura 19 - 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 43 temperatura baixa por um reservatório de nitrogênio líquido. (b) Foto do sistema e (c) detalhes da blindagem citada e janela de carbono sobre o cristal.....	53
Figura 20 - A imagem apresenta a interface gráfica do <i>Geometry Composer</i> . Na imagem (a) , é possível visualizar o esboço da geometria a ser modelada. Já na imagem (b) , temos a matriz da caixa de diálogo, onde as dimensões do <i>becker</i> devem ser inseridas de acordo com o proposto na imagem (a). Por fim, na imagem (c) , é exibido o resultado visual das inserções feitas na matriz (b).....	56
Figura 21 - Típica curva de eficiência para o HPGe obtida com o programa Genie 2k.....	57
Figura 22 - Representação dos Quartis para dos resultados das atividades específicas do ^{40}K	65
Figura 23 - Gráfico dos valores de atividade específica e dose efetiva para o ^{40}K . À esquerda, são apresentados os valores de atividade específica ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$), enquanto à direita estão representados os valores de dose efetiva ($\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$).....	66
Figura 24 - Representação dos Quartis para dos resultados das atividades específicas do ^{226}Ra	68
Figura 25 - Gráfico dos valores de atividade específica e dose efetiva para o ^{226}Ra . À esquerda, são apresentados os valores de atividade específica ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$), enquanto à direita estão representados os valores de dose efetiva ($\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$).....	69
Figura 26 - Comparação entre a dose efetiva das amostras em relação aos elementos ^{40}K , ^{226}Ra e ^{228}Ra em $\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$	71
Figura 27 - <i>A Maya Love of Chocolate</i> : pinturas da antiga cidade maia de Calakmul retratam a preparação e consumo do cacau.....	85

Figura 28 - a) Ilustração de Quetzalcoatl como descrito no manuscrito Codex Telleriano-Remensis. b) Ilustração de Ek Chuaj no livro <i>An Introduction to the Study of the Maya Hieroglyphs</i> de Sylvanus Griswold Morley, 1915.....	86
Figura 29 - Ilustração do livro <i>Traité nouveaux & curieux du café du thé et du chocolat</i> ² , de Philippe Sylvestre Dufour, 1685. A figura mostra três homens que representam o Oriente Médio, a Ásia e os novos mundos e são retratados bebendo café, chá e chocolate, que se tornaram moda na Europa.....	88
Figura 30 - <i>The Gaming House</i> . A obra mostra a Casa de chocolate <i>White's</i> , localizada em Londres, que serviu como um dos cenários da série de pinturas <i>Rake's Progress</i> de William Hogarth. As pinturas originais estão na coleção do Sir John Soane's Museum em Londres.....	90
Figura 31 - Fotografia do cultivo de cacau em Ilhéus, Bahia.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados biocinéticos dos radionuclídeos de interesse.....	39
Tabela 2 - Identificação e dimensões das bagas de cacau	47
Tabela 3 - Dados relacionados às características morfológicas frescas das amostras de bagas.....	47
Tabela 4 - Identificação e peso dos componentes secos sólidos da baga de cacau.....	49
Tabela 5 - Identificação e características físico-químicas dos componentes líquidos.....	50
Tabela 6 - Radionuclídeos e suas respectivas energias utilizados na calibração em energia do sistema de detecção.....	54
Tabela 7 - Radionuclídeos e suas respectivas energias utilizados na obtenção da eficiência de detecção.....	55
Tabela 8 - Coeficientes de dose efetiva (e) por unidade de ingestão para membros do público.....	61
Tabela 9 - Banco de dados contendo as concentrações dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K dos componentes sólidos da baga de cacau.....	63
Tabela 10 - Atividades específicas e dose efetiva de ^{40}K	64
Tabela 11 - Atividades específicas e dose efetiva de ^{226}Ra	67
Tabela 12 - Atividades específicas e dose efetiva de ^{228}Ra	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	5
1.3 OBJETIVOS.....	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	11
3.1 FRAÇÃO DO <i>Theobroma cacao</i>	13
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E VALOR NUTRICIONAL.....	16
3.3 DECAIMENTO ALFA (α).....	17
3.4 DECAIMENTO BETA (β).....	17
3.4.1 DECAIMENTO BETA-MENOS (β^-).....	18
3.4.2 DECAIMENTO BETA-MAIS (β^+) OU DECAIMENTO POSITRON.....	19
3.5 CAPTURA ELETRÔNICA.....	21
3.6 DECAIMENTO GAMA (γ).....	22
3.7 TRANSFORMAÇÃO ISOMÉRICA (IT).....	24
3.8 A LEI DO DECAIMENTO RADIOATIVO.....	25
3.8.1 ATIVIDADE.....	25
3.8.2 MEIA VIDA.....	26
3.8.3 EQUILÍBRIO SECULAR.....	27
3.9 RADIOATIVIDADE NATURAL.....	31
3.10 RADIOATIVIDADE EM ALIMENTOS.....	38
3.11 RADIONUCLÍDEOS NO ORGANISMO.....	38
3.12 SISTEMAS DE DETECÇÃO.....	39
3.13 DETECTORES DE RADIAÇÃO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA (HPGE).....	40
3.13.1 SISTEMA DE ESPECTROMETRIA.....	40
3.13.2 BLINDAGEM.....	41
3.13.3 CRIOSTATO E <i>DEWAR</i>	42
3.13.4 PROGRAMAS COMPUTACIONAIS PARA AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS.....	43
3.13.5 COMPOSIÇÃO DE GEOMETRIAS.....	44
3.13.6 O PROGRAMA <i>Genie 2000 Gamma Analysis Software</i>	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46

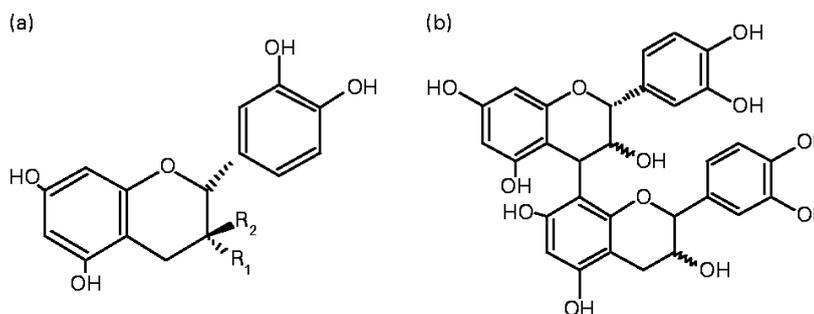
4.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
4.2 PROCEDIMENTO DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DA BAGA DE CACAU.....	46
4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS.....	51
4.4 PADRÃO DE CLASSIFICAÇÃO DAS AMÊNDOAS DE CACAU.....	51
4.5 O DETECTOR HPGe.....	51
4.5.1 CALIBRAÇÃO EM ENERGIA DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO.....	53
4.5.2 EFICIÊNCIA DE DETECÇÃO.....	54
4.5.3 ATIVIDADE ESPECÍFICA.....	57
4.5.4 INCERTEZAS DA ATIVIDADE ESPECÍFICA.....	59
4.5.5 ATIVIDADE MÍNIMA DETECTÁVEL (AMD).....	59
4.6 CÁLCULO DA DOSE EFETIVA.....	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1 RESULTADOS PARA O ^{40}K	63
5.1.1 RESULTADOS PARA O ^{40}K : AMÊNDOAS DO CACAU.....	64
5.2 RESULTADOS PARA O ^{226}Ra	66
5.2.1 RESULTADOS PARA O ^{226}Ra : AMÊNDOAS DO CACAU.....	67
5.3 RESULTADOS PARA O ^{228}Ra	69
5.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE DOSE EFETIVA.....	70
5.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE ATIVIDADE.....	72
6 CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS.....	76
APENDICE A.....	84

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a mitologia asteca, o cacauieiro (*Theobroma cacao L.*) foi trazido do céu por Quetzalcoatl, uma divindade importante na antiga religião mesoamericana, como um presente divino. Acreditava-se que a bebida feita com suas amêndoas transmitia sabedoria e poder. A preparação e o consumo do cacau eram muitas vezes vistos como uma forma de se conectar com o divino e honrar os deuses. O cacau, uma espécie de planta nativa das Américas, é o principal ingrediente do chocolate e é o fruto da árvore *Theobroma cacao L.* Os perfis de sabor únicos do cacau são influenciados pelos métodos de cultivo, fermentação e processamento usados. Os frutos são colhidos das bagas do cacauieiro, que são então fermentadas e secas para desenvolver seu sabor e aroma distintos. Fatores como condições de cultivo, técnicas de colheita e métodos de preparo contribuem para a complexidade da composição química do cacau, resultando em uma ampla gama de sabores e aromas. As amêndoas de cacau são então transformados em diferentes formas de chocolate por meio de processos como torrefação, moagem e conchagem, criando produtos como chocolate amargo, chocolate ao leite e chocolate branco, cada um com seu sabor e textura únicos.

O cacau é conhecido por seu rico conteúdo de antioxidantes fenólicos, que são mais abundantes no cacau em comparação com muitos outros alimentos. Esses antioxidantes consistem principalmente em flavonóides, como catequina, epicatequina e procianidinas, que desempenham um papel significativo no fornecimento de benefícios antioxidantes. De acordo com Katz *et al.* (2011) e Ramiro-Puig *et al.* (2009), a estrutura única de três anéis desses flavonóides permite que eles neutralizem espécies reativas de oxigênio nocivas, liguem-se a íons de ferro e cobre, inibam enzimas específicas e melhorem as defesas antioxidantes naturais do corpo. A Figura 1 mostra a ilustração das estruturas químicas dos principais flavonóides do cacau esquematizadas.

Figura 1 - Estrutura química dos principais flavonóides do cacau. **(a)** R1 = OH, corresponde a (-)-epicatequina e R2 = OH a (+)-catequina. **(b)** Procianidina dimérica (4 β \rightarrow 8).



Fonte: RAMIRO-PUIG, 2009

Por exemplo, o endotélio vascular, que é o revestimento dos vasos sanguíneos, se beneficia muito do conteúdo de epicatequina do cacau. Brossette *et al.* (2011) mostra que há evidência direta de que este composto melhora a produção de óxido nítrico a curto e longo prazo, o que, por sua vez, ajuda a manter a função adequada dos vasos sanguíneos. Mais ainda, pelo trabalho de Lee (2006), os polifenóis do cacau exibem propriedades anti-inflamatórias, que contribuem para a saúde cardiovascular por meio da modulação da via NF-κB.

Para Corti *et al.* (2009), às propriedades antioxidantes do cacau também podem ter um impacto positivo direto na resistência à insulina, reduzindo potencialmente o risco de diabetes, pelo mecanismo de melhora da sensibilidade à insulina. De igual forma, o consumo de cacau pode levar a alterações nas vias de sinalização sensíveis ao estresse oxidativo, que estão envolvidas na expressão gênica e na regulação da resposta imune.

Além desses efeitos, o cacau oferece proteção às células nervosas contra lesões e inflamações, além de proteger a pele dos danos oxidativos causados pela radiação UV quando usado em aplicações tópicas, fundamentados pelos trabalhos de Heinrich *et al.* (2006) e Williams *et al.* (2009). Para Katz *et al.* (2009), também tem benefícios potenciais na saciedade, função cognitiva e melhora do humor.

É importante observar que o cacau é consumido principalmente na forma de chocolate denso em energia, que pode representar riscos à saúde quando consumido em excesso, como aumento do ganho de peso. No entanto, a literatura atual indica que as vantagens de consumir quantidades moderadas de cacau ou chocolate amargo provavelmente superam as possíveis desvantagens.

Os alimentos possuem uma ligação direta com o ser humano, uma vez que são fundamentais para sua sobrevivência. No entanto, é importante que esses alimentos forneçam nutrientes em quantidade e qualidade adequadas para assegurar uma vida saudável. Com o aumento da industrialização, a poluição ambiental tem crescido significativamente nas últimas décadas, o que pode resultar em impactos negativos na saúde humana, especialmente através do consumo de alimentos de origem vegetal ou animal. A maioria dos alimentos consumidos por seres humanos é originária de solos agrícolas, fazendo com que o solo seja o principal fornecedor de nutrientes para as plantas que são cultivadas para alimentação. No entanto, a composição do solo varia de acordo com a região e com as práticas agrícolas, o que pode influenciar a disponibilidade de nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Por vezes, os solos podem não possuir naturalmente todos os nutrientes necessários para o desenvolvimento adequado das plantas. Além disso, o solo pode conter elementos que não são essenciais, como radionuclídeos naturais e vestígios de metais pesados. Radionuclídeos são átomos instáveis que emitem radiação, e em altas concentrações podem ser prejudiciais. Metais pesados, como chumbo e mercúrio, também podem ser tóxicos em grandes quantidades. A presença e a concentração desses radionuclídeos e metais pesados no solo dependem de uma série de fatores,

incluindo as características físico-químicas e mineralógicas do solo. Isso se refere às propriedades do solo, como a textura, a composição química, a capacidade de retenção de água e a presença de minerais específicos (ELE ABIAMA, 2012). Além disso, a poluição ambiental e as práticas agrícolas, como o uso de fertilizantes e pesticidas, podem influenciar a presença desses elementos no solo.

Entender a radioatividade natural no ser humano e no ambiente é fundamental, pois os radionuclídeos naturais são a principal fonte de exposição humana à radiação. Esses nuclídeos radioativos presentes no ambiente natural entram no corpo humano principalmente através do consumo de alimentos e água. É importante destacar que todos os radionuclídeos, independentemente de serem naturais ou não, têm uma relevância radiobiológica significativa. Isso ocorre porque há a possibilidade de serem incorporados ao corpo humano através da cadeia alimentar, assim como através da inalação de partículas suspensas no ar, constituindo uma via direta para a exposição externa à radiação (ASEFI, 2005).

A exposição pública à radiação proveniente dos elementos das cadeias naturais do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th ocorre devido à característica solúvel desses elementos, especialmente o ^{232}Th . Essa solubilidade permite que esses elementos migrem para reservatórios subterrâneos, como lençóis freáticos. Além disso, os vegetais que extraem seus nutrientes do solo podem conter quantidades mais significativas de radionuclídeos. De forma mais específica, os radionuclídeos de ocorrência natural que fazem parte das cadeias do ^{238}U e do ^{232}Th são responsáveis por aproximadamente 30 a 60% da dose de radiação interna que as pessoas recebem (ELE ABIAMA, 2012).

A dose interna de radiação que as pessoas ficam expostas devido à ingestão de radionuclídeos naturais geralmente não é prejudicial, contanto que a quantidade consumida desses elementos esteja dentro dos limites recomendados, conforme indicado no relatório UNSCEAR de 2000. No entanto, existem situações em que as concentrações de radionuclídeos naturais na água e nos alimentos ultrapassam as concentrações de referência. Nestes casos, a exposição a níveis de radionuclídeos acima do limite pode representar um risco à saúde. A monitorização dos níveis de concentração de radionuclídeos naturais e artificiais nos alimentos é uma prática importante, conforme sugerido por Scheibel *et al.*, 2007. Isso fornece um padrão de referência que pode ser útil em situações de anormalidades ou contaminação do solo, por exemplo. Ter dados confiáveis sobre a concentração de radionuclídeos de ocorrência natural no ambiente não serve apenas como referência, mas também fornece uma base para avaliar o impacto causado por atividades não nucleares, conforme mencionado por Asefi em 2005. Essa informação é crucial para entender e mitigar os riscos associados à exposição à radiação e para garantir a segurança dos alimentos e do ambiente em que vivemos.

As organizações internacionais reconheceram a necessidade da avaliação das doses de radiação recebidas pela população (UNSCEAR, 2000). Nas últimas décadas, os pesquisadores tornaram-se cada vez mais interessados em estudar os níveis naturais de radioatividade de

radionuclídeos específicos, como ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K . Esse interesse crescente decorre do fato de ^{226}Ra e ^{228}Ra compartilharem propriedades químicas semelhantes com o cálcio, o que leva à sua deposição ao lado do tecido ósseo. Consequentemente, de acordo com Biral (2002), esses radionuclídeos podem permanecer no corpo humano por um período prolongado, sendo que a meia-vida efetiva associada aos ossos pode ultrapassar várias décadas. Por outro lado, o ^{40}K é o sétimo elemento mais comum encontrado no solo, conforme relatado pela *World Nuclear Association* no artigo NORM (2022). A atividade específica média atribuída ao ^{40}K é de $850 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. No corpo humano, o potássio atua como um nutriente essencial devido à sua semelhança com o potássio estável. Ele é distribuído uniformemente pelos tecidos musculares e sua concentração é mantida em um nível constante por meio do equilíbrio homeostático.

Assim como todos os produtos alimentícios que são cultivados e/ou processados, seja por meio de trabalho manual ou industrial, existe o risco de contaminação. É fundamental monitorar de perto a presença de radionuclídeos em amostras retiradas de fruteiras destinadas ao consumo humano. Este processo é realizado para salvaguardar a saúde pública e preservar o meio ambiente, minimizando os potenciais efeitos adversos.

No contexto da avaliação de risco radiológico, é essencial entender os perigos potenciais associados à exposição à radiação. Para fazer isso, vários fatores precisam ser considerados, incluindo o tipo de radiação, a quantidade de exposição e a duração da exposição. Alguns parâmetros para estimar a dose e entender os riscos associados são:

- **Radionuclídeos:** Radionuclídeos são átomos radioativos instáveis que podem emitir energia na forma de partículas ou radiação eletromagnética. Eles podem ser naturais ou produzidos artificialmente e estão presentes em várias fontes, como solo, ar, água e alimentos. A exposição humana a radionuclídeos pode ocorrer por ingestão, inalação ou contato direto.
- **Ingestão Anual de Radionuclídeos:** Para avaliar com precisão o risco radiológico, é crucial determinar a ingestão anual de radionuclídeos para um indivíduo. Isso envolve medir ou estimar a concentração de radionuclídeos em diferentes fontes (por exemplo, ar, água e alimentos) e determinar o consumo médio ou exposição a essas fontes ao longo de um ano. Esses dados ajudam a calcular a quantidade de radiação absorvida pelo corpo humano anualmente.
- **Taxa de dose efetiva:** A taxa de dose efetiva é uma medida que combina o tipo, a energia e a duração da exposição à radiação para fornecer uma estimativa geral do dano potencial causado pela exposição à radiação. Geralmente é expresso em unidades de milisieverts por ano (mSv/ano) e considera os efeitos biológicos de diferentes tipos de radiação (por exemplo, alfa, beta, gama) e as diferentes sensibilidades de diferentes órgãos e tecidos à radiação.
- **Avaliação de risco:** Ao calcular a taxa de dose efetiva, podemos então avaliar os riscos potenciais associados à exposição à radiação. Essa avaliação leva em consideração fatores

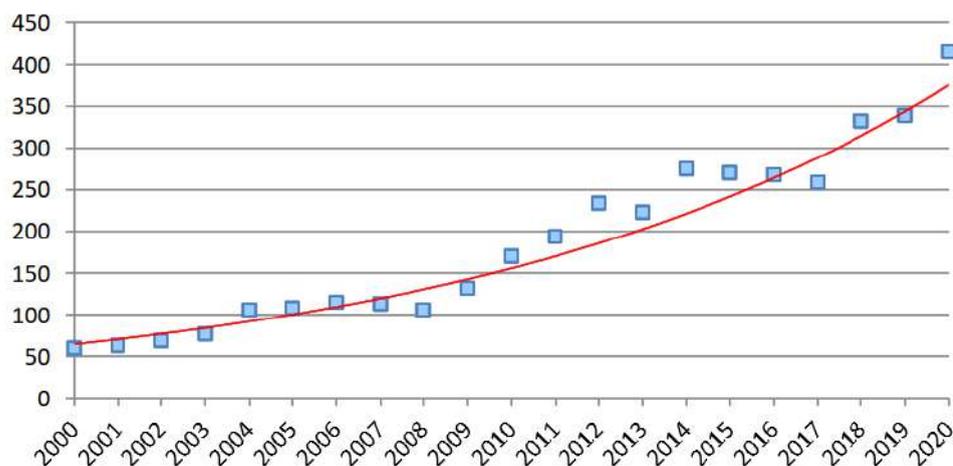
como idade, sexo e saúde geral da população exposta. Os resultados ajudam a determinar a necessidade de medidas de proteção, como evacuações, restrições ao consumo de alimentos e água e monitoramento de saúde a longo prazo.

1.1 JUSTIFICATIVA

Há a necessidade de compreender os níveis de radioatividade ambiental aos quais o ser humano e o meio ambiente estão submetidos, visando debater as consequências e as possibilidades das interações das radiações com a matéria em curto e longo prazo. Desta forma, justifica-se a realização de pesquisas para determinar as concentrações de elementos radioativos presentes na natureza. Este estudo propõe a análise de algumas amostras de frações da vagem de cacau, destacando a relevância deste procedimento para a compreensão dos níveis de radioatividade aos quais o ser humano está exposto.

Cruz da Silva (2022) conduziu uma extensa revisão da literatura pesquisando os bancos de dados de duas das principais editoras globais de pesquisa médica e científica, Reed-Elsevier e Springer. O objetivo desta investigação foi acompanhar a progressão das publicações relacionadas à avaliação da dose ao longo do tempo. Para conseguir isso, foi feita uma pesquisa abrangente usando termos-chave: "*annual effective dose*," "*committed effective dose*," e "*annual intake*". Os resultados foram então classificados de acordo com o ano de publicação. O estudo revelou que, entre 2000 e 2020, foram publicados um total de 3929 artigos sobre o tema, com média de 187 publicações por ano. O padrão de crescimento temporal dessas publicações pode ser observado na Figura 2. Essa análise fornece informações sobre o desenvolvimento e o crescente interesse na pesquisa de avaliação de dose nas últimas duas décadas.

Figura 2 - Comportamento temporal do número de publicações disponibilizada pelas editoras Reed-Elsevier e Springer com as palavras chaves “*annual effective dose*”, “*committed effective dose*” e “*annual intake*”.



Fonte: CRUZ DA SILVA, 2022

Em linhas gerais, a Figura 2 mostra um aumento significativo no número de publicações associadas ao tema, ressaltando o maior interesse científico sobre os efeitos da presença de radionuclídeos no ambiente.

1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo obter as concentrações de atividade das frações da baga de cacau e estimar a dose efetiva devido à ingestão dos radionuclídeos naturais ^{40}K , ^{226}Ra e ^{228}Ra devido ao consumo de cacau, a partir dos dados de consumo diário (IBGE, 2011) e dos coeficientes de conversão da publicação 119 da ICRP (2012).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos tempos, publicações de todo o mundo têm apresentado estudos de níveis específicos de concentração de radionuclídeos em diversos alimentos. Além disso, algumas pesquisas se concentraram na dosagem efetiva associada a determinadas categorias de alimentos. A seguir, destacam-se alguns dos estudos no campo da espectrometria gama em alimentos, que estão intimamente ligados ao assunto deste estudo atual.

Em um estudo conduzido por Pietrzak-Fils *et al.* (1997), foram examinados a concentração de vários radionuclídeos naturais, como ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{230}Th e ^{228}Th , nos alimentos e na água consumidos pelos residentes de Walbrzych, na Polônia. Esta região experimentou um aumento nos níveis de ^{226}Ra devido às atividades de extração de urânio na área. Para medir as concentrações de radionuclídeos, a equipe coletou amostras de vegetais, frutas, produtos perecíveis e água e as submeteu a tratamento químico seguido de contagem alfa. Os achados revelaram que a dose efetiva anual dos radionuclídeos naturais estudados foi de 5,58 μSv , sendo 74% dessa dose atribuída à ingestão de ^{226}Ra . No entanto, essa dose efetiva comprometida representou apenas 10% da dose associada ao ^{210}Po , outro elemento radioativo de ocorrência natural. A dose estimada para ^{210}Po foi de 54 μSv por ano, destacando sua maior contribuição para a exposição geral à radiação para os habitantes de Walbrzych.

Lauria *et al.* (2002) realizaram um estudo para determinar as concentrações de ^{234}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{232}Th nos principais alimentos consumidos pela população de Buena, Rio de Janeiro. Esta região é conhecida por ter a ocorrência mais significativa de monazita no Brasil. Para obter as concentrações, as amostras foram calcinadas e um processo de separação química foi aplicado. As amostras resultantes foram contadas em detector alfa, beta ou observadas por espectrofotometria, dependendo do radionuclídeo medido. O estudo constatou que os alimentos consumidos em Buena apresentam teores significativamente mais elevados de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb (5 a 13 vezes maiores) em comparação com os mesmos alimentos consumidos na cidade do Rio Janeiro. Com isso, a dose por ingestão em Buena é mais de três vezes superior à dose por ingestão na capital. Este estudo destaca os riscos potenciais à saúde associados ao consumo de alimentos de regiões com alta concentração de elementos radioativos naturais.

Badran *et al.* (2003) realizaram um estudo para medir as concentrações específicas dos isótopos radioativos ^{137}Cs e ^{40}K em vários alimentos consumidos no Egito. O objetivo principal desta pesquisa foi estabelecer um banco de dados para ajudar a prever locais potenciais de contaminação futura após a operação de uma usina nuclear. Além disso, o estudo procurou determinar se havia alguma contaminação radioativa presente em alimentos importados na região. Para conseguir isso, os pesquisadores utilizaram dois detectores de germânio de alta pureza (HPGe) para análise de espectro, um com 10% de eficiência e o outro com 50% de eficiência. O tempo de contagem desses detectores

foi definido para garantir uma significância estatística de 95% nos resultados. Em média, isso significou um tempo de contagem de 10 horas para o detector com 10% de eficiência e 5 horas para o detector com 50% de eficiência. Ao analisar os dados, os autores concluíram que os níveis de ^{40}K nas amostras de alimentos eram consistentes com os relatados em outras partes do mundo. Além disso, a concentração de ^{137}Cs encontrada nas amostras sugere que não houve contaminação radioativa significativa. No entanto, observou-se que ervilhas e vegetais apresentaram as maiores concentrações específicas do radionuclídeo artificial ^{137}Cs . Em resumo, as concentrações médias de atividade de ^{137}Cs e ^{40}K nos alimentos estudados foram $(0,85 \pm 1,43) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $(95 \pm 71) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente.

Asefi *et al.* (2005) mediram as concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra em alimentos de Ramsar, Índia, para calcular as doses relacionadas à ingestão. Foram analisadas 33 amostras, escolhidas com base nos dados de distribuição de alimentos da cidade, usando um detector HPGe com 40% de eficiência. As maiores concentrações foram encontradas no chá, enquanto os níveis mais baixos de ^{228}Ra foram encontrados em ervilhas, queijo, feijão e beterraba. As doses efetivas anuais mais altas foram de 19,2 mSv para ^{226}Ra (arroz) e 0,71 mSv para ^{228}Ra (carne).

Em 2012, foram publicados os resultados de um programa de monitoramento nacional no Líbano, realizado entre 2009 e 2010 por El Samad *et al.* (2012). Este estudo examinou vários aspectos ambientais, incluindo a atmosfera, a água e o solo, mas também se concentrou na análise da concentração de radionuclídeos em comida. O objetivo desta investigação foi criar um banco de dados de concentrações radiométricas e coletar informações sobre a exposição pública a essas substâncias. Para obter dados de concentração, os pesquisadores usaram métodos de separação química e espectrometria gama. Em suas descobertas, eles relataram que a concentração do radionuclídeo ^{137}Cs estava abaixo da atividade detectável mínima (AMD) para todas as amostras de alimentos testadas. Conseguiram medir a presença do radionuclídeo ^{40}K em 90% das amostras de alimentos. O valor da dose efetiva comprometida para o radionuclídeo ^{40}K , que representa a maior exposição potencial à radiação para humanos, foi determinado em 0,3 milisieverts por ano (mSv/ano).

Em um estudo de 2018 conduzido por Marques Lopes *et al.* (2018), foi investigado a dose efetiva comprometida dos isótopos radioativos ^{40}K , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th em alimentos comumente consumidos pela população da cidade do Rio de Janeiro, Brasil. A dose efetiva anual desses isótopos foi estimada usando espectrometria gama de alta resolução, dados de consumo local de alimentos e coeficientes de dose da Publicação 119 da Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP). O estudo analisou um total de 31 amostras de alimentos, que incluíam cereais, amêndoas, vegetais, farinhas, líquidos e produtos perecíveis. O isótopo ^{40}K foi detectado em todas as amostras, com maior concentração encontrada no feijão ($489,36 \pm 23,70 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$). Para os demais isótopos, as maiores concentrações específicas foram encontradas em abóbora para ^{226}Ra ($7,82 \pm 1,09 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$), cenoura para ^{228}Ra ($30,18 \pm 1,99 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$) e beterraba para ^{228}Th ($2,43 \pm 0,48 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$). Os maiores

contribuintes para a dose efetiva anual foram feijões (556,3 μSv), batatas (12,5 μSv), cenouras (10,3 μSv), bananas (4,7 μSv) e beterrabas (3,3 μSv). Os pesquisadores observaram que os valores atualizados do consumo diário de alimentos foram a principal causa para uma diferença de até 10 vezes entre a dose efetiva anual determinada neste estudo e aquelas relatadas na literatura anterior.

Garces *et al.* (2019) conduziu estudo abrangente para analisar as concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{40}K , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{224}Ra em vários temperos e castanhas comumente consumidos no Rio de Janeiro, Brasil. Os pesquisadores examinaram 26 amostras desses alimentos para determinar a presença de radionuclídeos naturais. Detectores de germânio de alta pureza foram empregados em uma técnica de espectroscopia gama para medir as amostras. Os resultados revelaram que a concentração de atividade de ^{40}K foi detectada em todas as amostras, com concentrações variando de 21 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ a 1288 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Cheiro verde, tempero brasileiro composto por cebolinha (*Allium schoenoprasum*) e salsa (*Petroselinum crispum*), apresentaram as maiores concentrações de atividade para o ^{40}K , enquanto o urucum, derivado do fruto da *Bixa orellana*, apresentou a menor concentração de atividade. Dentre as amostras, a castanha-do-pará (*Bertholletia excelsa*) apresentou a maior concentração de atividade para ^{226}Ra e ^{228}Ra com 24 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ e 25,7 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. A pimenta-do-reino (*Piper nigrum*) continha o maior concentração de atividade para o ^{224}Ra , medindo 33,9 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Os pesquisadores também avaliaram o comportamento dos radionuclídeos nas amostras de tempero e avaliaram a porcentagem de dose a partir da ingestão. A maior dose efetiva para o público, com base no consumo hipotético de 1 kg de tempero, foi de 23,5 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$, atribuída à castanha-do-pará. Em contraste, a menor dose efetiva foi encontrada no urucum a 0,13 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$. Notavelmente, o tempero sírio foi a única amostra contendo uma quantidade mensurável de ^{137}Cs -137, com um concentração de atividade de $(6,1 \pm 1,1) \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ e uma dose efetiva de 0,08 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$. É importante destacar que este estudo se enfoca principalmente na análise geral de alimentos, porém, é o único trabalho disponível na literatura que aborda o cacau sob a perspectiva radiológica. As concentrações de atividade para o cacau foram de $(866 \pm 30) \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para ^{40}K , $(9,0 \pm 1,5) \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para ^{228}Ra e $(<2,1) \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para ^{224}Ra . Não houve detecção ou os valores estão abaixo do detectável para ^{226}Ra respectivamente. Vale ressaltar, no entanto, que a análise foi realizada apenas em uma amostra de cacau. Em análises gerais de alimentos, é comum avaliar uma amostra representativa da população de interesse para obter uma visão geral da composição química ou outros aspectos do alimento. Nesse caso, uma amostra pode ser suficiente para fornecer informações valiosas sobre a população como um todo. No entanto, quando o objetivo é avaliar o cacau especificamente, a análise de apenas uma amostra pode ser insuficiente. Isso ocorre porque não permite uma representação confiável da composição química ou radiológica da população inteira de cacau devido à variabilidade natural existente entre as diferentes amostras. A análise de apenas uma amostra pode resultar em resultados imprecisos ou distorcidos não sendo possível determinar a variabilidade interna da população de cacau, o que pode levar a erros na estimativa da média ou outras medidas de centralidade.

Em um estudo realizado por Cruz da Silva *et al.* (2020), foi feita uma ampla análise radiológica de amostras de chá e fatores de transferência coletadas no estado do Rio de Janeiro para avaliar a presença de três elementos radioativos: ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K . Para medir as concentrações de atividade desses elementos nas amostras de chá, eles empregaram espectrometria gama de alta resolução. A concentração de ^{40}K nas amostras variou de $421,00 \pm 17,00 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $732,00 \pm 30,00 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, enquanto a de ^{228}Ra variou de $3,00 \pm 0,80 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $27,00 \pm 3,00 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Para ^{226}Ra , os valores ficaram abaixo de $27,00 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Os pesquisadores então calcularam a dose efetiva comprometida, que representa o impacto potencial da radiação na saúde humana. A dose estimada foi entre 4,74 e 78,89 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$ para adultos e 13,55 a 445,84 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$ para crianças. Além disso, o estudo revelou que o risco de câncer associado à exposição a esses elementos radioativos era maior para as mulheres. Apesar dessas descobertas, os resultados indicaram que o consumo de chá não representa um risco radiológico significativo para a saúde da população em geral.

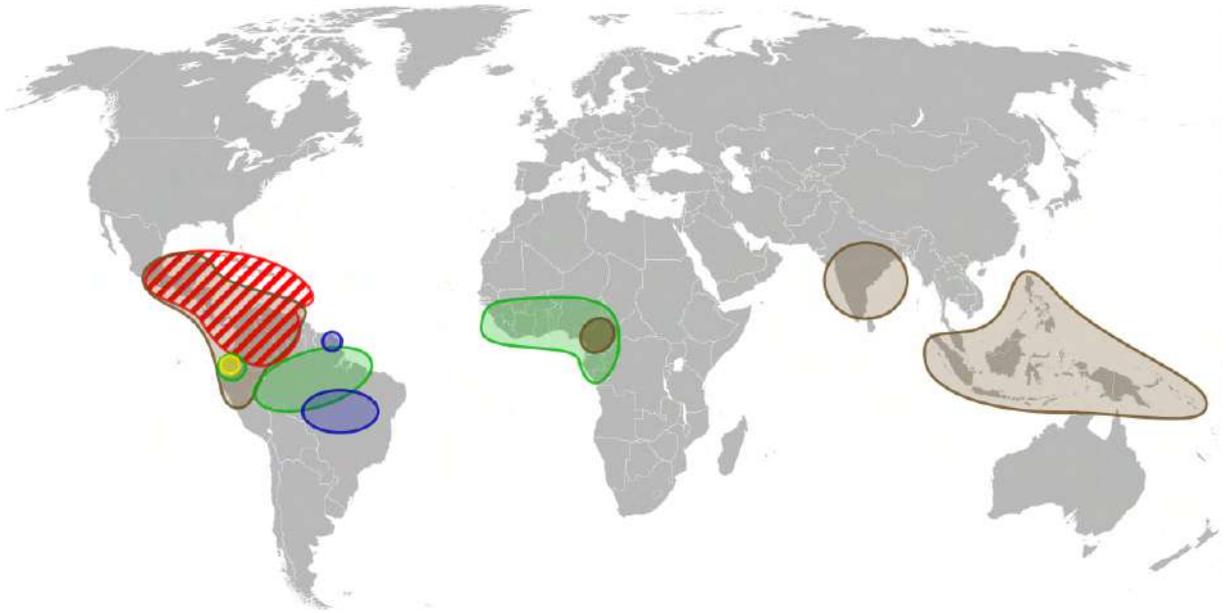
Em um estudo elaborado por Faria da Silva *et al.* (2022), avaliou-se a dose efetiva comprometida e o risco de câncer ao longo da vida associado à ingestão de leite infantil. A análise foi concentrada em três radionuclídeos específicos: ^{40}K , ^{226}Ra e ^{228}Ra . Para estimar a dose efetiva comprometida e o risco de câncer ao longo da vida, os pesquisadores usaram dados de concentração de atividade obtidos por meio de espectrometria gama de alta resolução. Para realizar o estudo, a equipe coletou amostras de leite infantil e água de mercados populares do Rio de Janeiro. Essas amostras foram colocadas em recipientes de poliestireno e os selados para garantir que atingissem a condição de equilíbrio radioativo secular, que leva pelo menos 45 dias. Então analisaram as amostras usando espectrometria gama em um detector de germânio de alta pureza (HPGE). Foram calculadas a eficiência de detecção para cada amostra usando o software LabSOCS. Os maiores valores de concentração de atividade para amostras de leite infantil foram $(242 \pm 9) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para ^{40}K e $(5 \pm 1) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para ^{228}Ra , enquanto os níveis de ^{226}Ra estavam abaixo do limite de detecção. Para amostras de água, os maiores valores de concentração de atividade foram $(10 \pm 1) \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ para ^{40}K , $(5 \pm 1) \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ para ^{226}Ra e $(5,3 \pm 0,1) \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ para ^{228}Ra . Os valores de dose efetiva comprometida obtidos neste estudo ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelo Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR) em 290 $\mu\text{Sv}/\text{ano}$ e pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) em 1 mSv/ano . Além disso, os valores de risco de câncer ao longo da vida foram considerados insignificantes, pois estavam abaixo do limite de ação de 10^{-4} . Em conclusão, os valores calculados não representam um risco significativo para crianças que consomem leite infantil durante os dois primeiros anos de vida.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, há a apresentação de informações mais aprofundadas sobre o cacau. Compreender a trajetória histórica e o contexto atual do cacau é relevante para entender sua importância e desenvolvimento ao longo do tempo. O apêndice A aborda a evolução e o panorama histórico do cacau. Além disso, ao conhecer as diferentes espécies de cacau, sua composição química e valor nutricional, podemos entender melhor suas propriedades e como elas afetam a saúde humana. Com essas informações como base, na próxima seção, será abordada a fundamentação teórica dos elementos radioativos objetivando entender, ao final, como eles se relacionam com o cacau. Essa abordagem permitirá aplicar conceitos físicos para compreender ainda mais o cacau e suas propriedades.

O *Missouri Botanical Garden*, fundado em 1859, um dos jardins botânicos mais antigos em operação contínua dos Estados Unidos, explica que o cacau prospera em regiões equatoriais e tropicais e é uma planta frágil e delicada, altamente sensível a condições climáticas extremas. Além disso, é suscetível à infestação por pragas e à propagação de doenças fúngicas. Para cultivar cacau com sucesso, certas condições ambientais devem ser atendidas, incluindo chuvas regulares, temperatura média de 25°C, níveis anuais de precipitação variando de 1.500 a 2.000 mm e solo fértil e profundo. Os cacauzeiros normalmente atingem uma altura de 5 a 10 metros e as flores emergem nos galhos e no tronco da árvore, exigindo um período de 5 a 7 anos para amadurecer completamente em frutos maduros. Os frutos maduros apresentam formato oval, com tamanhos que variam entre 15 a 30 centímetros de comprimento e 8 a 13 centímetros de largura. Dentro de cada fruto, pode-se encontrar de 20 a 40 sementes, que são envoltas por uma polpa macia e esbranquiçada, lembrando a textura da castanha. Existem três classificações primárias de cacau: Crioulo, Forasteiro e Trinitário. Um mapa de distribuição global ilustrando as várias espécies de cacau pode ser encontrado na Figura 3.

Figura 3 - Mapa de distribuição mundial das espécies de cacauzeiros *Theobroma cacao*. Em marrom: trinitario, em vermelho: criollo, em verde: forastero, em amarelo: nacional e em azul: cupuaçu.



Fonte: (SÉMUR, 2009)

À luz de dos trabalhos de Lajus (1982), Santos Lopes (2000) e Mattietto (2001), a espécie Criollo distingue-se pela sua forma alongada, com uma ponta dourada. A sua superfície exterior apresenta rugas e é constituída por cinco sulcos longitudinais proeminentes, juntamente com cinco sulcos menos perceptíveis. Por dentro, as sementes são ovais e frouxamente cercadas pela polpa. Os cotilédones, ou folhas de sementes, não possuem células pigmentadas, resultando em uma cor branca. O cacau crioulo é predominantemente encontrado na Venezuela, América Central e México.

Em contraste, o cacau Forasteiro tem formato mais arredondado, casca mais dura e superfície quase lisa. Suas sementes são mais achatadas, quase triangulares, e bem encaixadas na polpa. Enquanto o cacau Criollo é conhecido por seu aroma suave e qualidade excepcional, o cacau Forastero possui um perfil de sabor mais ácido e adstringente. Os frutos medem aproximadamente 25 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro, e cada um contém de 30 a 50 sementes envoltas por uma mucilagem chamada polpa. A polpa varia em cor de branco a rosa pálido e tem um sabor doce, mas ácido.

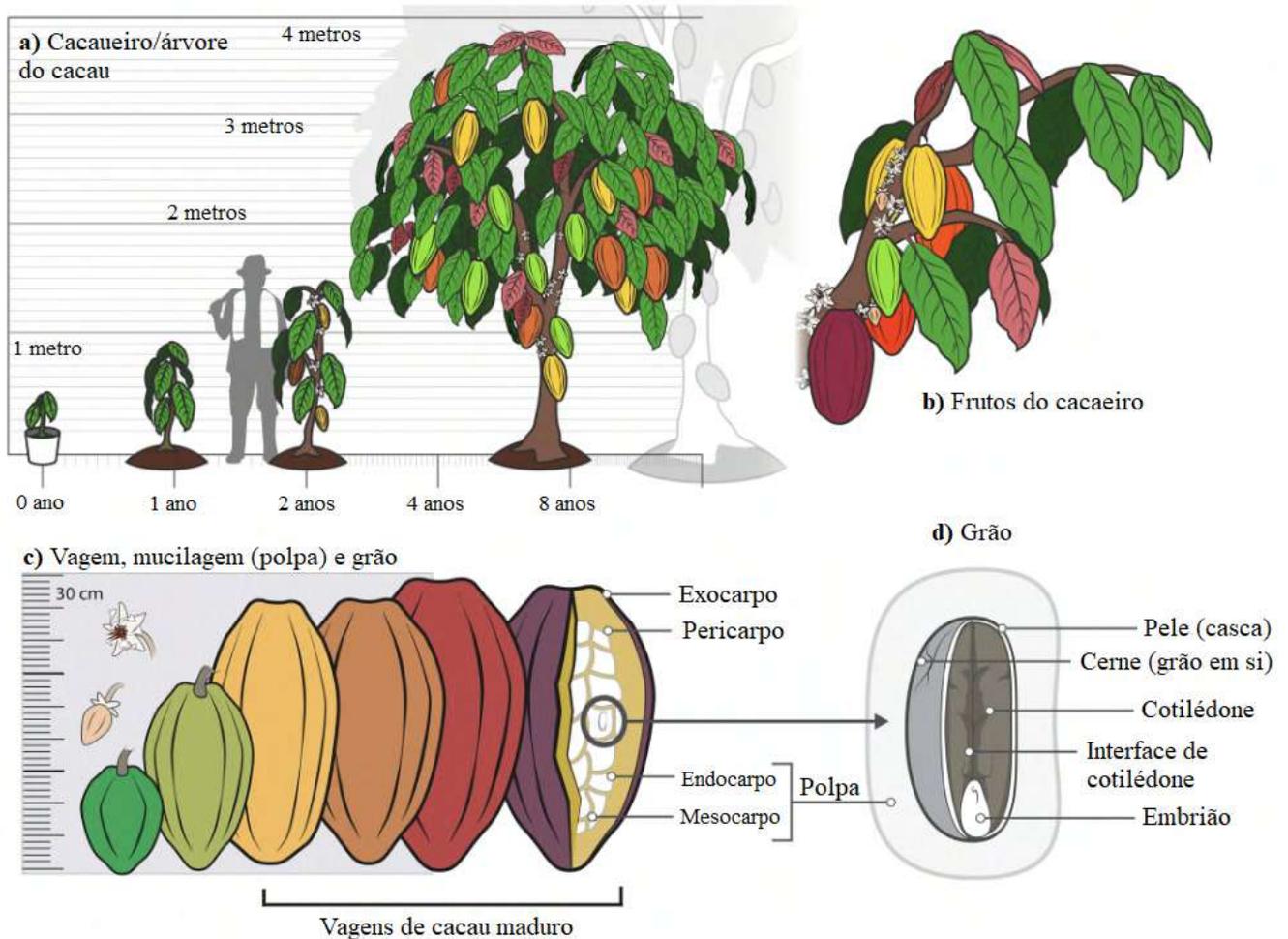
Um terceiro tipo de cacau, conhecido como Trinitário, originou-se da hibridização de características Crioulas e Forasteiras, de acordo com as pesquisas de Pires (2003). Inicialmente, o termo Trinitario foi usado para descrever as plantas de cacau de Trindade e Tobago.

3.1 FRAÇÃO DO *Theobroma cacao*

O cacauero, quando atinge aproximadamente dois anos de idade, começa a produzir uma fruta substancial semelhante a uma baga, conhecida como fruto do cacau. Esta fruta sofre uma visível transformação de cor à medida que amadurece. Inicialmente, é verde, depois muda através de um espectro de cores - amarelo, laranja e, finalmente, atinge um tom de vermelho ou roxo quando totalmente amadurecido. Dentro de cada uma dessas bagas, tem-se amêndoas de cacau envoltos por uma substância líquida, macia e carnuda conhecida como mucilagem ou polpa. As próprias amêndoas de cacau possuem uma estrutura muito distinta. Cada amêndoa é composta por dois cotilédones, ou folhas embrionárias, que são frequentemente chamadas de “ponta”. Essas pontas têm formato elíptico, com dimensões médias de 20 a 26 milímetros de comprimento, 10 a 14 milímetros de largura e 6 a 10 milímetros de espessura (ROJAS *et al.*, 2022).

Além disso, dentro de cada amêndoa de cacau, existe uma pequena planta embrionária. Esta pequena planta é envolta por uma camada semelhante à pele, geralmente chamada de casca. A casca fornece uma barreira protetora para a planta embrionária, contribuindo para a resiliência geral e estrutura única do amêndoa de cacau. A Figura 4 fornece uma visão detalhada da complexa anatomia do *Theobroma cacao*, revelando suas várias partes constituintes. Estes incluem o exocarpo, mesocarpo, endocarpo, polpa, funículo, placenta e as sementes ou amêndoas.

Figura 4 - Representação de **(a)** cacaeiro, **(b)** frutos de cacau, **(c)** bagas de cacau e **(d)** amêndoas de cacau.



Fonte: ROJAS *et al.*, 2022

O exocarpo, conhecido como a casca exterior robusta e ondulada da baga do cacau, é uma barreira natural que protege as sementes no seu interior. Sua espessura e resistência impedem ameaças potenciais, garantindo a segurança do conteúdo interno da cápsula. Este exocarpo é caracterizado por sua superfície rugosa e texturizada, dando à casca do cacau sua aparência distinta e reconhecível.

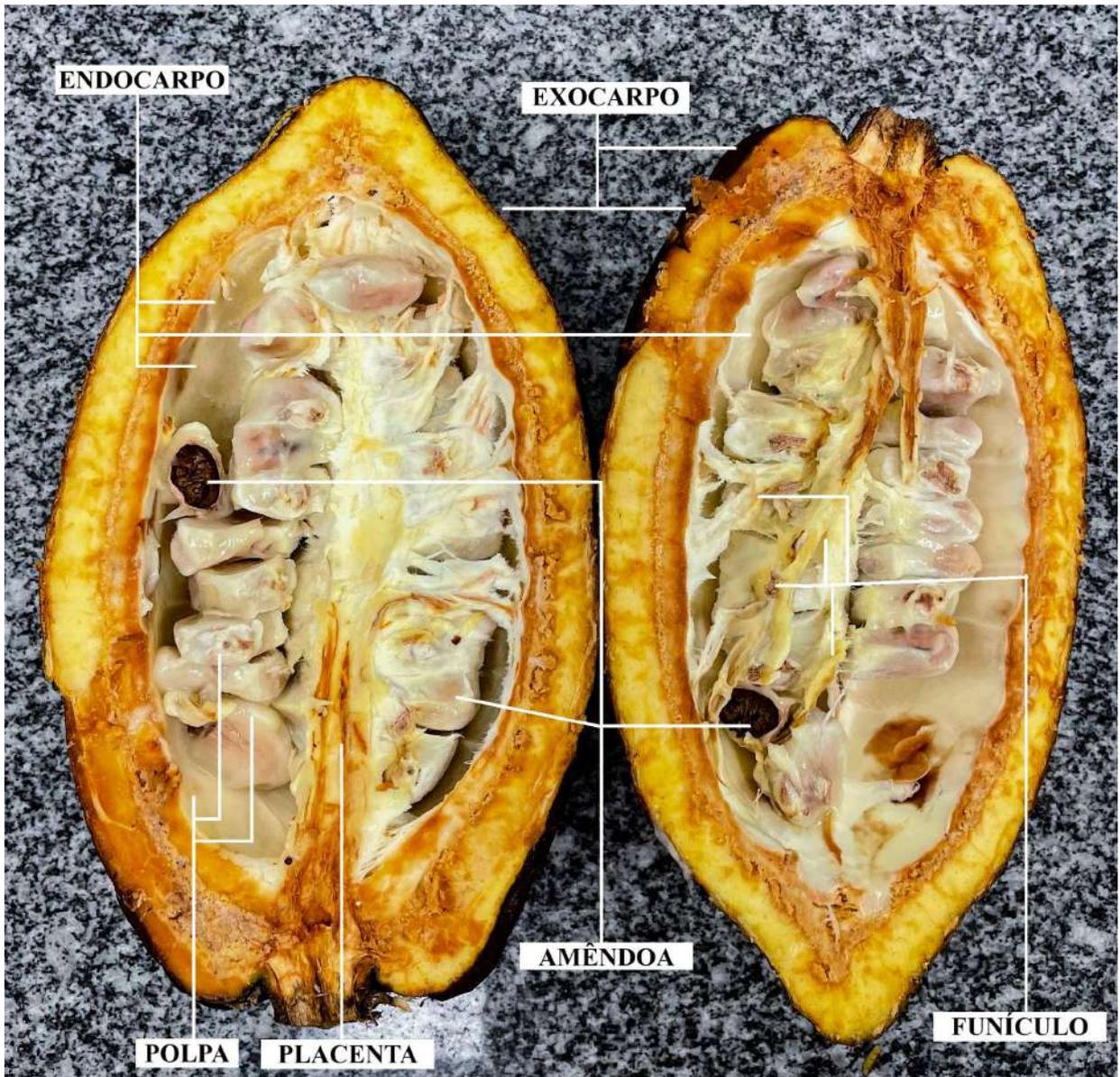
Abaixo do exocarpo está o mesocarpo. Embora não seja tão resistente quanto o exocarpo, o mesocarpo ainda é uma formidável camada de proteção. Sua estrutura é um pouco mais macia que o exocarpo, mas mantém uma resiliência que contribui para a durabilidade geral da baga do cacau.

A camada mais interna da casca, diretamente adjacente às amêndoas, é o endocarpo. É a camada final do involúcro protetor que protege as amêndoas. O endocarpo é como a última linha de defesa, oferecendo uma camada adicional de segurança para as sementes antes que a casca protetora termine.

No interior, preenchendo a cavidade da casca, existe uma substância doce e pegajosa conhecida como polpa. Essa polpa funciona como uma almofada para as sementes, envolvendo-as em um abraço açucarado. É essa polpa que fornece às sementes os nutrientes necessários para crescer, além de garantir que elas permaneçam firmes no lugar.

As sementes, a futura fonte do chocolate, são mantidas no lugar por estruturas delgadas conhecidas como funículos. Esses apêndices finos semelhantes a caules ancoram as sementes na placenta, a fonte nutricional das sementes, garantindo que sejam bem nutridas e seguras dentro da baga. Na Figura 5, apresenta-se a anatomia da baga de cacau para uma compreensão aprimorada.

Figura 5 - As frações de uma baba de cacau



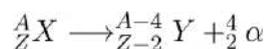
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E VALOR NUTRICIONAL

O estudo realizado por De Souza *et al.* (2018) investigou a composição química e nutricional do cacau de forma detalhada. A casca do cacau contém uma quantidade apreciável de minerais essenciais, como potássio (K), cálcio (Ca), fósforo (P) e magnésio (Mg). A polpa da casca do cacau possui pH de 3,32, acidez de 1,84% e alta concentração de sólidos solúveis (14,81°Brix) e sacarose (7,42%). O "mel de cacau" é uma mistura de água, açúcares fermentáveis (variando de 10% a 18%), ácidos não voláteis (0,77% a 1,52%), pectina (0,9% a 2,5%) e fibras (0% a 7%). As sementes são abundantes em glicose (41,51 mg/g), compostos fenólicos (148,5 mg/100g) e possuem baixa acidez. Por outro lado, as sementes secas e torradas, também conhecidas como amêndoas de cacau fermentados, são ricas em lipídios (31%), proteínas (8,4%), polifenóis (5,2%) e carboidratos (13,7%).

Vriesmann (2011) realizou uma pesquisa que revelou que a casca de cacau é o principal subproduto da produção de cacau, contendo quantidades significativas de fibras e compostos fenólicos. Dos diversos minerais presentes, o potássio é o mais predominante.

3.3 DECAIMENTO ALFA (α)

O decaimento alfa (α) é um tipo de decaimento radioativo em que um núcleo atômico emite uma partícula alfa, que consiste em dois prótons e dois nêutrons (um núcleo de hélio-4, ${}^4\text{He}$), a fim de se tornar mais estável. Esse processo é espontâneo e ocorre naturalmente em elementos radioativos pesados, como urânio, plutônio e rádio. Durante o decaimento alfa, o núcleo atômico perde quatro unidades de massa e dois de número atômico, pois a partícula alfa emitida tem uma carga elétrica positiva de +2 e número atômico de 2. Portanto, o elemento original se transforma em um novo elemento com número atômico duas unidades menor e massa atômica quatro unidades menor. A equação geral de decaimento alfa pode ser escrita como:



O plutônio-239 é um exemplo de radionuclídeo que sofre decaimento alfa. O decaimento alfa do plutônio-239 pode ser escrito da seguinte forma: ${}^{239}_{94} \text{Pu} \longrightarrow {}^{235}_{92} \text{U} + {}^4_2 \text{He}$

O decaimento alfa é caracterizado por uma alta energia liberada. Essa energia liberada pode ser detectada e medida através de diversos métodos, como detectores de radiação. Apesar de ser altamente energético, o decaimento alfa é considerado relativamente seguro, pois a partícula alfa emitida é grande e pode ser facilmente absorvida por materiais sólidos, como papel ou pele, sem penetrar profundamente no corpo. No entanto, se a partícula alfa for inalada ou ingerida, ela pode ser perigosa, pois pode causar danos aos tecidos internos.

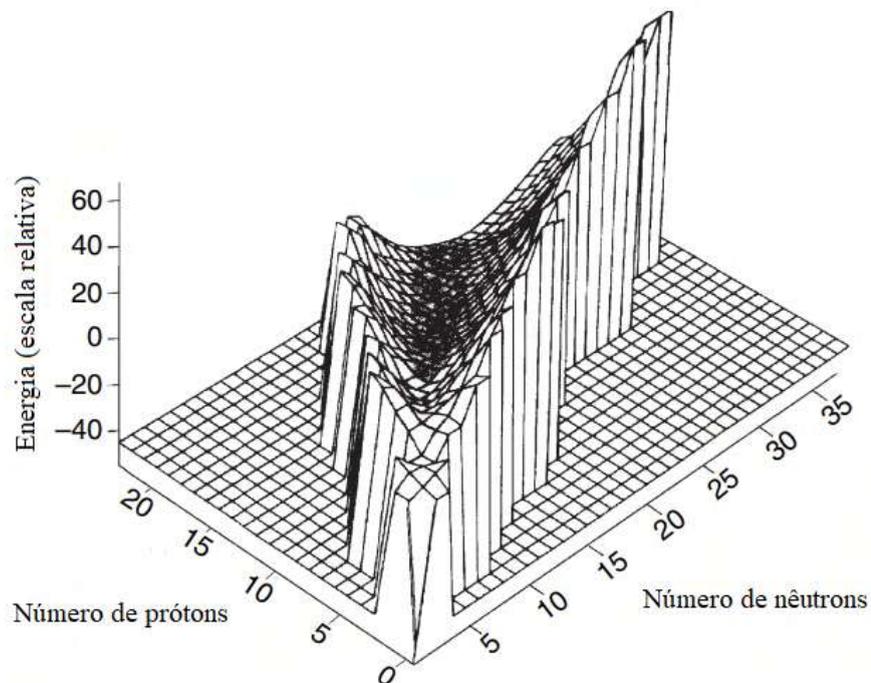
3.4 DECAIMENTO BETA (β)

O decaimento beta é a emissão de elétrons. A Figura 6 ilustra uma representação tridimensional da região de baixa massa da carta de *Segrè*, com energia por unidade de massa exibida no eixo vertical. Este gráfico nos ajuda a entender o conceito de estabilidade nuclear. Há um vale de estabilidade nuclear que se estende do hidrogênio ao bismuto. Os nuclídeos estáveis, ou núcleos atômicos com números específicos de prótons e nêutrons, situam-se na base deste vale. A estabilidade desses nuclídeos é determinada por relações específicas entre o número de prótons (Z) e o número de nêutrons (N) dentro deles (GILMOR, 2008). Nuclídeos instáveis são encontrados fora da base deste

vale. Nuclídeos fora deste fundo de vale são instáveis e podem ser imaginados como estando nas laterais do vale em alturas que refletem suas massas ou energias nucleares relativas. O principal modo de decaimento radioativo para estes nuclídeos instáveis é mover-se para baixo em direção ao fundo do vale, buscando estabilidade. Este processo é conhecido como decaimento beta. A Figura 6 mostra esse vale de estabilidade.

O decaimento beta ocorre em duas formas: beta-menos (β^-) e beta-mais (β^+). Ambos os processos permitem que os nuclídeos instáveis se aproximem do fundo do vale estável, reduzindo assim sua energia e aumentando sua estabilidade.

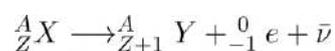
Figura 6 - O vale de estabilidade beta em baixo número de prótons (Z).



Fonte: GILMOR, 2008

3.4.1 Decaimento beta-menos (β^-)

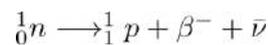
Uma partícula beta-menos, denotada como β^- , é essencialmente um elétron que é emitido durante certos processos de decaimento nuclear. Possui as mesmas propriedades que qualquer outro elétron. β^- é dado pela seguinte equação:



onde ${}^A_Z X$ representa o núcleo pai com número atômico Z e número de massa atômica A , ${}^A_{Z+1} Y$ representa o núcleo filho com número atômico $Z+1$ e número de massa atômica A , e ${}^{-1}_0 e$ representa a partícula β^- , que é um elétron com carga -1 e zero massa. $\bar{\nu}$ é um anti-neutrino.

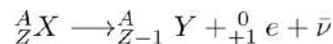
Por exemplo: ${}^{60}_{27} \text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28} \text{Ni} + \beta^- + \bar{\nu}$. A massa combinada de ${}^{60}\text{Ni}$, a partícula beta (β^-) e o antineutrino ($\bar{\nu}$) é menor que a massa de ${}^{60}\text{Co}$. Essa diferença de massa é a força motriz por trás do decaimento e é transformada em energia transportada pelos produtos de decaimento.

Durante o processo de decaimento, um nêutron dentro do núcleo é convertido em um próton. Consequentemente, o número atômico aumenta em um e o nuclídeo se move para um estado mais estável ao longo do lado do vale. Um fato interessante, porém menos conhecido, é que um nêutron é instável quando não está ligado a um núcleo. Um nêutron livre tem meia-vida de apenas 10,2 minutos e decai por emissão beta, conforme o exemplo a seguir:



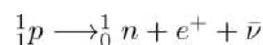
3.4.2 Decaimento beta-mais (β^+) ou decaimento positron

Em resumo, o decaimento β^+ acontece quando um próton é convertido em um nêutron e o núcleo emite um pósitron (um elétron com carga positiva). Os nuclídeos instáveis ao decaimento β^+ são deficientes em nêutrons, diferentemente dos nuclídeos β^- que são ricos em nêutrons. O principal objetivo do decaimento do pósitron (um elétron com carga positiva), impulsionado pela diferença de massa, é transformar um próton em um nêutron. Como resultado, o átomo tem um número atômico menor que seu pai. A equação geral dessa transformação pode ser escrita como:



onde ${}^0_{+1} e = \beta^+$ é um pósitron, um elétron de carga positiva, e $\bar{\nu}$ é um anti-neutrino.

Para o decaimento que acontece com um próton dentro do nuclídeo:

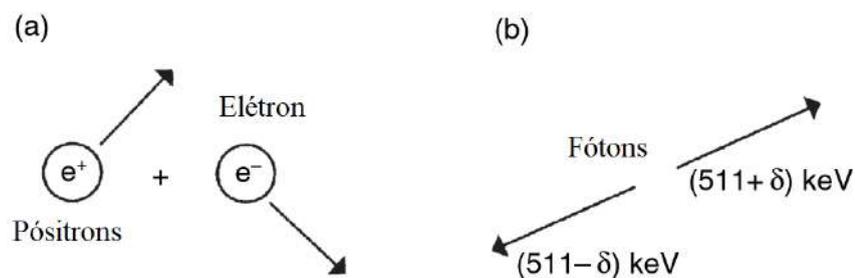


Um exemplo desse processo pode ser visto em: ${}^{64}_{29} \text{Cu} \rightarrow {}^{64}_{28} \text{Ni} + \beta^+ + \bar{\nu}$

Durante o decaimento β^+ , um pósitron, que é um elétron carregado positivamente ou anti-elétron, é emitido. Para garantir que as leis de conservação sejam cumpridas, um neutrino também aparece durante esse processo. Para que essa reação ocorra, um elétron deve se combinar com um próton em excesso. No entanto, os elétrons não são encontrados naturalmente dentro do núcleo. Para superar isso, ocorre um fenômeno chamado produção de pares. Na produção de pares, parte da energia de decaimento é usada para criar um elétron e um pósitron, transformando efetivamente a energia de decaimento em duas partículas. O elétron recém-formado então se combina com o próton, enquanto o pósitron é liberado do núcleo.

A emissão de pósitrons só pode ocorrer se houver uma diferença de energia grande o suficiente, ou diferença de massa, entre núclídeos. A diferença de energia mínima necessária é de 1022 keV, que é a massa de repouso combinada de um elétron e um pósitron. Os pósitrons têm uma existência breve; eles rapidamente perdem velocidade na matéria até que sua energia cinética seja quase zero. Como antipartículas para os elétrons, esses pósitrons desacelerados inevitavelmente encontrarão os elétrons. Eles podem formar temporariamente positrônio antes de sofrer aniquilação. Durante a aniquilação, tanto o pósitron quanto o elétron desaparecem, e dois fótons com energia igual à massa do elétron (511,00 keV) são gerados, como ilustrado na Figura 7. Esses fótons são conhecidos como radiação de aniquilação (GILMOR, 2008)..

Figura 7 - O processo de aniquilação, mostrando como os fótons resultantes de 511 keV teriam uma pequena mudança de energia: **(a)** momentos possíveis antes da interação dando **(b)** diferentes energias dos fótons após a interação



Fonte: (GILMOR, 2008)

Picos de aniquilação são características comuns em espectros gama e se tornam mais proeminentes quando núclídeos β^+ estão presentes. Para conservar o momento, os dois fótons de 511 keV são emitidos em direções exatamente opostas. É importante notar que o pico de aniquilação em um espectro é mais amplo do que um pico produzido por um raio gama direto gerado por energia nuclear com a mesma energia. Essa distinção pode ajudar a diferenciar entre os dois tipos de picos.

3.5 CAPTURA ELETRÔNICA

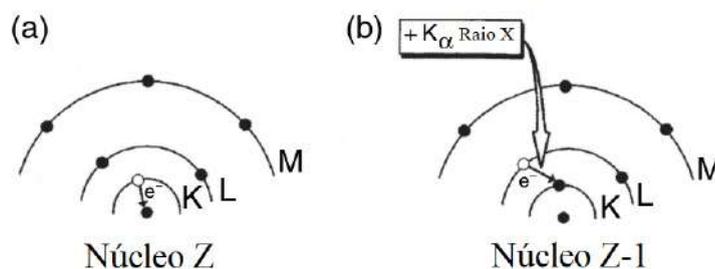
Se um núcleo é deficiente em nêutrons e próximo da estabilidade, pode não ter energia suficiente (mais de 1022 keV) para sofrer o processo de decaimento usual. Nesses casos, um modo de decaimento alternativo chamado decaimento por captura eletrônica acontece.

No decaimento por captura de elétrons, o núcleo captura um elétron de uma das eletrônicas extranucleares. A camada K, sendo a mais próxima do núcleo, têm maior probabilidade de fornecer o elétron devido a uma maior sobreposição de funções de onda entre o núcleo e a camada K. É por isso que o processo às vezes é chamado de *K-capture*.

No entanto, se a energia de decaimento for ainda menor, há uma chance de que camadas superiores menos fortemente ligadas, como L ou M, também possam ser captadas. Quando um elétron é capturado da camada K, ele deixa uma vacância. Este espaço vazio é então preenchido por um elétron de uma camada superior, que libera energia à medida que se move para um estado de energia inferior.

Essa energia é frequentemente sentida como um raio X, um fenômeno conhecido como fluorescência. O processo pode continuar com elétrons de níveis superiores caindo em cascata para preencher as lacunas nas camadas inferiores, potencialmente levando a uma série de raios-X com níveis de energia decrescentes à medida que os elétrons se movem em direção a uma estabilidade maior. A captura de elétrons da camada K é ilustrada na Figura 8, seguida pela emissão de raios X do nível L para o nível K e posteriormente do nível M para o nível L. Esses processos conduzem à emissão de radiações X.

Figura 8 - (a) Captura de elétrons da camada K, seguida por **(b)** movimento de elétrons (emissão de raios X) de L para K e depois de M para L, resultando em radiações X



Fonte: GILMOR, 2008

2.6 DECAIMENTO GAMA (γ)

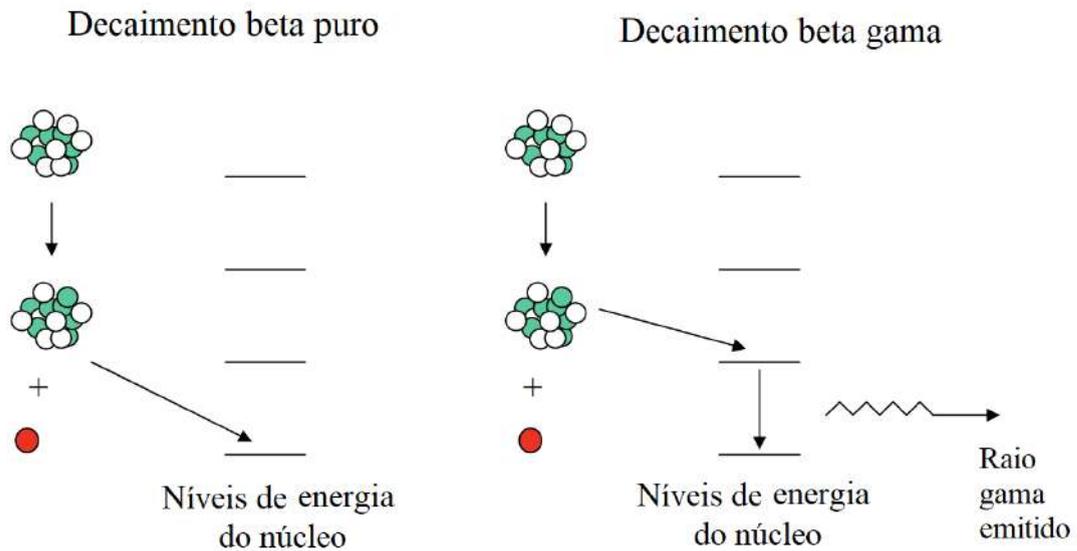
O decaimento gama é um tipo de decaimento radioativo no qual um núcleo instável emite raios gama. Os raios gama são radiações eletromagnéticas de alta energia semelhantes aos raios X, mas com energia ainda maior. Eles são emitidos pelo núcleo quando este sofre um rearranjo interno de seus prótons e nêutrons constituintes. Após os decaimentos alfa ou beta, o núcleo final pode não estar no estado fundamental, mas no estado excitado. A relaxação do estado excitado para o estado fundamental ocorre através da emissão de radiação γ , que também são chamados de fótons. Durante a transição gama não há mudança na composição do núcleo: o número de prótons e nêutrons permanece o mesmo, mas a energia do núcleo diminui.

A energia do raio gama é igual à diferença de energia entre os estados de energia inicial e final (inferior) do núcleo. A emissão de raios gama é necessária para conservar energia e são geralmente emitidos após o decaimento beta. Uma vez ocorrido o decaimento, o núcleo resultante é deixado em um de seus estados energéticos mais altos. Ele volta ao seu estado de menor energia, emitindo um ou mais raios gama.

Os raios gama são diferentes de outros tipos de radiação eletromagnética do ponto de vista energético, tais como ondas de rádio, microondas e luz visível, que têm menor energia. Os raios gama podem ser prejudiciais aos organismos vivos porque podem ionizar átomos e moléculas em seu caminho, levando a danos aos tecidos e a doenças por radiação.

Na proteção contra a radiação, dois tipos de decaimentos beta que são frequentemente considerados. Os emissores beta puros emitem apenas partículas beta, enquanto os emissores beta-gama emitem partículas beta e raios gama. Um exemplo de um emissor de beta puro é o hidrogênio-3, enquanto o cobalto-60 é um exemplo de um emissor de beta-gama. Na Figura 9, é representado tanto o decaimento beta puro quanto o decaimento beta gama.

Figura 9 - No decaimento beta puro, o núcleo resultante está em seu estado fundamental. No decaimento beta-gama, o núcleo resultante está em um estado excitado e retorna ao estado fundamental emitindo um raio gama.



Fonte: (RADIONUCLIDES HANDBOOK, 2003)

O ${}^3\text{H}$, também conhecido como trítio, é um isótopo radioativo do hidrogênio. Ele contém um próton e dois nêutrons em seu núcleo, tornando-o mais pesado que os isótopos de hidrogênio mais comuns. No decaimento beta puro do trítio, um nêutron dentro de seu núcleo é convertido em próton, com a emissão de um elétron (partícula beta) e um antineutrino:

${}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^3_2\text{He} + \beta^- + \bar{\nu}_e$ onde β^- representa a partícula beta emitida e $\bar{\nu}_e$ representa o antineutrino do elétron emitido.

O ${}^{60}\text{Co}$ passa por um processo de decaimento beta gama, conforme representado no diagrama da figura 10a. Inicialmente, o ${}^{60}\text{Co}$ decai para um excitado ${}^{60}\text{Ni}$ através do decaimento beta, que envolve a emissão de um elétron com uma energia máxima de 0,31 MeV. Subsequentemente, o ${}^{60}\text{Ni}$ excitado decai para seu estado fundamental emitindo consecutivamente raios gama com energias de 1,17 MeV e 1,33 MeV. Na Figura 10, está apresentado o esquema de decaimento do ${}^{60}\text{Co}$, juntamente com as suas energias associadas, além do espectro da radiação gama emitida pelo ${}^{60}\text{Co}$. Este caminho de decaimento ocorre 99,88% do tempo:

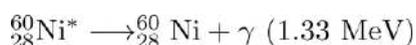
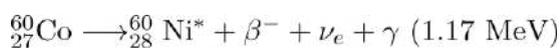
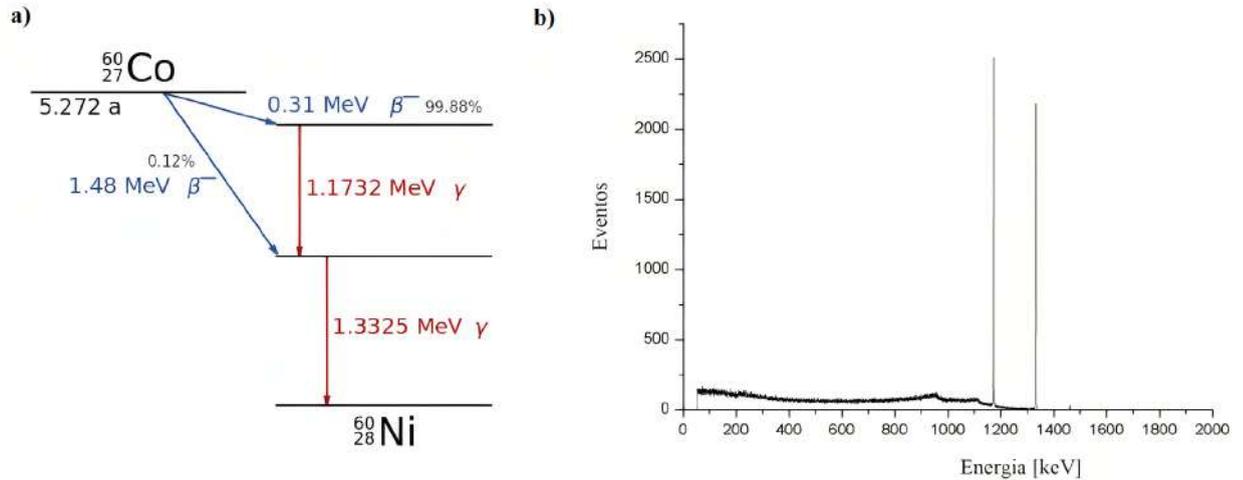


Figura 10 - a) O diagrama de decaimento do ^{60}Co . **b)** Espectro da radiação gama do ^{60}Co .

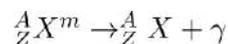


Fonte: **a)** YANG *et al.*, 2009; **b)** TRAITOR, 2007

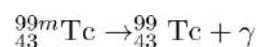
2.7 TRANSFORMAÇÃO ISOMÉRICA (IT)

A transformação isomérica (IT) é um tipo de processo de decaimento radioativo que ocorre quando o núcleo filho, produzido a partir do decaimento alfa ou beta, não se estabelece imediatamente em seu estado fundamental (o estado de menor energia). Em vez disso, ele permanece em um estado de energia mais alto e excitado, conhecido como estado metaestável, por um certo período de tempo antes de passar para o estado de energia mais baixo. Durante essa transição, o núcleo libera o excesso de energia na forma de radiação gama, que consiste em fótons de alta energia.

O estado metaestável é representado pela letra “m” após o número de massa atômica. Por exemplo, ^{99m}Tc é o estado metaestável do ^{99}Tc . O decaimento de um núcleo metaestável pode ser representado como:



onde $({}^A_Z X^m)$ representa o núcleo metaestável, $({}^A_Z X)$ representa o núcleo em seu estado fundamental e (γ) representa a radiação gama emitida durante a transição. No caso do ^{99m}Tc , a transformação isomérica pode ser escrita como:



Aqui, o ${}^{99m}_{43}\text{Tc}$ decai para ${}^{99}_{43}\text{Tc}$ emitindo um raio gama (γ) .

2.8 A LEI DO DECAIMENTO RADIOATIVO

O decaimento radioativo é um processo fundamental na física nuclear, onde um núcleo atômico instável perde energia emitindo radiação na forma de partículas ou ondas eletromagnéticas. Para entender e prever o comportamento de materiais radioativos, necessita-se explorar alguns princípios-chave do decaimento radioativo. Esses princípios são:

- A probabilidade de ocorrência de decaimento é uma característica intrínseca de um núcleo. Isso significa que a probabilidade de um núcleo sofrer decaimento radioativo não é influenciada por fatores externos, como tempo, temperatura, pressão ou campos eletromagnéticos.
- A lei do decaimento radioativo assume que todos os núcleos dentro de uma amostra radioativa são idênticos e independentes. O decaimento de um núcleo não afeta a probabilidade de decaimento de outros núcleos na amostra. Este é um aspecto essencial ao calcular a taxa de decaimento de uma substância radioativa porque simplifica a matemática envolvida, permitindo-nos focar nas propriedades de decaimento de núcleos individuais sem considerar quaisquer interações entre eles.
- O decaimento radioativo é um evento estatístico governado pela estatística de Poisson. É importante entender que, embora o decaimento de núcleos individuais seja aleatório, o comportamento geral de uma grande amostra de núcleos radioativos segue um padrão previsível.

2.8.1 Atividade

O decaimento é um processo espontâneo e imprevisível, o que significa que é impossível saber exatamente quando um núcleo atômico específico irá decair. No entanto, podemos determinar a probabilidade constante de decaimento por unidade de tempo para um dado núcleo em uma amostra. Ao lidar com uma amostra contendo um determinado número de núcleos (N) de um nuclídeo radioativo, podemos medir a atividade (A) dessa amostra. A atividade está ligada à constante de decaimento (λ), que representa a probabilidade de decaimento para cada núcleo por unidade de tempo. Se o número de núcleos na amostra muda uma pequena quantidade (ΔN) durante um curto período de tempo (Δt), com ΔN sendo negativo, então a atividade (A) corresponde à taxa de decaimento. Essa relação pode ser expressa matematicamente como:

$$A = -\frac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda N$$

É importante observar que essa equação é válida desde que Δt seja relativamente pequeno em comparação com a meia-vida do nuclídeo radioativo em questão. À medida que tomamos o limite de Δt se aproximando de zero, a aproximação torna-se uma derivada exata:

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

2.8.2 Meia Vida

Quando um núcleo instável sofre decaimento radioativo, é impossível prever o tempo exato que levará para que ele se decomponha. Entretanto, se houver um grande número desses núcleos instáveis presentes, um tempo médio de decaimento pode ser definido. Isto está relacionado a uma quantidade conhecida como meia-vida radioativa, que é definida como o tempo necessário para que metade dos núcleos presentes em uma amostra se decomponha. O conceito de meia-vida é particularmente importante porque fornece uma maneira de prever o comportamento dos isótopos radioativos. Por exemplo, no caso do ^{60}Co , a meia-vida radioativa é de aproximadamente cinco anos. Isto significa que após cerca de 5 anos, podemos esperar que cerca de 500 átomos de ^{60}Co sejam deixados dos 1.000 átomos originais de ^{60}Co e após mais cinco anos, podemos esperar que metade dos átomos restantes terá de decair, e assim por diante.

A existência e decaimento de átomos com núcleos instáveis é fundamental para o conceito de radiação e radioatividade. No caso do ^{60}Co , o núcleo instável sofre uma transformação radioativa para uma forma mais estável, o que envolve a conversão de um dos nêutrons em próton e a emissão de um elétron. Além disso, a transformação também é acompanhada pela emissão de um fóton de radiação eletromagnética, um raio gama. Os raios gama emitidos são de grande preocupação quando se consideram as questões radioativas associadas não somente ao exemplo, ^{60}Co , mas também para outros diversos elementos, artificiais e naturais, pois as fontes são comumente usadas em várias aplicações médicas, industriais e ambientais.

A meia-vida dos radionuclídeos pode variar muito, variando de frações de um segundo (como no caso do ^{214}Po , que tem uma meia-vida de 0,00016 segundos) a períodos incrivelmente longos (como no caso do ^{232}Th , que tem uma meia-vida de $1,4 \times 10^{10}$ anos).

Resolvendo a equação diferencial da atividade obtemos a lei do decaimento radioativo:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

onde $N(t)$ é a quantidade de substância remanescente no tempo t ;
 N_0 é a quantidade inicial de substância;

λ é a constante de decaimento;

t é o tempo decorrido desde a quantidade inicial de substância.

Escrevendo a equação de meia-vida $T_{1/2}$, onde $N(t) = \frac{N_0}{2}$:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln\left(e^{-\lambda T_{1/2}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\lambda T_{1/2}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{-\lambda}$$

$$T_{1/2} = -\left(\frac{-\ln(2)}{\lambda}\right)$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$$

$T_{1/2}$ é a meia-vida da substância, que é o tempo que leva para metade do valor inicial se decompor.
 t é o tempo decorrido desde a quantidade inicial de substância.

A compreensão da meia-vida de diferentes radionuclídeos é essencial para avaliar os riscos potenciais associados à exposição à radiação. Enquanto alguns radionuclídeos podem representar um risco limitado devido a sua meia-vida curta, outros podem exigir monitoramento e gerenciamento contínuos para minimizar os perigos potenciais que eles representam para a saúde humana e o meio ambiente. Uma discussão mais aprofundada sobre os perigos potenciais de fontes de radiação é necessária para compreender completamente os riscos associados à exposição a materiais radioativos. Isto é discutido mais adiante.

3.8.3 Equilíbrio Secular

Ao estudar decaimentos seriais, o equilíbrio secular é um evento importante a ser considerado (MARQUES LOPES, 2018). Equilíbrio secular refere-se ao estado em que as taxas de decaimento de um isótopo radioativo pai e seu produto de decaimento, o isótopo filho, são iguais. Isso

ocorre quando o isótopo pai tem uma meia-vida muito mais longa em comparação com o isótopo filho. Nesse estado, a taxa de produção do isótopo filho por meio do decaimento do isótopo pai é igual à taxa na qual o isótopo filho decai. Para entender o equilíbrio secular, vamos considerar a cadeia de decaimento radioativo, em que a atividade (A) de um nuclídeo é medida em becquerel (Bq) ou curie (Ci) e é dada pela seguinte equação:

$$A \equiv \frac{-dN}{dt} = \lambda N$$

onde N é o número atual de núcleos

λ é a constante de decaimento.

A atividade é a medida quantitativa da radioatividade: o número de decaimentos nucleares que ocorrem em uma determinada quantidade de matéria durante um certo intervalo de tempo, dividido por esse intervalo de tempo. Resolvendo a equação diferencial acima obtemos a lei do decaimento radioativo:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} = N_0 \cdot 2^{\frac{-t}{T_{1/2}}}$$

Onde N_0 é o número inicial de núcleos

$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda}$ é o tempo de meia vida: a quantidade de tempo necessária para aproximadamente metade dos nuclídeos atuais decaírem

De acordo com o conteúdo *Basics of Radiochemistry Lections* do professor Vladimir Gennadievich Petrov, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Moscou, existe uma relação entre a atividade (A) e a massa do nuclídeo (m):

$$A = \lambda N = \frac{m N_A \ln(2)}{T_{1/2} A_r}$$

onde $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é a constante de Avogadro, A_r é a massa atômica do elemento.

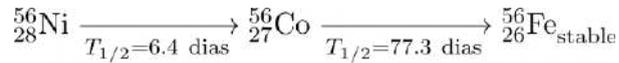
Muitas vezes, os radionuclídeos se desintegram não em nuclídeos estáveis, mas em outros radionuclídeos, levando a uma cadeia de decaimentos radioativos, por exemplo:



Existem três casos de relação entre as meias-vidas dos radionuclídeos pai e filho:

1. $T_{1/2,A} < T_{1/2,B}$:

Nesse caso, o radionuclídeo pai (A) tem uma meia-vida mais curta que o radionuclídeo filho (B). Como resultado, o radionuclídeo pai decai mais rápido do que o radionuclídeo filho. Devido à disparidade nas taxas de decaimento, um estado de equilíbrio entre as quantidades de A e B nunca é alcançado. Por exemplo:



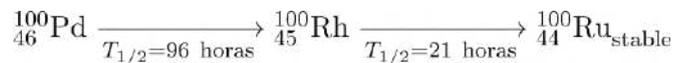
O tempo de acumulação da atividade máxima do radionuclídeo filho pode ser calculado da seguinte forma:

$$t_{max} = \frac{\ln(\lambda_B/\lambda_A)}{\lambda_B - \lambda_A}$$

Aqui, t_{max} representa o tempo em que o radionuclídeo filho B atinge sua atividade máxima, enquanto λ_A e λ_B são as constantes de decaimento dos radionuclídeos A e B, respectivamente.

2. $T_{1/2,A} > T_{1/2,B}$:

Nesse caso, o radionuclídeo pai (A) tem uma meia-vida mais longa que o radionuclídeo filho (B). O radionuclídeo filho B se acumula à medida que A decai e depois se desintegra. Podemos citar por exemplo:



As equações diferenciais que governam o decaimento de A e o acúmulo e decaimento de B são as seguintes:

$$\frac{dN_A}{dt} = -\lambda_A N_A$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_A - \lambda_B N_B$$

Nesse cenário, se $A_{B(0)} = 0$, um equilíbrio transiente é estabelecido, significando que a taxa de decaimento do radionuclídeo pai (A) torna-se igual à taxa de decaimento do radionuclídeo filho (B) por um breve período. A razão entre as atividades de B e A pode ser expressa como:

$$\frac{A_B}{A_A} = \frac{\lambda_B \cdot A_{A(0)}}{\lambda_B - \lambda_A} (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t})$$

$$\frac{A_B}{A_A} = \frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A}$$

Em que $\frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A} > 1$ então $A_B > A_A$

3. $T_{1/2,A} \gg T_{1/2,B}$:

Nesse caso, a meia-vida do radionuclídeo pai (A) é muito maior do que a meia-vida do radionuclídeo filho (B). Este caso é semelhante ao segundo caso, mas a diferença nas constantes de decaimento é muito mais significativa: $\lambda_A \ll \lambda_B$. As equações diferenciais que governam o decaimento de A e o acúmulo e decaimento de B neste caso são:

$$\begin{aligned}\frac{dN_A}{dt} &= -\lambda_A N_A \\ \frac{dN_B}{dt} &= \lambda_A N_A - \lambda_B N_B\end{aligned}$$

Para chegar à equação de equilíbrio secular, vamos primeiro reescrever a segunda equação diferencial em termos de $\frac{dN_B}{dt}$:

$$\frac{dN_B}{dt} + \lambda_B N_B = \lambda_A N_A$$

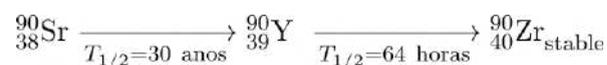
Ao considerar o caso onde $\frac{dN_B}{dt} \approx 0$. Essa condição ocorre em equilíbrio secular quando a atividade de B permanece quase constante ao longo do tempo, pois a taxa de produção de B torna-se igual à sua taxa de decaimento. O decaimento do radionuclídeo pai (A) é muito mais lento comparado ao decaimento do radionuclídeo filho (B), levando a uma quase - atividade constante de B durante um longo período. Assim, deriva-se a equação de equilíbrio secular:

$$\lambda_B N_B \approx \lambda_A N_A$$

Como as atividades são dadas por $A_A = \lambda_A N_A$ e $A_B = \lambda_B N_B$, pode-se escrever a seguinte equação para o equilíbrio secular:

$$A_A \approx A_B$$

No caso do equilíbrio secular, o decaimento do radionuclídeo pai é tão lento que, durante um longo período, a taxa de produção do radionuclídeo filho torna-se igual à sua taxa de decaimento. Isso leva a uma atividade constante do radionuclídeo filho, que permanece quase igual à atividade do radionuclídeo pai. Por exemplo, a cadeia de decaimento:



demonstra este caso. A meia-vida do ^{90}Sr é de 30 anos, enquanto a meia-vida do ^{90}Y é de apenas 64 horas. O pai ^{90}Sr decai lentamente, e o filho ^{90}Y se acumula e decai relativamente rápido, mantendo um estado de quase equilíbrio entre suas atividades. Este caso é muito semelhante ao anterior, mas aqui $\lambda_A \ll \lambda_B \Rightarrow A_A = A_B$.

3.9 RADIOATIVIDADE NATURAL

No ambiente natural, elementos radioativos de origem natural podem ser encontrados ao lado de elementos químicos estáveis. Esses radionuclídeos naturais ocorrem em concentrações muito baixas e podem ser classificados em três categorias com base em sua origem e formação: radionuclídeos primários (primordiais), radionuclídeos secundários e séries de decaimento radioativo.

1) Radionuclídeos primários (primordiais):

Radionuclídeos primordiais são formados durante a nucleogênese cósmica através de reações termonucleares dentro das estrelas. Essas estrelas explodiram como supernovas, enriquecendo a nuvem germinal que formou nosso Sol e o sistema solar. Esses radionuclídeos se tornaram parte da Terra durante a formação do sistema solar há cerca de 4 a 5 bilhões de anos. Apenas radionuclídeos com uma meia-vida muito longa (maior que cerca de 10^8 anos) foram preservados até hoje. Alguns radionuclídeos primários comuns incluem:

- ^{40}K : O potássio natural é constituído por três isótopos distintos: ^{39}K , ^{40}K e ^{41}K . Entre eles, apenas o ^{40}K apresenta é radioativo. A predominância do isótopo ^{39}K é de 93,1%, enquanto a do ^{41}K corresponde a 6,9%. Embora o isótopo radioativo de potássio (^{40}K) tenha uma abundância de apenas 0,012%, sua relevância é notável no contexto da proteção radiológica porque é responsável por aproximadamente 60% da dose efetiva total anual resultante da ingestão (UNSCEAR, 2008). O ^{40}K , com meia-vida de 1,25 bilhão de anos, sofre três tipos distintos de decaimento radioativo. A Figura 11 ilustra esses decaimentos com suas energias. Em cerca de 89,28% das ocorrências, ele decai para ^{40}Ca emitindo uma partícula β^- com energia máxima de 1,31 MeV e um antineutrino. Em cerca de 10,72% dos casos, ele decai para ^{40}Ar por meio de captura eletrônica (EC), liberando um neutrino e posteriormente um raio gama de 1.460 MeV (ENGELKEMEIR *et al*, 1962). O decaimento radioativo desse isótopo específico explica a presença significativa de argônio (quase 1%) na atmosfera da Terra, bem como a predominância de ^{40}Ar sobre outros isótopos de argônio. Extremamente raro (0,001% dos casos), decai para ^{40}Ar emitindo um pósitron (β^+) e um neutrino (MURTHY *et al*, 2003). De acordo com o artigo *Radioactive Human Body*, publicado pela *Harvard Natural Sciences Lecture Demonstrations*, o ^{40}K é a principal fonte de radioatividade natural

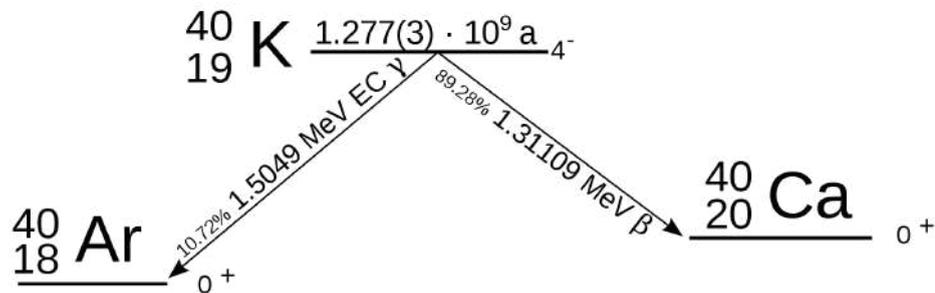
em animais, incluindo humanos. Um corpo humano de 70 kg contém aproximadamente 140 gramas de potássio, o que equivale a cerca de 0,0164 gramas de ^{40}K .

- ^{232}Th : O ^{232}Th é o principal isótopo de ocorrência natural do tório, compreendendo 99,98% de sua abundância natural. Com meia-vida de 14 bilhões de anos. Decai principalmente por decaimento alfa em ^{228}Ra , com sua cadeia de decaimento, conhecida como a série do tório, terminando no estável ^{208}Pb . A meia-vida do ^{232}Th é mais de três vezes a idade da Terra, tornando-o um nuclídeo primordial encontrado na natureza. Os produtos de decaimento intermediários na cadeia de decaimento do ^{232}Th têm vida relativamente curta, sendo o ^{228}Ra e o ^{228}Th os de vida mais longa, possuindo meias-vidas de 5,75 anos e 1,91 anos, respectivamente. Todos os outros produtos de decomposição intermediária têm meias-vidas de menos de quatro dias. Outros isótopos de tório estão presentes em quantidades significativamente menores e ocorrem principalmente como produtos de decaimento intermediário de ^{238}U e ^{235}U . Como um material fértil¹, é capaz de capturar um nêutron, resultando na formação do ^{233}Th . Entretanto, os pormenores deste processo de transformação não são relevantes para o contexto em questão.
- ^{238}U e ^{235}U : O ^{238}U e o ^{235}U são os mais importantes radionuclídeos naturais de origem primordial na crosta terrestre. Ambos os isótopos são vitais por diferentes razões, com suas propriedades únicas, o ^{238}U , que representa cerca de 99% do urânio natural, não é fissil¹. No entanto, é fissionável por nêutrons rápidos e é fértil, pois pode ser transmutado em ^{239}Pu fissil. Com meia-vida de 4,468 bilhões de anos, o ^{238}U contribui com aproximadamente 40% do calor radioativo produzido na Terra. Sua cadeia de decaimento gera grande sinais de detecção e é amplamente utilizado em datação radiométrica para materiais com mais de 1 milhão de anos. Por outro lado, o ^{235}U , compreendendo cerca de 0,72% do urânio natural, é fissil e pode sustentar uma reação nuclear em cadeia. É o único isótopo fissil encontrado na natureza como um nuclídeo primordial. Com uma meia-vida de 703,8 milhões de anos, o ^{235}U é significativamente menos abundante que o ^{238}U . No entanto, sua capacidade de sustentar uma reação em cadeia o torna um componente crucial na geração de energia.

Vários outros radionuclídeos primordiais com meias-vidas longas ocorrem em quantidades vestigiais na natureza e são usados para datação radiométrica de rochas.

¹ Um material fértil é um núcleo atômico que pode ser convertido em um material fissil quando captura um nêutron. Ele não sofre fissão (divisão do núcleo) prontamente, mas pode se tornar fissil após absorver um nêutron e passar por um processo de decaimento. Já um material fissil é um núcleo atômico que pode facilmente sofrer fissão quando captura um nêutron. Isso significa que ele pode se dividir em núcleos menores, liberando uma grande quantidade de energia, nêutrons adicionais e radiação no processo.

Figura 11 - Esquema de decaimento do ^{40}K para ^{40}Ar e ^{40}Ca .



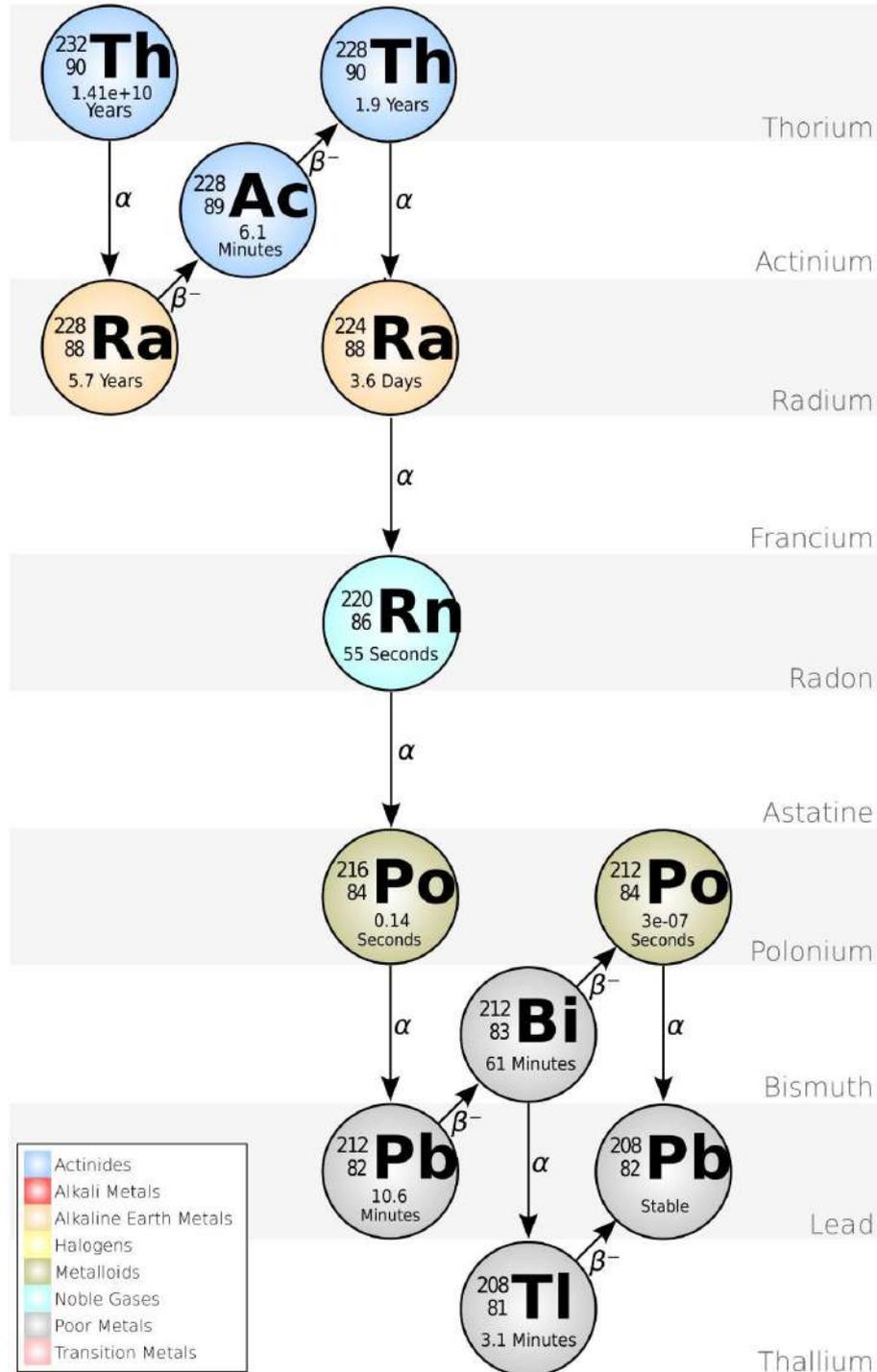
2) Radionuclídeos secundários:

Radionuclídeos secundários são os produtos de decaimento gerados pelo decaimento radioativo de radionuclídeos primários. O decaimento de radionuclídeos pesados primários, como ^{232}Th (Figura 12), ^{238}U (Figura 13) e ^{235}U (Figura 14), forma continuamente radionuclídeos secundários. Esses radionuclídeos primários se transformam por decaimento alfa e beta em novos núcleos radioativos, que por sua vez sofrem mais decaimento. Esses radionuclídeos secundários formam séries de decaimento radioativo, onde os produtos filhos individuais exibem radioatividade alfa e beta. Núcleos excitados nesta série também emitem radiação gama. Um equilíbrio radioativo secular é estabelecido dentro dessas séries de decaimento, que se refere à condição em que a taxa de decaimento de cada nuclídeo na série permanece constante ao longo do tempo.

As séries de decaimento radioativo envolvendo radionuclídeos secundários possuem características específicas. Por exemplo, a série de decaimento geralmente começa com isótopos de elementos pesados que mostram radioatividade predominantemente alfa, onde os produtos filhos exibem radioatividade alfa e beta e os núcleos excitados emitem radiação gama. Além disso, as séries geralmente envolvem isótopos com números de núcleos variados que seguem padrões específicos com base no tipo de série de decaimento.

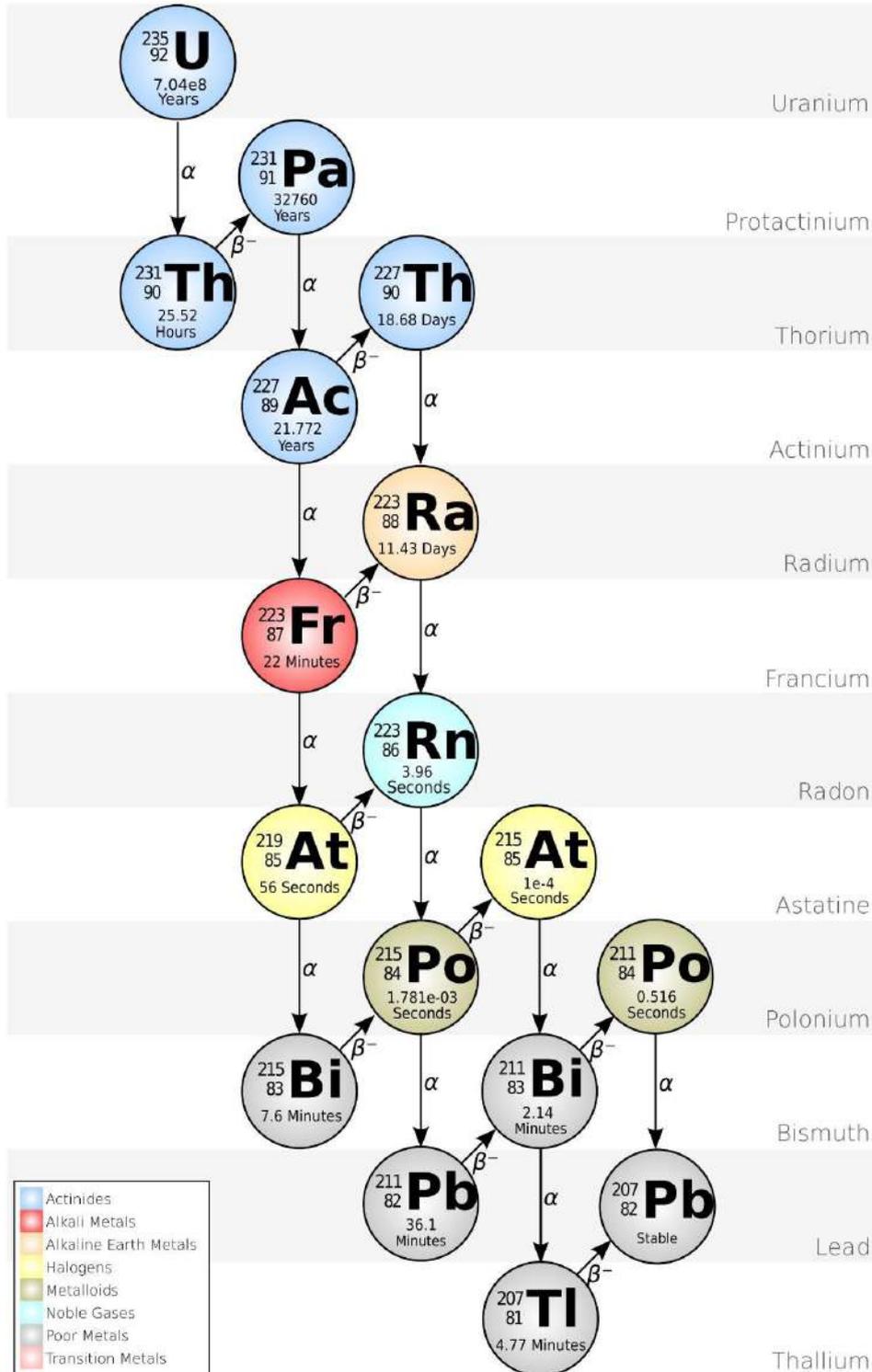
Como os radionuclídeos secundários são formados pelo decaimento dos radionuclídeos primários, sua distribuição e concentração na crosta terrestre dependem da abundância e do comportamento dos radionuclídeos primários.

Figura 12 - A cadeia 4n de ^{232}Th , comumente chamada de série de Tório. Começando com o ^{232}Th natural, esta série inclui os seguintes elementos: actínio, bismuto, chumbo, polônio, rádio e radônio. Todos estão presentes, pelo menos transitoriamente, em qualquer amostra natural contendo tório. A série termina com ^{208}Pb .



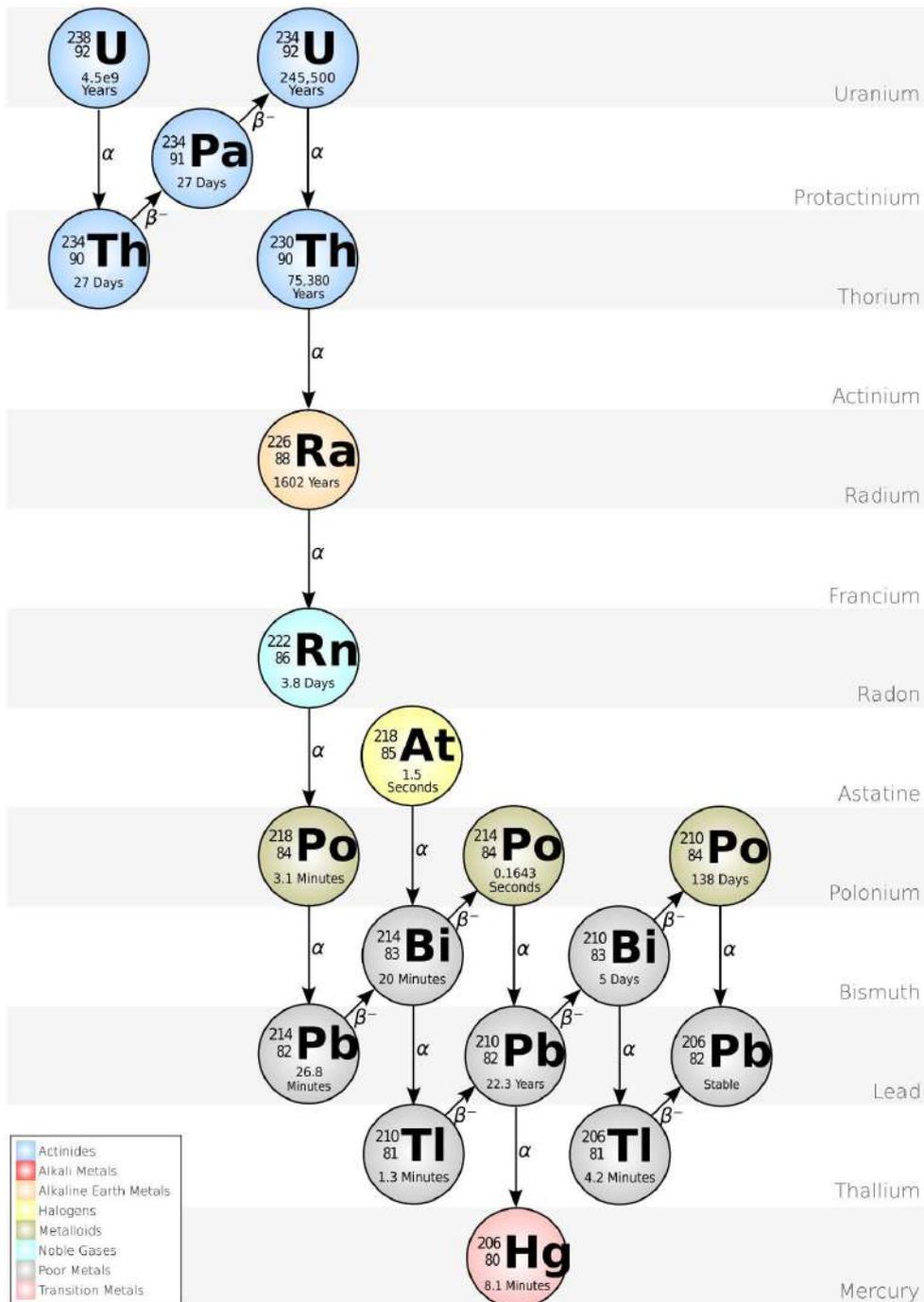
Fonte: (UC BERKELEY, Nuclear Forensic Search Project)

Figura 13 - A cadeia $4n+3$ do ^{235}U , comumente chamada de série do Actínio. Começando com o isótopo de ocorrência natural ^{235}U , esta série de decaimento inclui os seguintes elementos: actínio, astato, bismuto, frâncio, chumbo, polônio, protactínio, rádio, radônio, tálio e tório. Todos estão presentes, pelo menos temporariamente, em qualquer amostra contendo ^{235}U . Esta série termina com o isótopo estável em ^{207}Pb .



Fonte: (UC BERKELEY, Nuclear Forensic Search Project)

Figura 14 - A cadeia $4n+2$ do ^{238}U é comumente chamada de série do Rádio (às vezes série do Urânio). Começando com o ^{238}U natural, esta série inclui os seguintes elementos: astatine, bismuto, chumbo, polônio, protactínio, rádio, radônio, tálio e tório. Todos estão presentes, pelo menos temporariamente, em qualquer amostra natural contendo urânio. A série termina com ^{206}Pb . Os símbolos α e β^- ao lado das setas indicam o tipo de decaimento e os tempos mostrados são as meias vidas. O asterisco indica que o isótopo é um emissor gama.



Fonte: (UC BERKELEY, Nuclear Forensic Search Project)

Embora a exposição à radioatividade natural seja difícil de controlar na maioria das situações, é um fenômeno generalizado em toda a Terra. Os níveis de radiação de fundo (*background radiation*) natural podem diferir em aproximadamente duas ordens de grandeza e podem ser ainda maiores em depósitos minerais localizados específicos. Consequentemente, todos os organismos vivos estão expostos à radiação de fontes naturais.

De acordo com Hilton *et al.* (2013), nos anais do Simpósio Internacional de Ocorrência de Material Radioativo (NORM VII) em Pequim, a radioatividade natural é onipresente, o que significa que vários minérios e minerais (como carvão, petróleo e gás, minério de ferro, bauxita e rocha fosfática), commodities (como água, materiais de construção e fertilizantes), produtos (incluindo cerâmica) e dispositivos (como varetas de solda, mantas de gás e componentes eletrônicos) geralmente contêm níveis aumentados de radionuclídeos naturais. Alguns deles até contam com esse conteúdo de radionuclídeo para funcionalidade adequada.

As origens da radioatividade natural em depósitos minerais, como fosfatos e potássio, remontam a organismos marinhos. À medida que esses organismos se decompõem, eles depositam seu conteúdo mineral no fundo do mar, que ao longo de milhões de anos leva à formação de rochas sedimentares. Esta rocha é então usada para fabricar fertilizantes. Os níveis de radioatividade dessas rochas são geralmente comparáveis ou ligeiramente superiores aos dos solos do mundo.

Uma variedade de atividades, como processamento mineral, queima de carvão e tratamento de água, pode alterar as concentrações de materiais radioativos de ocorrência natural (NORM) nos produtos, subprodutos, resíduos e fluxos de resíduos que eles geram. Isso leva ao conceito de materiais radioativos de ocorrência natural tecnologicamente aprimorados (TENORM), em que o conteúdo de NORM é considerado tecnologicamente aprimorado. Embora o termo seja desencorajado pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), ele continua a ser usado em publicações científicas, destacando outras incertezas de definição.

Em alguns processos da indústria NORM, radionuclídeos específicos podem se separar da mistura original. Por exemplo, durante o processamento do minério de fosfato para produzir fertilizante, o rádio e o urânio são separados. A maior parte do urânio é encontrada no fertilizante, enquanto a maior parte do rádio é retida no subproduto de fosfogesso.

A distribuição de urânio e tório em toda a astenosfera da Terra, manto, limite núcleo-manto e núcleo externo foi discutida em profundidade por Bao (2009). Ao longo do tempo geológico, acredita-se que as concentrações de ^{40}K , ^{232}Th e ^{238}U na crosta terrestre tenham aumentado, conforme sugerido por Karam e Leslie (2005).

3.10 RADIOATIVIDADE EM ALIMENTOS

As plantas ao absorverem nutrientes do solo, podem em conjunto absorver radionuclídeos, tendo em vista que alguns são da mesma família que os elementos essenciais e ainda há vários radioisótopos de elementos essenciais (ex.: K-40). Posteriormente, os animais tornam-se receptores secundários quando consomem essas plantas ou outros animais. Em última análise, produtos vegetais e animais entram na dieta humana (UNSCEAR, 2000).

O processo de absorção de radionuclídeos é influenciado pela fisiologia da planta e por diversos processos do solo (UNSCEAR, 2000). Assim, várias características importantes do solo afetam a transferência de radionuclídeos do solo para as plantas por meio de seus sistemas radiculares. Estes incluem teor de argila e matéria orgânica, potencial de hidrogênio (pH) e capacidade de troca catiônica. Embora essas características do solo interagem de várias maneiras para influenciar a transferência de radionuclídeos em diferentes condições, as generalizações sobre esses processos nem sempre são aplicáveis universalmente (UNSCEAR, 2000).

Além dos mecanismos de transferência mencionados, existem vias alternativas pelas quais os radionuclídeos podem entrar na cadeia alimentar humana. O grau de concentração desses radionuclídeos nos organismos pode aumentar ou diminuir à medida que eles se movem pela cadeia alimentar, dependendo do radionuclídeo específico e do metabolismo do organismo em questão (UNSCEAR, 2000).

Os seres vivos, incluindo plantas e humanos, geralmente exibem níveis de radioatividade natural que são mais altos do que a radioatividade de fundo encontrada em seus arredores. Uma das principais razões para esse fenômeno é a presença de potássio em seus corpos. Nas plantas, o potássio é reconhecido como um dos três nutrientes primários essenciais, juntamente com o nitrogênio e o fósforo. Esses nutrientes são vitais para vários processos fisiológicos que garantem crescimento e desenvolvimento saudáveis. Da mesma forma, o potássio é o terceiro mineral mais abundante no corpo humano, depois do cálcio e do fósforo, segundo Kathren (1998), desempenhando um papel crucial na manutenção do equilíbrio de fluidos, função nervosa e controle muscular, entre outras funções.

3.11 RADIONUCLÍDEOS NO ORGANISM

O potássio é um elemento crucial que desempenha um papel vital no funcionamento e no metabolismo interno de uma célula. Está envolvido em vários processos celulares, como a conversão de glicose em glicogênio, a síntese de proteínas e a manutenção do equilíbrio dinâmico das membranas celulares. Juntamente com o sódio, o potássio é essencial para manter o equilíbrio

homeostático da célula. Também é necessário para as contrações musculares dos músculos liso, esquelético e cardíaco e para a excitabilidade do tecido nervoso (BIRAL, 2002).

Metais alcalinos terrosos, incluindo bário (Ba), estrôncio (Sr) e rádio (Ra), têm propriedades químicas semelhantes ao cálcio. Esses elementos são depositados no tecido ósseo e podem permanecer no corpo por um tempo relativamente longo. Eles estão presentes na natureza em baixas concentrações e são tipicamente absorvidos pelos seres humanos por meio de alimentos e água que estiveram em contato com depósitos minerais contendo esses elementos. Uma parte da atividade depositada nos ossos retorna ao plasma em dias ou semanas, mas parte pode migrar para regiões ósseas onde a transferência para o plasma ocorre mais lentamente. Nesses casos, a meia-vida efetiva associada aos ossos pode ultrapassar várias décadas (BIRAL, 2002). A Tabela 1 fornece uma comparação entre a meia-vida física e efetiva (que indica o tempo de retenção do radionuclídeo no corpo) para os radionuclídeos de interesse.

Tabela 1 - Dados biocinéticos dos radionuclídeos de interesse.

Nuclídeo	Meia-vida (Física)	Meia-vida efetiva	Fonte	Informações adicionais
⁴⁰ K	1,28 x 10 ⁹ anos	30 dias	ICRP, 1978	
²²⁶ Ra	1,60 x 10 ³ anos	No sangue: 5 dias No tecido ósseo: 1600 dias	ICRP, 1989	54% - excretado prontamente
²²⁸ Ra	5,75 anos	No sangue: 5 dias No tecido ósseo: 30 dias	ICRP, 1989	53% - excretado prontamente

A quantificação desses radionuclídeos é essencial para o monitoramento em vários ambientes e produtos de consumo. Essa medição também pode servir como ferramenta de controle de qualidade para diversos produtos alimentícios (FAO, 2016).

3.12 SISTEMAS DE DETECÇÃO

A detecção da radiação ionizante ocorre quando as partículas interagem com um meio sensível a esse tipo de radiação. Existem vários materiais que podem ser usados para detectar radiação ionizante, sendo os detectores mais comumente usados detectores operados a gás, cintiladores e semicondutores. Cada tipo de detector tem seu próprio conjunto de vantagens e desvantagens, e a escolha depende dos objetivos do projeto de pesquisa. Neste estudo em particular, um detector de semicondutores foi usado.

3.13 DETECTORES DE RADIAÇÃO DE GERMÂNIO DE ALTA PUREZA (HPGE)

A espectrometria gama de alta resolução é um método analítico sofisticado e não destrutivo que permite a identificação e quantificação de radionuclídeos que emitem radiação gama dentro de uma determinada amostra. A técnica se baseia na coleta e medição de cargas elétricas geradas por meio da interação da radiação gama incidente com um cristal semicondutor de germânio de alta pureza (HPGe) (Knoll, 2010).

O princípio subjacente a esta técnica é a correlação bem estabelecida entre a energia transferida pelo fóton gama incidente e a carga liberada dentro do cristal. Para garantir medições precisas, o cristal é mantido em temperaturas criogênicas e submetido a uma alta voltagem elétrica. Este ambiente facilita a coleta eficiente de carga usando equipamentos eletrônicos adequados.

À medida que as cargas são coletadas, elas produzem pulsos elétricos. Esses pulsos são posteriormente amplificados e classificados em canais com base em sua amplitude. Ao longo de um período de medição suficiente, esse processo resulta na geração de um espectro de altura de pulso (Barg Filho, 2000). Este espectro serve como um identificador único, pois cada radionuclídeo emissor de gama possui um espectro de energia de emissão característico.

Analisando o espectro de altura de pulso, torna-se possível identificar os radionuclídeos específicos presentes na amostra (Barg Filho, 2000). A espectrometria gama de alta resolução permite a caracterização e quantificação precisas de materiais radioativos, oferecendo informações valiosas para várias aplicações em campos como ciência nuclear, monitoramento ambiental e segurança radiológica.

3.13.1 Sistema de espectrometria

O sistema de aquisição de espectrometria de raios gama é composto por vários componentes que trabalham em conjunto para detectar e analisar os raios gama. Esses componentes incluem:

1. Detector HPGe: Este é um detector de germânio de alta pureza que detecta os raios gama.
2. Fonte de alta tensão: alimenta o detector, fornecendo uma faixa de tensão de 0 a 5.000 volts.
3. Amplificador: Este dispositivo molda o pulso de aumento rápido (como Gaussiano, semi-Gaussiano, senoidal, etc.) recebido do pré-amplificador, o que é essencial para processamento posterior.
4. Analisador multicanal (MCA): O MCA processa e categoriza o pulso de tensão de saída do amplificador.

5. Blindagem: Um invólucro protetor de chumbo envolve o detector, com uma cavidade projetada para conter amostras para análise.
6. Computador: Este componente hospeda o MCA, gerencia o *software* MCA e armazena dados.
7. Processamento e análise de pulso: O amplificador recebe um pulso de tensão do tipo exponencial do pré-amplificador e gera um pulso de tensão de saída em formato gaussiano que o MCA registra. O MCA mede a altura do pulso (em milivolts) e a largura, que é da ordem de microssegundos. Essas medições são proporcionais à energia dos fótons provenientes do detector. Um conversor analógico-digital no MCA transforma o pulso de tensão em um número de canal, onde cada canal representa uma faixa específica de tensão (em milivolts). À medida que os pulsos de tensão entram no MCA, ele salva uma distribuição de contagens de pulso em relação às suas alturas. Essa distribuição, ordenada em ordem crescente de altura de pulso (que corresponde à energia do raio gama detectado), é analisada para produzir o espectro de energia (CROUTHAMEL *et al.*, 1970).

3.13.2 Blindagem

As características da radiação de fundo de um sistema de detecção são cruciais porque determinam o limite mínimo de detecção. A radiação de fundo ocorre naturalmente devido ao influxo constante de raios cósmicos e raios gama de fontes naturais e artificiais que atingem a superfície da Terra. Por exemplo, o potássio natural em materiais de construção como concreto produz uma linha proeminente de 1460 keV no espectro de radiação (CURRIE, 1968).

A qualidade do espectro adquirido por espectrometria de raios gama é significativamente influenciada pela radiação de fundo do sistema. Portanto, é essencial ter um sistema de detecção com a menor radiação de fundo possível. Para analisar amostras ambientais de baixa atividade, é necessária uma blindagem adequada do detector e da amostra para minimizar a radiação ambiente de fundo no espectro da amostra (CARDOSO, 2012).

Blindagens padrões para espectrometria de raios gama de amostras ambientais de baixa atividade geralmente usam chumbo. No entanto, materiais adicionais com números atômicos mais baixos também são incorporados para absorver os raios X resultantes das interações dos raios gama com o chumbo, reduzindo assim seu impacto no detector. A espessura do chumbo usado na blindagem depende da atenuação desejada para uma energia específica de raios gama. Para aplicações ambientais, 10 cm de chumbo são suficientes para atenuar os raios gama com energias que variam de cerca de 0 eV a 2 MeV (DEBERTIN, 1980).

A blindagem adequada do detector é fundamental e recomenda-se o uso de chumbo envelhecido, que é livre de impurezas radioativas, particularmente aquelas de precipitação de testes

nucleares que ocorreram entre 1944 e 2000 (*fallout*). A blindagem de alta atenuação pode ser obtida usando um metal de três camadas composição:

1. Uma camada externa de chumbo (blocos ou peças fundidas), de 5 cm a 10 cm de espessura.
2. Uma camada interna de cádmio, com aproximadamente 5 mm de espessura.
3. Uma terceira camada de cobre ou alumínio, com cerca de 2 mm de espessura.

A camada de cobre ajuda a atenuar os raios X característicos emitidos pela fluorescência de chumbo, com energias entre 72 keV e 87 keV, causados por interações com a radiação externa. A camada de cádmio atenua essas radiações de chumbo ou cádmio, que por sua vez emitem raios X característicos com energias entre 22 keV e 27 keV. Finalmente, a camada de cobre ou alumínio atenua esses raios X característicos, que emitem raios X característicos de baixa intensidade de 8 keV (CANBERRA, 2012).

3.13.3 Criostato e *dewar*

O criostato é um componente indispensável do sistema de detecção, pois sua função principal é envolver o cristal enquanto minimiza a condutividade térmica entre o cristal e o ar circundante. Isso é obtido encapsulando o cristal com partículas que inibem a transferência de calor, garantindo que o cristal mantenha sua temperatura criogênica. O criostato também é projetado para acomodar a geometria do detector, e abriga o Transistor de Campo e Alta Impedância (FET) e o pré-amplificador, ambos selados pelo fabricante (KNOLL, 2010).

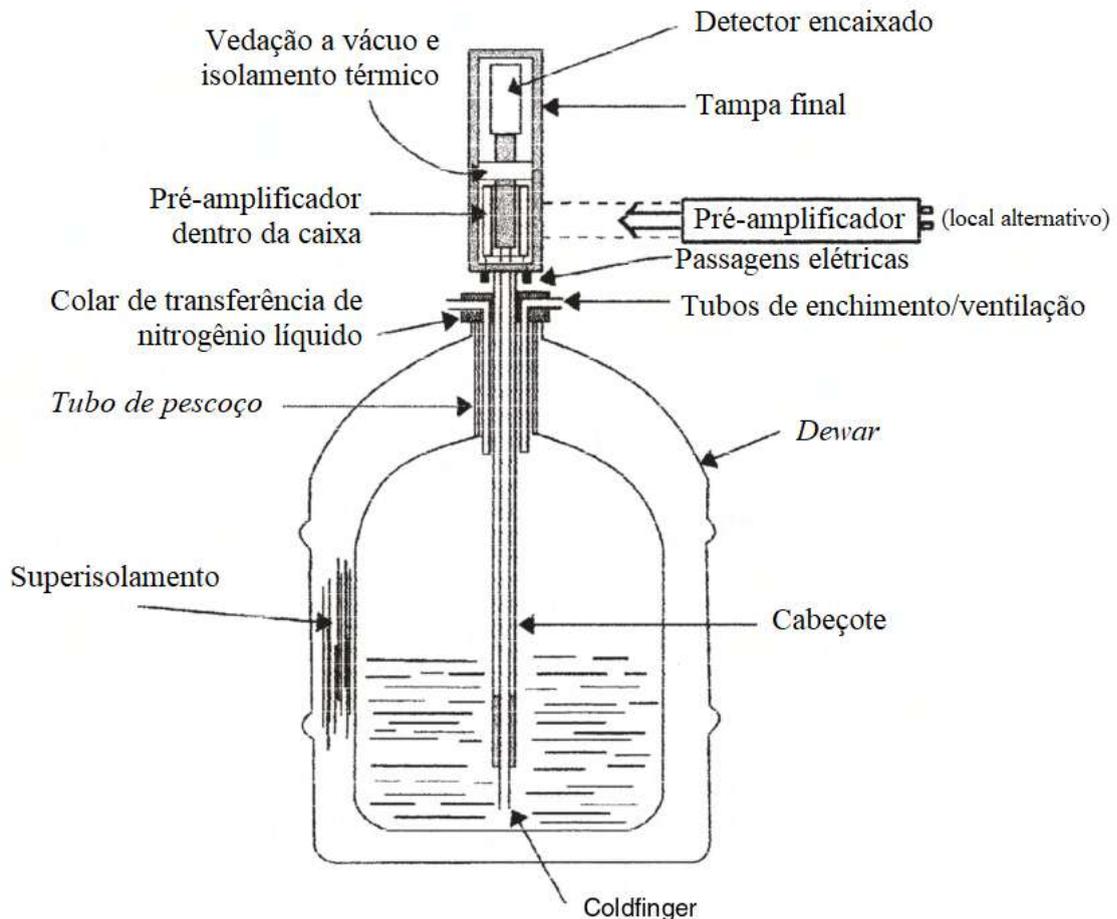
A conexão entre o criostato e o *dewar* é facilitada pelo "Coldfinger", um componente especial de liga de cobre que é imerso no líquido contido no *dewar*. O *coldfinger* é conectado ao cristal por meio de um mecanismo de acoplamento exclusivo que evita a transmissão de choque mecânico.

Para neutralizar a possível infiltração de gases, como O_2 e N_2 , no criostato através de suas vedações ao longo do tempo, o criostato é parcialmente preenchido com uma "peneira molecular" que absorve esses gases. Sem o vácuo criado pela peneira molecular, o criostato seria incapaz de manter a temperatura do cristal em níveis aceitáveis, levando ao acúmulo de umidade nos eletrodos do detector e causando ruído significativo no sinal de saída. A contaminação da superfície do detector aumenta a corrente de fuga, o que pode afetar negativamente sua resolução de energia.

A presença de água e outros contaminantes perto do detector é especialmente problemática quando o detector está em temperatura ambiente. Para garantir uma vida útil operacional mais longa, recomenda-se que os detectores de germânio sejam mantidos consistentemente na temperatura do

líquido (KNOLL, 2010). Na Figura 15, encontra-se um esquema simplificado de um detector de germânio típico, acompanhado de um criostato e um reservatório de nitrogênio líquido.

Figura 15 - Esquema simplificado de um típico detector de germânio, criostato e reservatório de nitrogênio líquido.



Fonte: GILMORE, 2008

3.13.4 Programas Computacionais para Aquisição e Análise de Dados

Atualmente, existem programas de *software* projetados para auxiliar na coleta e interpretação de dados experimentais. Um desses programas é o pacote de *software* aplicativo Genie 2000, desenvolvido pela *Canberra Industries*, especializada na aquisição e análise de espectros de radiação gama e alfa. O Genie 2000 compreende dois módulos distintos, cada um atendendo a uma finalidade específica. O primeiro módulo é responsável por definir o hardware de medição, enquanto o segundo módulo é dedicado à aquisição e processamento de dados. O módulo de hardware de medição abrange todos os equipamentos necessários para detectar e transmitir dados, como fonte de alimentação de alta tensão (HVPS), processador de sinal digital (DSP), analisador multicanal (MCA) e outros. Esses instrumentos trabalham juntos para detectar fótons e convertê-los em sinais digitais, que são então

processados e analisados. Enquanto isso, o módulo de aquisição e análise de dados é integrado ao componente de hardware, oferecendo uma interface de usuário intuitiva que permite uma interação e manipulação mais eficiente dos dados coletados (CANBERRA, 2012).

3.13.5 Composição de Geometrias

O *Geometry Composer* é uma ferramenta de *software* projetada para modelar várias geometrias de contagem. Quando usado em conjunto com produtos de *software* ISOCS ou LabSOCS, permite aos usuários gerar uma curva de eficiência de detecção para uma geometria específica sem a necessidade de fontes radioativas. Essa interface permite a entrada fácil de parâmetros de amostra e porta-amostra, incluindo geometria, dimensões, material, densidade e distância da amostra ao detector.

ISOCS ou LabSOCS, desenvolvidos pela *Canberra Industries*, são ferramentas matemáticas de *software* que calculam curvas de eficiência de detecção para todos os níveis de energia. Essas ferramentas oferecem aos usuários a capacidade de simular e fazer várias medições em uma ampla gama de geometrias de contagem. Ao combinar um detector caracterizado pelo método de Monte Carlo com modelos matemáticos que simulam diferentes geometrias e parâmetros físicos da amostra (por exemplo, densidade e componentes moleculares primários), o *software* permite a calibração da eficiência de detecção sem o uso de fontes radioativas.

Depois de inserir o recipiente e os dados da amostra para modelagem geométrica, o *software* calcula a eficiência de detecção para cada nível de energia (por exemplo, 45, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 1000, 1400 e 2000 keV) predefinidos em uma lista. O *software* (LabSOCS ou ISOCS) divide toda a região de origem, que inclui a amostra e o porta-amostras, em 1024 voxels. Em seguida, ele seleciona um ponto aleatório dentro de cada voxel para simular a passagem de fótons nos níveis de energia especificados e calcula a eficiência de detecção, contabilizando a auto atenuação e a absorção experimentada pelos fótons simulados em seu caminho para o cristal detector. Os valores calculados de todos os voxels são então somados.

Todo o processo é repetido, dobrando o número de voxels a cada vez e comparando os valores de acordo com critérios de convergência. Se os valores de eficiência simulados não convergirem, o número de voxels é duplicado novamente e o procedimento de simulação continua até que a convergência seja alcançada. Uma vez estabelecidos os valores de eficiência para esses níveis de energia, uma curva de eficiência é gerada para a geometria do porta-amostra dada.

Uma das principais vantagens da simulação por computador é a capacidade de corrigir a curva de eficiência de detecção para auto-atenuação experimentada pelos fótons na amostra e no porta-amostras. Além disso, outras correções, como o efeito de soma de coincidência no valor da atividade específica, também podem ser feitas.

3.13.6 O Programa *Genie 2000 Gamma Analysis Software*

O *software Genie 2000 Gamma Analysis* é uma ferramenta abrangente que apresenta uma variedade de algoritmos de análise avançados especificamente projetados para processar dados espectrais coletados e armazenados pelo analisador multicanal. Os usuários podem acessar algoritmos de análise gama, bibliotecas e arquivos por meio de uma tela de interface de usuário intuitiva.

O *software* conta com dados armazenados em arquivos CAM (*Configuration Access Method*), que são nativos de todos os sistemas da família Genie 2000, para executar a análise. Graças à integração total do módulo de aquisição e análise de dados, a análise espectral pode ser realizada perfeitamente usando o *Genie 2000 Gamma Analysis*. O usuário pode escolher entre seguir uma sequência pré-definida ou construir a análise passo a passo.

Um dos principais aspectos do *software* é sua capacidade de utilizar curvas de eficiência de detecção para cada nível de energia em um determinado espectro gama. Esse recurso permite que os usuários considerem vários fatores que afetam a precisão de suas medições, como a radiação de fundo Compton que aparece abaixo dos picos.

O *software* também permite que os usuários identifiquem locais de pico, quantifiquem áreas líquidas sem fundo de radiação contínua, apliquem correções de eficiência geradas por LabSOCS ou ISOCS e identifiquem os radionuclídeos presentes na amostra. Além disso, o *software* pode corrigir o efeito de soma-coincidência, um problema comum na espectroscopia gama.

Por fim, o *Genie 2000 Gamma Analysis* pode calcular atividades específicas e valores mínimos detectáveis (AMD), fornecendo aos usuários uma compreensão abrangente da amostra analisada.

4 Materiais e métodos

4.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste estudo, foi feita uma análise em seis amostras diferentes de baga de cacau. Essas amostras foram buscadas em estabelecimentos comerciais na cidade de Salvador. O objetivo principal desta análise foi avaliar a qualidade e as características dos frutos do cacau que estão sendo produzidos pelas plantações regionais da cidade de Salvador, Ilhéus e arredores. Na Figura 16, está representado um mapa da cidade de Salvador, situada na costa sul do estado da Bahia, no nordeste do Brasil.

Figura 16 - Mapa da cidade de Salvador, localizada na costa sul do estado da Bahia, no nordeste do Brasil.



Fonte: ABREU, 2006

4.2 PROCEDIMENTO DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DA BAGA DE CACAU

As amostras referidas na seção 3.1 e mostradas na Tabela 2 foram manuseadas com extrema cautela para prevenir qualquer tipo de contaminação proveniente de fontes externas. As bagas de cacau foram então cortadas, como ilustrado na Figura 5, que serve de exemplo do procedimento experimental utilizado.

Tabela 2 - Identificação e dimensões das bagas de cacau

Amostra	Significado	Altura (cm)	Largura (cm)	Circunferência (cm)
AM1	Baga 1	18,1	10,5	33,7
AM2	Baga 2	19,4	11,9	37,3
AM3	Baga 3	17,1	9,2	30,0
AM4	Baga 4	18,1	10,2	31,4
AM5	Baga 5	18,7	8,3	27,1
AM6	Baga 6	23,5	9,3	28,8

Para a separação dos componentes internos: amêndoas, polpa, placenta e funículos foram cuidadosamente retirados todos juntos. Depois desse processo, a placenta e os funículos foram separados da polpa e das amêndoas, deixando cada parte devidamente isolada. Quanto ao exocarpo, a parte externa da casca do cacau, foi removida utilizando-se de cortes manuais com uma faca. Este processo foi feito de tal maneira que apenas uma fina camada fosse retirada e separada do resto. Finalmente, o endocarpo, que é a parte mais interna da casca, foi raspada utilizando uma colher comum. Este método foi escolhido para garantir a eficácia da remoção desta parte específica da baga do cacau. A Tabela 3 apresenta os dados referentes às características morfológicas das amostras de bagas de cacau não secas, incluindo informações sobre peso da baga, endocarpo, placenta, funículos e número de amêndoas.

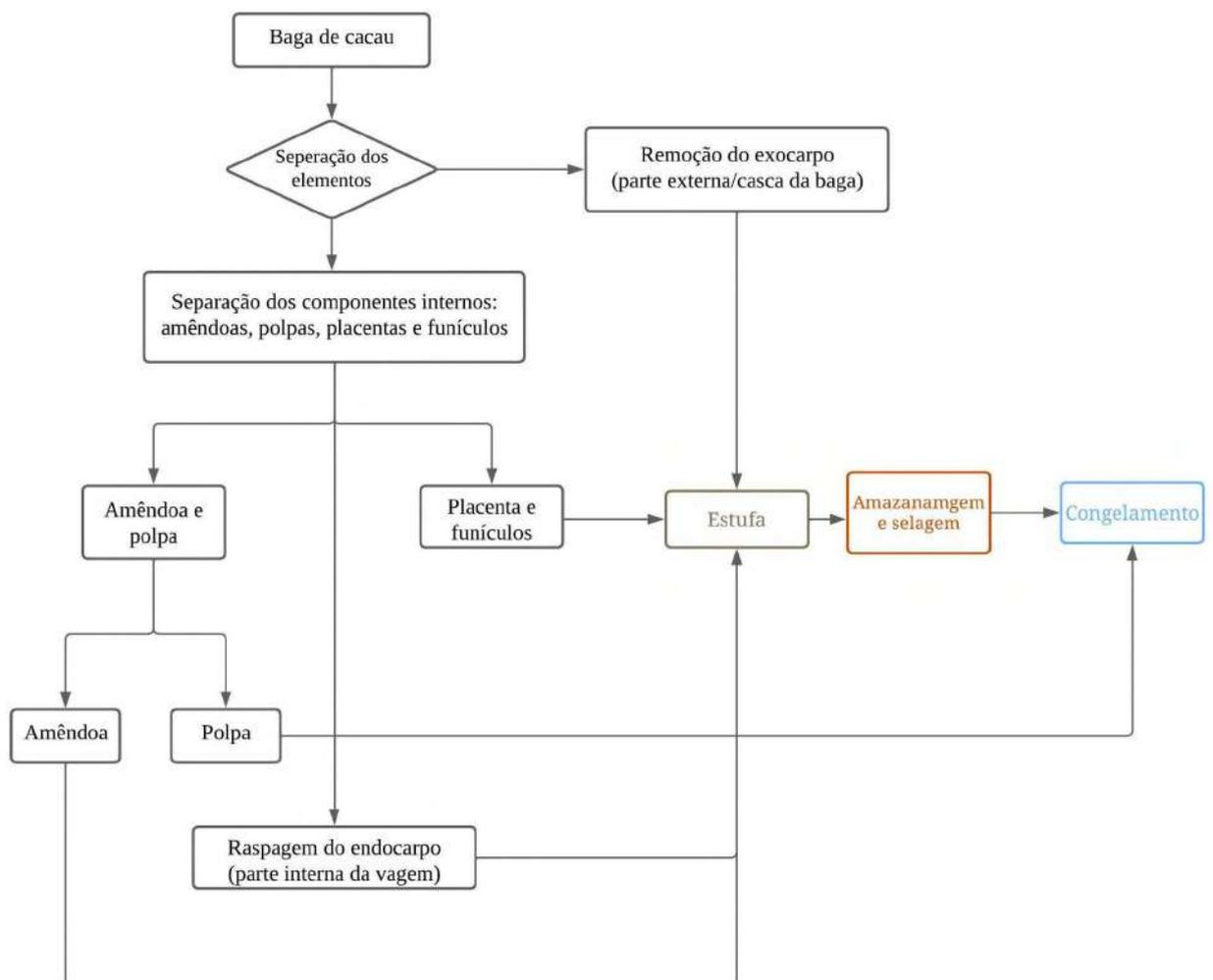
Tabela 3 - Dados relacionados às características morfológicas não secas das amostras de bagas

Amostra	Peso (g)			Nº de amêndoas
	baga	endocarpo	Placenta e Funículos	
AM1	785,6	100,543	12,628	42
AM2	1017,3	75,732	24,250	63
AM3	583,7	72,090	15,723	55
AM4	597,0	63,145	9,872	65
AM5	524	44,574	6,904	54
AM6	728,2	54.269	10,987	41

A baga de cacau possui uma anatomia intrincada. A amêndoa é incorporada a uma substância viscosa e ligeiramente doce, conhecida como polpa. A polpa, como um adesivo, entrelaça as amêndoas, unindo-os, tornando sua separação um processo caracterizado por uma significativa dificuldade, embora não se apresente como intrinsecamente complexo. Para facilitar efetivamente a separação da polpa e das amêndoas de cacau, água destilada foi introduzida em um recipiente de aço

inoxidável. O processo de separação foi otimizado com a ajuda de um utensílio de cozinha - uma batedeira que foi empregado para desalojar a polpa das amêndoas de cacau. O movimento oscilante das pás da batedeira, combinado com o ambiente diluído criado pela água destilada, permite que a polpa seja mais facilmente desengatada, facilitando seu manuseio e remoção. Concluído esse processo, as amêndoas de cacau e a polpa foram separados manualmente. Essa abordagem manual garante precisão, permitindo uma separação completa e meticulosa e, portanto, preservando a integridade das amêndoas de cacau e outros componentes internos para posterior processamento. A figura 25 ilustra um fluxograma simplificado do processo de separação das bagas de cacau para facilitar a compreensão.

Figura 17 - Fluxograma da separação frações da baba de cacau.



Após a separação dos componentes bagas de cacau, as partes internas foram divididas em duas categorias principais: componentes sólidos e componentes líquidos.

Os componentes sólidos incluem: a casca, endocarpo, placenta, funículos e as amêndoas de cacau. Por outro lado, a polpa da baga foi classificada como componente líquido.

Por não termos uma quantidade adequada de amostras para completar um recipiente de polipropileno com capacidade de 250mL, foi optado por combinar todas as frações que vinham de diferentes bagas. Isso significa que, por exemplo, o exocarpo (a camada externa) das bagas numeradas de 1 a 7 foram agrupadas, resultando na composição denominada AMP01. Quando se trata das amêndoas, foi possível preencher um total de 4 recipientes de polipropileno. Assim, as amostras foram categorizadas de AMG01 até AMG04.

Para prosseguir com o processamento, os componentes sólidos foram submetidos a um processo de secagem em estufa. Nesse processo de secagem, as diferentes partes dos componentes sólidos foram tratadas de maneira diferente. A casca da baga (exocarpo), endocarpo, placenta e funículos foram secos a uma temperatura de 80°C durante um período de 24 horas. Já as amêndoas de cacau foram secos a uma temperatura mais baixa, 40°C, mas por um período mais longo, 34 horas. Após a secagem das amêndoas de cacau, a casca externa das amêndoas foi removida manualmente para isolar o amêndoa de cacau propriamente dito, que é a parte utilizada na produção de chocolate.

Depois de terem sido separados e secos, os componentes das bagas de cacau foram reduzidos a pó ou pequenos grânulos através de um processo de trituração, utilizando um triturador industrial de aço inoxidável. Em seguida, as amostras dos diferentes componentes das bagas, tais como as cascas, foram agrupadas. Isso significa que, por exemplo, as cascas das amostras de cacau identificadas como AM1 até AM6 foram combinadas em um único lote. A Tabela 4 apresenta a identificação e o peso dos sólidos secos presentes na baga de cacau que foram agrupados.

Tabela 4 - Identificação e peso dos componentes secos sólidos da baga de cacau

Identificação	Significado	Peso (g)
AMP01	Exocarpo (Casca da baga)	79,25
AMP02	Endocarpo	46,95
AMP03	Placenta e funículos	16,62
AMG01	Amêndoa	76,02
AMG02	Amêndoa	76,58
AMG03	Amêndoa	73,69
AMG04	Amêndoa	74,75
AMCG	Casca das amêndoas	24,02

O processo de mistura de polpa e água, que foram classificados como componentes líquidos, não avançou para nenhuma etapa subsequente de processamento. De forma semelhante ao que ocorreu com os componentes sólidos, as amostras líquidas também foram reunidas em grupos. Os resultados dessas agrupações e as características físico-químicas de cada amostra (pH e a temperatura) estão apresentados na Tabela 5. As medições de pH e temperatura foram realizadas utilizando um pHmetro de bancada PG300. Os resultados referentes ao pH indicam que a polpa possui uma natureza ácida. Isso pode ser avaliado ao se analisar a água destilada utilizada para essa medição: o pH da água destilada, que normalmente é considerado neutro, foi registrado como 6,270.

Tabela 5 - Identificação e características físico-químicas dos componentes líquidos

Identificação	Significado	pH	Temperatura (°C)
AD	Água destilada	6,270	25
AMP1	Polpa da AM1 e AM2	4,054	19,7
AMP2	Polpa da AM3, AM4 e AM5	3,580	19,3
AMP3	Polpa da AM6	4,323	13,4

Essa mistura do mesmo componente mas de diferentes amostras foi então transferida para recipientes de polipropileno de 250 mL de baixa radiação de fundo, uma propriedade importante para evitar a interferência na medição de radionuclídeos.

Para garantir que o conteúdo dos recipientes permanecesse isolado do ambiente externo, as tampas foram seladas com plástico filme. Isso foi feito porque certos materiais radioativos podem emitir subprodutos gasosos à medida que se decompõem. Se uma amostra não for isolada adequadamente, esses gases podem escapar para a atmosfera e dificultar a medição precisa da taxa de decaimento ou a identificação dos isótopos específicos presentes na amostra.

Depois de terem sido devidamente selados, os recipientes com as amostras foram armazenados em um local apropriado no Laboratório de Análise Ambiental e Simulação Computacional (LAASC). As amostras permaneceram lá por 30 dias, tempo necessário para que os radionuclídeos presentes nos componentes das bagas de cacau alcançassem a condição de equilíbrio radioativo secular. Este equilíbrio é fundamental para garantir a precisão das medidas de radioatividade. A massa seca das amostras foi utilizada como referência para determinar a concentração dos radionuclídeos. Isso significa que as medidas de radioatividade foram expressas em relação ao peso seco do material, permitindo comparações padronizadas e a obtenção de resultados mais confiáveis.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

Material e equipamentos necessários incluem uma amostra do alimento a ser analisado (previamente moída), um cadinho de porcelana, uma balança analítica, uma mufla, um dessecador com sílica e uma pinça. Foram pesados aproximadamente 1g (dados em base seca) das amostras, colocadas nos cadinhos (previamente secos e pesados) e levados ao forno de mufla novamente, o qual foi aquecido seguindo a mesma rampa de aquecimento utilizada anteriormente. Os cadinhos permaneceram no forno de mufla por 3h após a temperatura atingir $575 \pm 25^{\circ}\text{C}$. Após o período de 3h, os cadinhos foram mantidos no forno de mufla até a temperatura atingir aproximadamente 105°C . Os cadinhos foram retirados do forno de mufla e colocados em um dessecador com sílica para o resfriamento à 25°C . Após 1h (aproximadamente) os cadinhos foram pesados. Pela diferença do peso dos cadinhos antes e depois foi determinada a massa de cinzas e correlacionada com a quantidade de massa de amostra inicial. Os resultados do teor de cinza são mostrados da Tabela 9.

4.4 PADRÃO DE CLASSIFICAÇÃO DA AMÊNDOA DE CACAU

O padrão mencionado refere-se às diretrizes estabelecidas pelo Regulamento Técnico da Amêndoa de Cacau. Esse regulamento, estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, especifica a classificação oficial das amêndoas de cacau, determinando seus critérios de identidade e qualidade. Neste estudo, as amostras de amêndoas de cacau atenderam a certas características essenciais. Após serem extraídas de suas bagas, as amêndoas foram imediatamente secadas. Elas estavam completamente livres de insetos, não apresentando danos causados por esses animais. Além disso, tinham uma coloração e aroma característicos e não passaram pelo processo de germinação. A separação das amêndoas foi feita manualmente, garantindo a ausência de impurezas, materiais estranhos, amêndoas mofadas ou qualquer partícula tóxica. Com base nos limites de defeitos permitidos pelo documento do Regulamento Técnico do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, as amostras analisadas neste estudo se enquadram na classificação "Tipo 1" para esse produto.

3.5 O DETECTOR HPGe

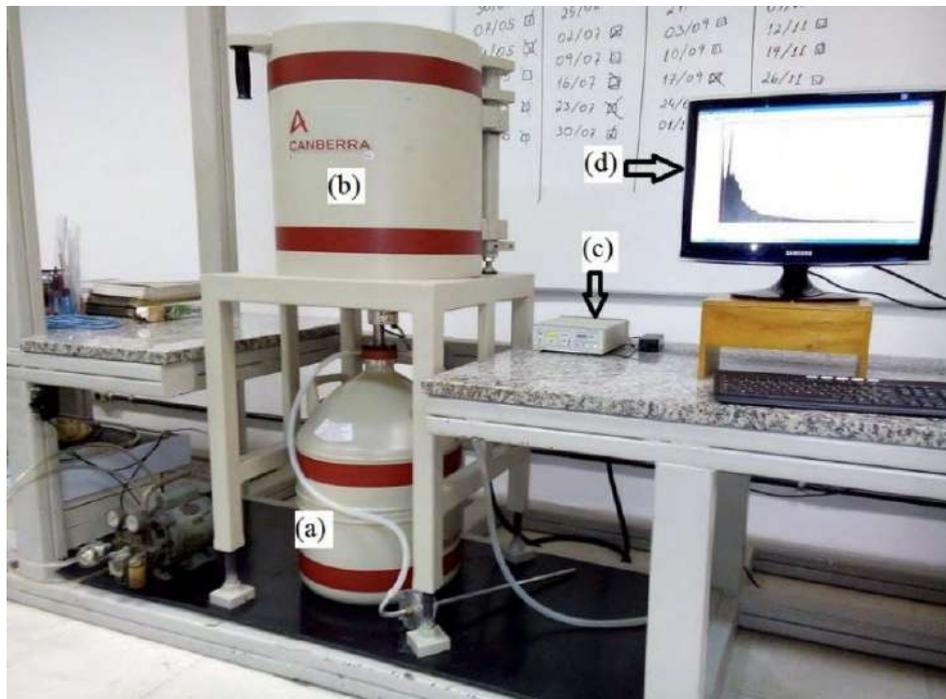
Foi utilizada uma blindagem produzida pela Canberra, modelo 747, com 10 cm de chumbo, com a parte interna recoberta de 1 mm de estanho, que por sua vez, também é recoberto por 1,6 mm de cobre. A blindagem ainda é recoberta externamente por 9,5 mm de aço com baixa percentagem de carbono. Esta blindagem tem uma cavidade com diâmetro interno de 27,9 cm por 40,6 cm de profundidade.

O detector no criostato é conectado a um pré-amplificador RC modelo 2002C que opera com ruído mínimo devido ao seu equilíbrio térmico com um líquido balanceado. O criostato, modelo

7500SL, tem capacidade para dewar de 30 litros. O sistema de aquisição de dados empregado foi um DSA 1000 (Digital Spectrum Analyzer) com 8192 canais. Uma voltagem de 4500 volts foi usada para gerar a área de depleção máxima.

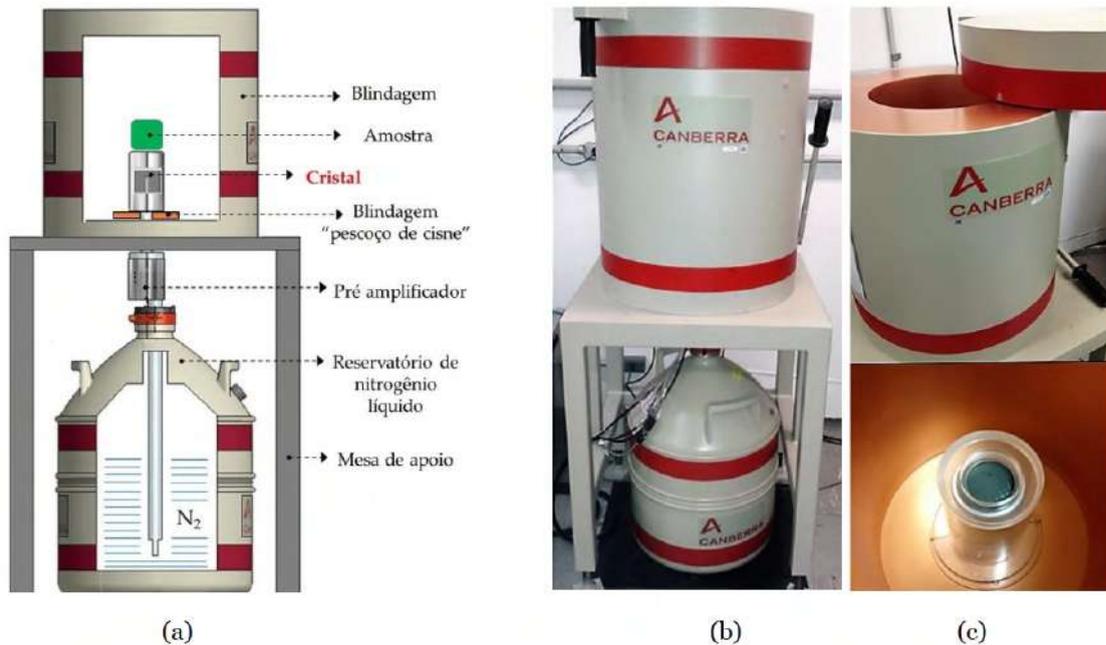
O programa de análise gama Genie 2k apresenta um conjunto de algoritmos de análise avançada para processar ainda mais os espectros gama adquiridos. Esses algoritmos oferecem análise espectral abrangente, incluindo área, largura a meia altura e eficiência. A Figura 18 ilustra o sistema de aquisição de dados utilizado neste estudo e a Figura 19 mostra ilustração do sistema de detecção usado nesse trabalho.

Figura 18 - Espectrômetro utilizado com seus acessórios e componentes: **a)** observa-se o dewar. **b)** a blindagem do detector. **c)** O multicanal DSA 1000. **d)** o espectro de uma amostra.



Fonte: MARQUES LOPES, 2018

Figura 19 - 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 e (c) detalhes da blindagem citada e janela de carbono sobre o cristal



Fonte: BARBOSA DA SILVA, 2020

4.5.1 Calibração em energia do sistema de aquisição

A calibração de energia foi realizada usando o programa *Genie 2000 Gamma Analysis*, um software especializado que gerencia e salva os dados coletados pelo *Multichannel Analyzer* (MCA), especificamente o modelo DSA 1000. Este programa tem uma função ajustar os dados com base nas linhas de energia obtidas das fontes radioativas.

Dependendo do número de linhas de energia detectadas, o programa *Genie 2000 Gamma Analysis* implementará diferentes métodos de ajuste. Se forem detectadas duas linhas de energia, o programa executa um ajuste linear aos dados. No entanto, se forem detectadas três ou mais linhas de energia, um ajuste quadrático mais complexo é executado para fornecer uma calibração mais precisa.

Para garantir a precisão da calibração, fontes radioativas certificadas foram usadas neste processo. No total, 16 pontos experimentais, que são essencialmente níveis ou picos de energia específicos que procuramos detectar durante os testes. Esses pontos experimentais correspondem aos picos de energia de vários radionuclídeos, detalhados na Tabela 6. Dessa forma, garantimos o sucesso da calibração de energia do sistema.

Tabela 6 - Radionuclídeos e suas respectivas energias utilizados na calibração em energia do sistema de detecção.

Radionuclídeo	Energias (keV)
²⁴¹ Am	59,5
¹⁵⁵ Eu	86,5 – 105,3
¹³⁷ Cs	661,7
⁵⁴ Mn	834,8
¹³³ Ba	80,9 - 276,4 – 302,8 – 356,0 – 383,8
⁶⁵ Zn	1115,6
⁴⁰ K	1460,8
²² Na	511 – 1274,5
⁶⁰ Co	1173,2 – 1332,5

4.5.2 Eficiência de detecção

O processo para calcular a eficiência de detecção em diferentes níveis de energia foi realizado usando um pacote de software especializado chamado Canberra LabSOCS (Laboratory SOurceless Calibration Software). Este procedimento envolve várias etapas e leva em consideração várias características da amostra que está sendo analisada e do béquer em que ela é mantida.

Inicialmente, uma representação digital da configuração amostra- proveta é criada dentro do ambiente computacional do software. Para fazer isso com precisão, uma série de características físicas, químicas e geométricas do béquer e da amostra são inseridas no sistema. Essa representação digital, ou modelo, permite simulação e análise precisas.

Uma vez que o modelo está pronto, o software LabSOCS começa seus cálculos dividindo toda a região de origem – que inclui a amostra e o béquer, ou porta-amostras – em 1024 segmentos individuais ou "voxels". Para cada voxel, o software escolhe um ponto aleatório e calcula a eficiência de detecção com base nas variáveis desse ponto.

O software então repete esse processo, mas desta vez dobra o número de voxels para 2048, permitindo cálculos mais detalhados e precisos. Após cada iteração, o software verifica se os resultados da iteração atual correspondem aos da anterior - um processo conhecido como verificação de convergência. Caso os resultados ainda não tenham convergido, indicando que é necessária mais precisão, o software duplica novamente o número de voxels e repete o processo.

Este processo continua até que os resultados apresentem convergência satisfatória, ou seja, a diferença entre as iterações é desprezível. É importante observar que essas simulações são realizadas

em níveis de energia predefinidos (45, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 1000, 1400 e 2000 keV). Entretanto, para calcular a eficiência para esse trabalho, foram utilizados outros níveis, que estão apresentados na Tabela 7.

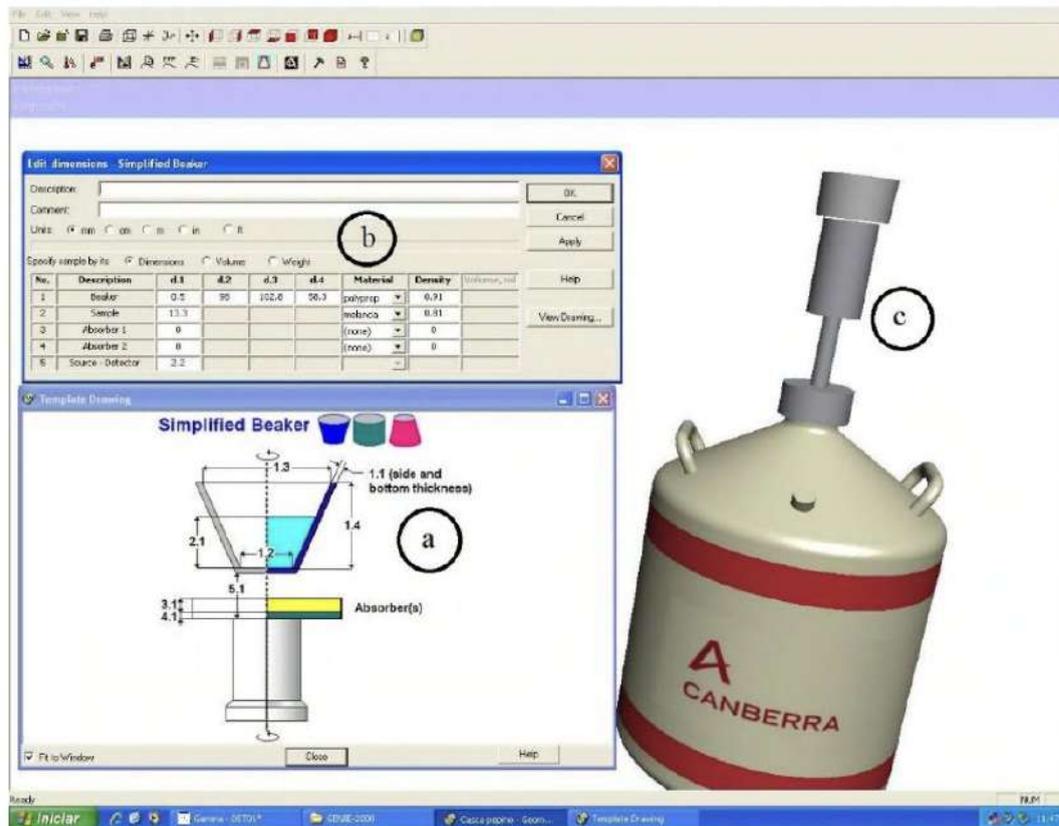
Tabela 7 - Radionuclídeos e suas respectivas energias utilizados na obtenção da eficiência de detecção.

Radionuclídeo	Energias (keV)
^{226}Ra	186.211
^{212}Pb	238.632
^{214}Pb	295.224
^{228}Ac	338.320
^{214}Pb	351.932
^{214}Bi	609.321
^{228}Ac	911.204
^{228}Ac	968.971
^{40}K	1460.82

Um dos principais benefícios dessa abordagem simulada é sua capacidade de contabilizar o efeito de autoatenuação da radiação gama na amostra. O software inclui automaticamente essas correções em seus cálculos, eliminando a necessidade de ajuste manual usando fatores de correção.

Por fim, para melhor compreensão e visualização, o software LabSOCS inclui um componente denominado Geometry Composer. Esta ferramenta fornece uma visualização gráfica da configuração béquer-amostra, como pode ser visto na Figura 22.

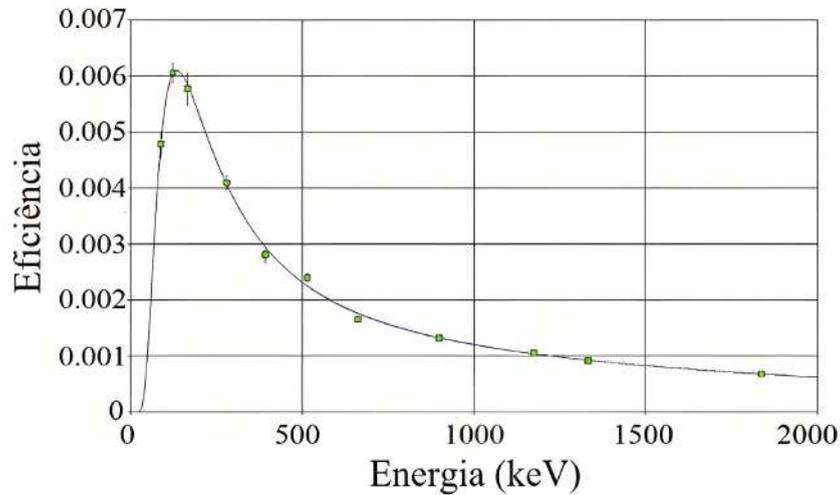
Figura 20 - A imagem apresenta a interface gráfica do Geometry Composer. Na imagem (a), é possível visualizar o esboço da geometria a ser modelada. Já na imagem (b), temos a matriz da caixa de diálogo, onde as dimensões do *becker* devem ser inseridas de acordo com o proposto na imagem (a). Por fim, na imagem (c), é exibido o resultado visual das inserções feitas na matriz (b).



Fonte: MARQUES LOPES, 2018

As dimensões dos porta-amostras foram medidas com um paquímetro Lee Tools com resolução de 0,02 milímetros. Isso foi necessário porque as diferentes densidades das amostras exigiam geometrias diferentes. Para cada amostra, uma curva de eficiência foi gerada para determinar a eficiência do detector na detecção de raios gama daquela amostra específica. A Figura 23 mostra uma curva de eficiência típica gerada no programa LabSOCS para o detector de germânio hiperpuro (HPGe). As diferentes densidades das amostras exigiram geometrias diferentes porque a eficiência do detector depende da densidade do material que está sendo medido. A curva de eficiência é um gráfico que mostra a relação entre a eficiência do detector e a densidade do material.

Figura 21 - Típica curva de eficiência para o HPGe obtida com o programa Genie 2k.



Fonte: MARQUES LOPES, 2018

4.5.3 Atividade Específica

Atividade específica é a atividade por unidade de massa de um radionuclídeo. É uma propriedade física desse radionuclídeo e é usada para medir a concentração de radioatividade em uma amostra. A fórmula é derivada da definição da atividade específica, da eficiência de contagem e probabilidade de emissão gama do radionuclídeo, bem como da massa da amostra e é usada para calcular a atividade específica de um radionuclídeo (expressa em $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$). A atividade específica (A_s) pode ser definida como:

$$A_s = \frac{A}{m}$$

Onde A_s é a atividade específica;

A é a atividade;

m é a massa da amostra em kg.

No entanto, nem todo evento detectado corresponde a um decaimento do radionuclídeo. É neste ponto que se torna relevante a consideração da área líquida do fotopico de interesse (N_L), a eficiência de contagem (ϵ) e a probabilidade de emissão gama (P_γ). A área líquida do fotopico de interesse (N_L) pode ser considerada como o número de eventos detectados, mas precisa ser corrigida pela eficiência de contagem (ϵ) que representa a fração do número total de decaimentos gama que o detector pode realmente detectar. Assim, o número real de decaimentos (N) pode ser obtido como:

$$N = \frac{N_L}{\epsilon}$$

Cada decaimento não resulta necessariamente na emissão de um raio gama. Isso é representado pela probabilidade de emissão gama (P_γ), que é a probabilidade de que um fóton gama seja emitido por decaimento. Portanto, o número de decaimentos reais deve ser corrigido por esse fator, levando a:

$$N = \frac{N_L}{\epsilon \cdot P_\gamma}$$

Substituindo isso na primeira equação, obtemos a fórmula final:

$$A_s = \frac{N_L}{\epsilon \cdot P_\gamma \cdot t \cdot m}$$

Onde A_s é a 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 está contando a eficiência para uma energia específica (γ);

P_γ é a probabilidade de emissão gama (γ) para um determinado radionuclídeo;

t é o tempo de contagem em segundos.

A quantidade de contagens em uma amostra depende de vários fatores, como a eficiência da detecção, o nível de energia do fóton emitido, as características físicas do detector e da própria amostra, bem como a duração do processo de contagem. Para este trabalho em particular, o tempo de contagem utilizado foi de 28.800 segundos.

Quando se trata de medir a atividade específica de vários elementos, diferentes níveis de energia e probabilidades de emissão são considerados. Para determinar a atividade específica do ^{228}Ra , foi utilizado o nível de energia do ^{228}Ac , que é 911,1 keV. Esta energia tem uma probabilidade de emissão associada de aproximadamente 25,8%, com uma margem de erro de $\pm 0,4\%$. Da mesma forma, no caso do ^{226}Ra , a atividade específica foi medida usando a energia de 609 keV do ^{214}Bi . Essa energia tem maior probabilidade de emissão da ordem de 45,50%, com margem de erro menor de $\pm 0,16\%$. No contexto do ^{40}K , foi utilizado o nível de energia de 1460,8 keV. Esta energia particular tem uma probabilidade de emissão de cerca de 10,66%, com uma incerteza de $\pm 0,13\%$.

Todas essas probabilidades de emissão e suas incertezas associadas são usadas para calcular a atividade específica de acordo com a equação mostrada nessa seção. Os dados usados para esse cálculo, incluindo as probabilidades e incertezas de emissão, foram obtidos do site do BIPM (*Bureau international des poids et mesures*).

4.5.4 Incertezas da atividade específica

A estimativa do erro associado à atividade específica, calculado a partir da própria equação da atividade específica, foi obtida utilizando a propagação de erros, conforme expresso na equação a seguir:

$$\delta A_s^2 = \left(\frac{1}{\epsilon \cdot P_\gamma \cdot m \cdot t} \right)^2 \cdot \delta N_L^2 + \left(\frac{N_L}{\epsilon^2 \cdot P_\gamma \cdot m \cdot t} \right)^2 \cdot \delta \epsilon^2 + \left(\frac{N_L}{\epsilon \cdot P_\gamma^2 \cdot m \cdot t} \right)^2 \cdot \delta N_L^2$$

Onde δA é a incerteza da atividade específica;

δN_L é a incerteza da área líquida fornecida pelo Genie 2;

$\delta \epsilon$ é a incerteza associada à eficiência de detecção fornecida pelo LabSOCS;

δP_γ é a incerteza da probabilidade de emissão do fóton de interesse de acordo com os dados do BIPM. Para este trabalho, os valores de massa e de tempo foram considerados absolutos.

4.5.5 Atividade Mínima Detectável (AMD)

A atividade detectável mínima (AMD) refere-se ao nível mais baixo de radioatividade que pode ser detectado com segurança por um instrumento de detecção de radiação sob condições específicas. O cálculo exato do AMD pode ser complexo e depende das características específicas do sistema de detecção e da natureza da medição. No entanto, é calculado usando o desvio padrão das contagens de fundo e um multiplicador relacionado ao nível de confiança desejado. Para uma dada linha de emissão gama, o cálculo da atividade mínima detectável por unidade de massa de uma amostra geralmente se baseia na derivação de Currie (CURRIE, 1968) e está em conformidade com as normas ISO 11929 e 10703. A equação seguinte (CRUZ DA SILVA, 2020) expressa a fórmula utilizada para calcular a AMD, considerando um nível de confiança definido pelo coeficiente k .

$$AMD = \frac{k^2 + \sqrt{8} \cdot k \cdot \sigma}{P_\gamma \cdot t \cdot m \cdot \epsilon}$$

Onde σ é o desvio padrão da radiação de fundo da blindagem mais o porta-amostra

k é o nível de confiança

m é o valor da massa da amostra

P_γ é a probabilidade de emissão de uma certa energia

ϵ é a eficiência de detecção

t é o tempo de contagem

O nível de confiança k é um valor que indica a proporção de medidas esperadas para cair dentro de um intervalo específico em torno do valor médio. Neste contexto, o nível de confiança foi definido em 95%, ou seja, espera-se que 95% das medidas estejam dentro do intervalo especificado. Este intervalo é determinado usando o desvio padrão da distribuição (representado por σ) e um coeficiente k . No caso apresentado, o coeficiente k é de 1,96, o que significa que o intervalo em torno do valor médio é definido como sendo de $1,96\sigma$. Assim, para os cálculos da AMD feitos nesse trabalho, espera-se que 95% das medidas se encontrem dentro de 1,96 vezes o desvio padrão do valor médio. O restante 5% das medidas é esperado para cair fora deste intervalo.

4.6 Cálculo da dose efetiva

Doses internas de radiação são aquelas que ocorrem devido à presença de substâncias radioativas no interior do corpo humano, principalmente através da ingestão de alimentos e água, além da inalação de ar. Estas doses representam uma parcela significativa da radiação recebida de fontes naturais, sendo responsáveis por cerca de 80% da dose total de radiação. O ^{40}K é o principal contribuinte para essa dose interna, representando aproximadamente 70% da dose total (GARCÊS, 2016). Do total dessa dose recebida de fontes naturais, dois terços são provenientes de substâncias radioativas presentes no ar inalado, alimentos consumidos e na água ingerida (MELCHIADES, 2004). Após a incorporação desses elementos radioativos através da alimentação, verifica-se uma rápida absorção pelo corpo humano.

Para estimar a taxa de dose efetiva anual de exposição à radiação de um determinado radionuclídeo encontrado em uma amostra, a atividade específica (medida em Bq/kg) desse radionuclídeo é determinada. A atividade específica é então usada para calcular a dose efetiva comprometida em milisieverts por ano (mSv/ano). Esse processo envolve o uso de um fator de transferência para ingestão, conforme recomendado pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) em sua Publicação 72 (1996), posteriormente atualizada na Publicação 119 (2012).

Para o isótopo ^{40}K , os fatores de transferência são determinados considerando tanto a emissão de elétrons (decaimento beta) quanto a emissão de fótons que ocorrem durante o decaimento radioativo. No caso dos elementos das séries ^{238}U e ^{232}Th , são considerados todos os tipos de decaimento radioativo que ocorrem no corpo humano. O radionuclídeo ^{40}K é de particular interesse para o cálculo da dose efetiva porque normalmente tem a maior atividade entre os radionuclídeos presentes nas amostras. No entanto, o fator de conversão do ^{228}Ra é mais de 100 vezes superior ao do ^{40}K , evidenciando a relevância radiobiológica deste radionuclídeo e afetando diretamente a dose efetiva. Isso pode ser comparado a um sistema de pesos em que o ^{40}K possui maior atividade, mas um

fator de conversão menor, enquanto o ^{228}Ra tem menor atividade, mas um fator de conversão mais elevado devido à sua série de decaimentos. Uma análise mais detalhada dessa questão ocorre no próximo capítulo. A Tabela 8 fornece os coeficientes de dose efetiva comprometidos para vários radionuclídeos, que são cruciais para determinar a taxa de dose efetiva.

Tabela 8 - Coeficientes de dose efetiva (e) por unidade de ingestão para membros do público

Nuclídeo	$T_{1/2}$	f_1	$e \text{ (Sv}\cdot\text{Bq}^{-1}\text{)}$				
			1 ano	5 anos	10 anos	15 anos	Adulto
^{40}K	$1,28 \cdot 10^9$ anos	1	$4,20 \cdot 10^{-8}$	$2,10 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-8}$	$7,60 \cdot 10^{-9}$	$6,20 \cdot 10^{-9}$
^{226}Ra	1600 anos	0,6	$9,60 \cdot 10^{-7}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$	$8,00 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$
^{228}Ra	5,75 anos	0,6	$5,70 \cdot 10^{-6}$	$3,40 \cdot 10^{-6}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$5,30 \cdot 10^{-6}$	$6,90 \cdot 10^{-7}$

Fonte: (ICRP 72, 1996; ICRP 119,2012)

Onde f_1 é a absorção fracional (Fator de transferência do radionuclídeo do trato gastrointestinal para o sangue)

e – coeficiente de dose efetiva

A dose efetiva foi obtida por meio da seguinte equação (CRUZ DA SILVA, 2020):

$$E = A_{esp} \cdot m \cdot e$$

Onde E é a dose efetiva (Sv);

A_{esp} é a atividade específica do radionuclídeo ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$);

m é a massa (kg);

e é o coeficiente de dose efetiva para ingestão de radionuclídeos para membros do público ($\text{Sv} \cdot \text{Bq}^{-1}$).

Para calcular a dose efetiva, foi utilizado o consumo anual de chocolate no Brasil, conforme apresentado na publicação *Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil* (IBGE, 2011). Nessa publicação, consta que o consumo alimentar médio per capita é de 1,5 g/dia, somando 547,5g/ano ou 0,5475 kg/ano. Além disso, para este cálculo, empregamos o fator de transferência para ingestão (f_1) recomendado pela Publicação ICRP 72 de 1996. Vale ressaltar que os valores desse fator foram atualizados na Publicação ICRP 119 de 2012, e são os mesmos utilizados pela Posição Regulatória

(PR) da norma CNEN-NN-3.01, intitulada Diretrizes Básicas de Proteção Radiológicas, que segue a mesma recomendação

5 Resultados e discussões

Nesse estudo, a espectrometria gama foi empregada para avaliar as concentrações específicas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K de onze amostras de diferentes frações da baga de cacau. Posteriormente, foram calculados os valores de dose efetiva para ingestão desses radionuclídeos.

- Para os componentes sólidos (casca, endocarpo, placenta, funículos e as amêndoas de cacau): Todas as amostras avaliadas para ^{40}K tiveram níveis de atividade que excederam a atividade mínima detectável (AMD). No caso do ^{226}Ra , todas as oito amostras examinadas apresentaram valores de atividade específica. Em relação ao ^{228}Ra , das oito amostras investigadas, duas não apresentaram valores de atividade específica, enquanto as seis restantes apresentaram valores de atividade específica superiores ao MDA. Na Tabela 9 é mostrado o banco de dados com as concentrações dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K .
- Para os componentes líquidos (polpa): Todas as três amostras avaliadas tiveram níveis de atividades inferiores ao AMD para os três radionuclídeos (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K). Além disso, os níveis de atividade medidos foram comparados com os níveis de atividade de uma amostra de água destilada usada no processo para um melhor entendimento da avaliação. Não houve diferença significativa observada entre os níveis de atividade das três amostras e da amostra de água destilada. Considerando o processo de separação da polpa do cacau, que requer grande quantidade de água, os resultados sugerem que a água utilizada no processo pode ter uma influência maior nos níveis de atividade medidos do que a própria polpa.
- Quanto ao teor de cinzas, o endocarpo demonstrou a mais elevada concentração de ^{40}K . Este mesmo segmento da baga apresentou a maior porcentagem em termos de teor de cinzas. Seguindo a ordem de concentração de atividade, a placenta e os funículos tiveram a segunda maior concentração de ^{40}K . Curiosamente, o endocarpo também foi destaque ao exibir a segunda maior porcentagem de cinzas. Por sua vez, o exocarpo se posicionou em terceiro lugar tanto na concentração de ^{40}K quanto no teor de cinzas. Nota-se, ainda, que a concentração observada na casca das amêndoas superou aquela encontrada no núcleo da amêndoa. Este padrão foi corroborado igualmente pelo teor de cinzas, com a casca das amêndoas exibindo valores superiores em comparação ao núcleo. Nesse caso, é pertinente ressaltar que o teor de cinzas é uma métrica que indica a presença de resíduos inorgânicos ou minerais fixos, os quais incluem o potássio como elemento. Dessa forma, é coerente observar

que os resultados obtidos para o teor de cinzas se alinham e confirmam os dados relativos à concentração da atividade de ^{40}K .

A Tabela 9 apresenta o banco de dados que detalha as concentrações dos radionuclídeos analisados componentes sólidos da baga de cacau para uma compreensão mais clara.

Tabela 9 - Banco de dados contendo as concentrações dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K dos componentes sólidos da baga de cacau

Amostra	Significado	Teor de cinzas (%)	^{226}Ra (Bq · kg ⁻¹)	^{228}Ra (Bq · kg ⁻¹)	^{40}K (Bq · kg ⁻¹)
AMP01	Exocarpo	11,55	6,95 ± 4,56	5,14 ± 4,27	782,09 ± 45,07
AMP02	Endocarpo	16,42	2,91 ± 3,82	5,50 ± 3,78	1350,19 ± 64,63
AMP03	Placenta e funículos	13,09	21,03 ± 40,29	12,15 ± 15,01	961,03 ± 64,33
AMG01	Amêndoa	3,43	15,67 ± 13,35	*	218,2 ± 17,23
AMG02	Amêndoa	3,46	13,00 ± 15,02	4,81 ± 4,26	215,37 ± 16,88
AMG03	Amêndoa	3,57	15,72 ± 14,24	*	186,92 ± 16,05
AMG04	Amêndoa	2,32	21,39 ± 16,00	4,36 ± 2,47	223,78 ± 17,72
AMCG	Casca das amêndoas	6,02	7,62 ± 5,00	5,76 ± 4,79	301,98 ± 29,51

*abaixo dos limites de detecção

5.1 RESULTADOS PARA O ^{40}K

O presente estudo mostrou que a maior concentração de atividade foi encontrada no endocarpo da baga do cacau, denominado AMP02, medindo 1350,19 ± 64,63 Bq · kg⁻¹. Seguiu-se o AMP03, que inclui a placenta e os funículos da baga do cacau, com concentração de 961,03 ± 64,33 Bq · kg⁻¹. A exocarpo (casca da baga), ou AMP01, teve a terceira maior concentração de atividade, com 782,09 ± 45,07 Bq · kg⁻¹. No caso das amostras reais de amêndoas de cacau, o nível médio de atividade foi de 211,06 ± 16,97 Bq · kg⁻¹. No entanto, devido à existência de uma maior quantidade de amostras no caso das amêndoas de cacau, maiores detalhes serão abordados exclusivamente na próxima subseção. Vale ressaltar também que a casca de amêndoa do cacau, denominada AMCG, apresentou concentração de atividade de 301,98 ± 29,51 Bq · kg⁻¹. A Tabela 10 mostra as atividades específicas e dose efetiva de ^{40}K para amostras analisadas.

Tabela 10 - Atividades específicas e dose efetiva de ^{40}K

Amostras	Significado	Atividade Específica		Dose Efetiva
		^{40}K ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)		^{40}K ($\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$)
AMP01	exocarpo	782,09	\pm 45,07	-
AMP02	endocarpo	1350,19	\pm 64,63	-
AMP03	Placenta e funículos	961,03	\pm 64,33	-
AMG01	amêndoa	218,2	\pm 17,23	5,02
AMG02	amêndoa	215,37	\pm 16,88	4,95
AMG03	amêndoa	186,92	\pm 16,05	4,3
AMG04	amêndoa	223,78	\pm 17,72	5,15
AMCG	Casca das amêndoas	301,98	\pm 29,51	-

5.1.1 Resultados para o ^{40}K : amêndoas do cacau

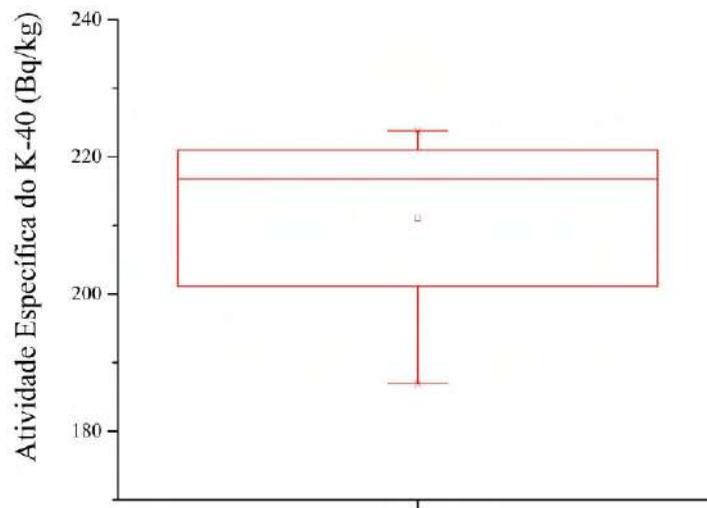
Para a análise das amêndoas, foi obtido amostras suficientes para realizar a avaliação de quatro lotes distintos. A partir disso, foi conduzida uma análise estatística do conjunto de dados, o que nos permitiu calcular diversas estatísticas relevantes. A tendência central do conjunto de dados é representada pelo valor médio de $211,06 \pm 16,97 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, que serve como um indicador geral da pontuação média em todos os pontos de dados. O desvio padrão foi calculado como a raiz quadrada da variância, que tem como valor $16,47 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Essa métrica fornece informações sobre como os valores estão separados da média. Além disso, a variância do conjunto de dados é calculada como 271,36, que é o quadrado do desvio padrão e fornece outra medida de quanto os valores individuais se desviam da média. A soma dos pontos de dados é 844,27. Também foi calculada a soma dos quadrados corrigida, que é 814,09. Essa métrica leva em conta o desvio de cada ponto de dados da média e fornece uma medida da variabilidade geral dos dados. É importante observar que o coeficiente de variação é 0,08, que expressa o desvio padrão como uma porcentagem da média e fornece uma medida relativa de dispersão.

Em termos de estatísticas de distribuição, o valor mínimo do conjunto de dados é 186,92 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ e o valor máximo é 223,78 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. O índice do valor máximo é encontrado na quarta posição no conjunto de dados. Além disso, calculamos três percentis – P90, P95 e P99 – todos iguais ao valor máximo de 223,78 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, indicando que 90%, 95% e 99% dos pontos de dados ficam abaixo desse valor.

A dispersão do conjunto de dados é ainda destacada pelo intervalo interquartil, que é 19,86 e representa a diferença entre o primeiro quartil (Q1) e o terceiro quartil (Q3). Esta medida fornece uma indicação robusta da dispersão dos dados, uma vez que não é afetada por valores extremos. O intervalo do conjunto de dados é 36,86, que é a diferença entre os valores máximo e mínimo.

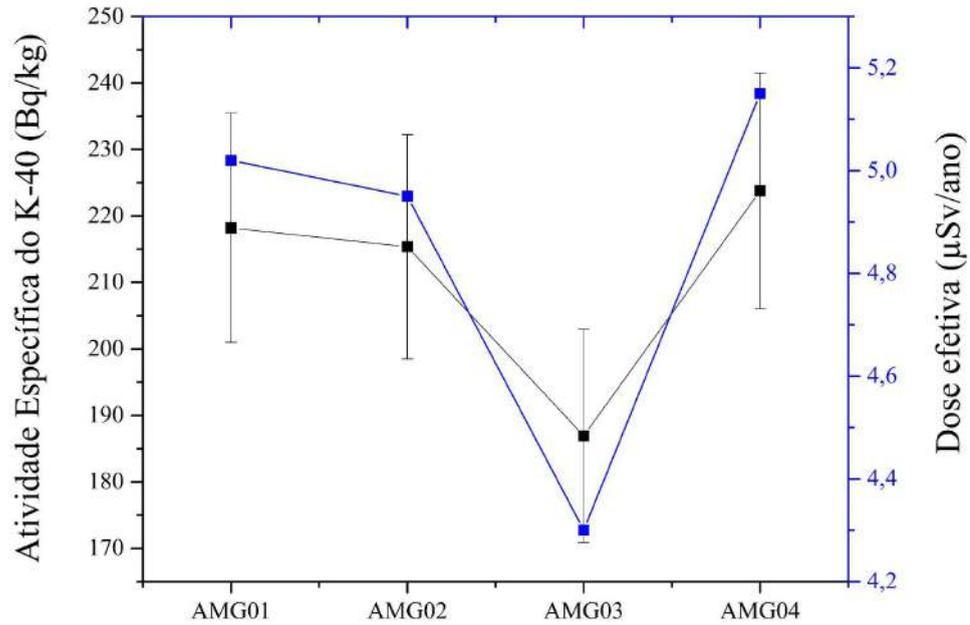
Ao analisar os quartis, Figura 26, observamos que o primeiro quartil (Q1) é $201,15 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, o valor mediano é $216,79 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ e o terceiro quartil (Q3) é $220,99 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Essas estatísticas fornecem informações sobre a distribuição de pontos de dados dentro do conjunto de dados e permitem uma análise mais aprofundada da assimetria e curtose da distribuição de dados.

Figura 22 - Representação dos Quartis para dos resultados das atividades específicas do ^{40}K .



Para a dose efetiva, foi observado que o valor máximo registrado foi de $5,15 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$, enquanto o mínimo foi de $4,30 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$. No conjunto de dados analisados, a média se situou em $4,86 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$, sinalizando que o valor central tende a se concentrar nesse ponto. A mediana, que representa o valor que divide os dados em duas metades iguais, se estabeleceu em $4,99 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$. Adicionalmente, a variância, que expressa a dispersão dos dados, foi calculada em 0,10. O desvio padrão, que é a raiz quadrada da variância e também um indicador de dispersão, resultou em $0,33 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$. A Figura 27 ilustra os valores de atividade específica e dose efetiva.

Figura 23 - Gráfico dos valores de atividade específica e dose efetiva para o ^{40}K . À esquerda, são apresentados os valores de atividade específica ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$), enquanto à direita estão representados os valores de dose efetiva ($\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$).



5.2 RESULTADOS PARA O ^{226}Ra

A maior concentração de atividade foi identificada na amostra AMP03, que inclui placenta e fínculos, com um valor de $21,03 \pm 40,29 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Em seguida, a amostra AMG04 apresentou uma concentração de atividade de $21,39 \pm 16,00 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ - para as amostras de amêndoas, a concentração média de atividade foi de $16,45 \pm 14,66 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Por outro lado, a menor concentração de atividade foi observada na amostra AMP02, que corresponde à endocarpo, $2,91 \pm 3,82 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. É importante destacar que, na amostra AMP02 (endocarpo), a concentração de atividade do isótopo radioativo ^{40}K foi a mais elevada entre as amostras, enquanto a concentração de atividade do isótopo ^{226}Ra para a mesma amostra foi a mais baixa registrada. A Tabela 11 mostra as atividades específicas e dose efetiva de ^{226}Ra para amostras analisadas.

Tabela 11 - Atividades específicas e dose efetiva de ^{226}Ra

Amostras	Significado	Atividade Específica		Dose Efetiva
		^{226}Ra ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)		^{226}Ra ($\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$)
AMP01	exocarpo	6,95	\pm 4,56	-
AMP02	endocarpo	2,91	\pm 3,82	-
AMP03	Placenta e funículos	21,03	\pm 40,29	-
AMG01	amêndoa	15,67	\pm 13,35	4,94
AMG02	amêndoa	13	\pm 15,02	4,1
AMG03	amêndoa	15,72	\pm 14,24	4,96
AMG04	amêndoa	21,39	\pm 16	6,75
AMCG	Casca das amêndoas	7,62	\pm 5	-

5.2.1 - Resultados para o ^{226}Ra : amêndoas do cacau

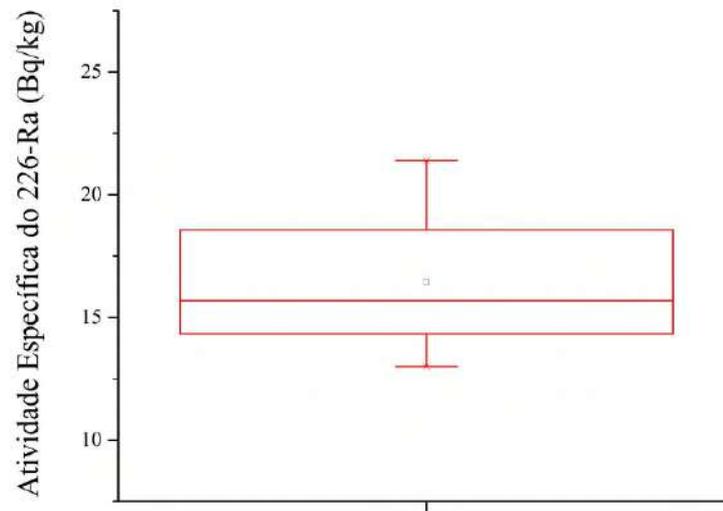
O conjunto de dados analisado neste estudo consiste em quatro observações, sem pontos de dados ausentes (N ausentes = 0). A média do conjunto de dados é $16,45 \pm 14,66 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ e os dados exibem um desvio padrão de $3,53 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Os limites inferior e superior do intervalo de confiança de 95% para a média são $10,82 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $22,06 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente.

A variação do conjunto de dados é calculada em 12,48, indicando que há uma dispersão substancial dos pontos de dados em torno da média. O coeficiente de variação para este conjunto de dados é 0,21, indicando que há variabilidade moderada nos dados em relação à média.

O desvio absoluto médio do conjunto de dados é 2,48, o que fornece uma medida da dispersão média dos pontos de dados em torno da média. A média geométrica dos dados é $16,18 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, oferecendo uma perspectiva diferente da tendência central. A soma dos pesos para este conjunto de dados é quatro, refletindo o fato de que cada ponto de dados tem um peso igual nos cálculos.

Para os Quartis, Figura 28, o valor mínimo no conjunto de dados é $13,00 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. O primeiro quartil (Q1) dos dados é $14,33 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, a mediana é 15,70 e o terceiro quartil (Q3) é $18,56 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. O valor máximo no conjunto de dados é $21,39 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. O intervalo interquartil (IQR), que mede a dispersão dos 50% centrais dos dados, é $4,22 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. O intervalo geral do conjunto de dados, definido como a diferença entre os valores máximo e mínimo, é $8,39 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

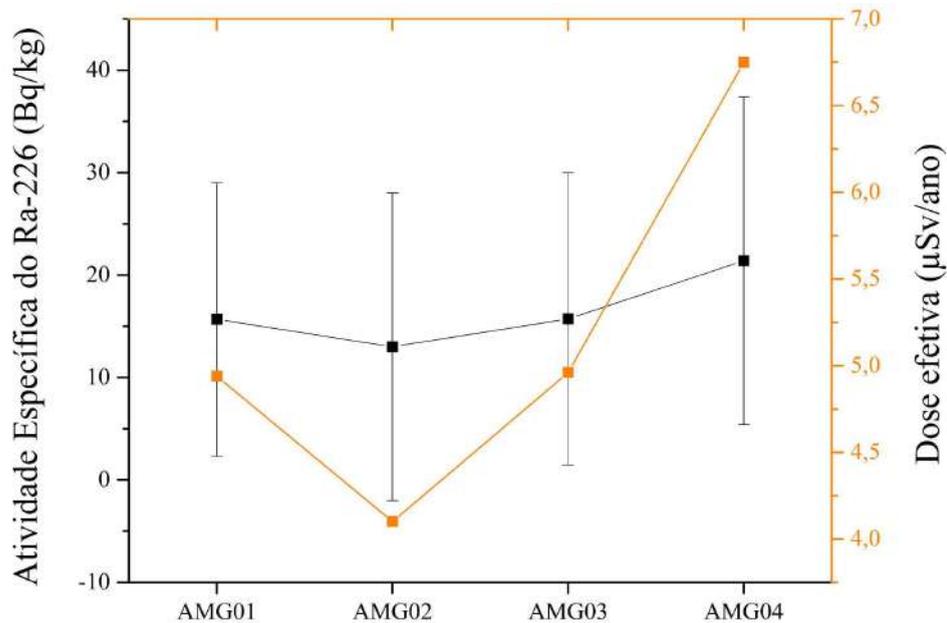
Figura 24 - Representação dos Quartis para dos resultados das atividades específicas do ^{226}Ra .



Em termos de percentis, o percentil 90 (P90) dos dados é $21,39 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, que é idêntico ao valor máximo. Da mesma forma, o percentil 95 (P95) e o percentil 99 (P99) são ambos $21,39 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. O fato de esses percentis coincidirem com o valor máximo sugere que a distribuição dos dados é assimétrica à direita.

Para a dose efetiva, a AMG04 apresentou o valor mais alto de $6,75 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$, enquanto a AMG01 teve o menor valor de $4,10 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$. A média dos valores é de $5,19 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$, a mediana é de $4,95 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$, e o desvio padrão de $1,23 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$. A variação de foi de $2,65 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$ entre o valor máximo e mínimo - aponta para uma variação pouco significativa dentro do conjunto de dados. O gráfico apresentado na Figura 29 representa os valores de atividade específica e dose efetiva mencionados.

Figura 25 - Gráfico dos valores de atividade específica e dose efetiva para o ^{226}Ra . À esquerda, são apresentados os valores de atividade específica ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$), enquanto à direita estão representados os valores de dose efetiva ($\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$).



5.3 RESULTADOS PARA O ^{228}Ra

Nessa análise, foram examinadas oito amostras, das quais duas apresentaram valores abaixo dos limites de detecção. Especificamente, essas duas amostras eram amostras de amêndoas, nomeadas como AMG01 e AMG03. A amostra AMP03, que incluía placenta e funículos, exibiu a maior atividade, registrando $12,15 \pm 15,01 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Além disso, para comparação, para o isótopo ^{228}Ra , a AMP03 também registrou a maior atividade. Por outro lado, a menor atividade foi observada na amostra de amêndoas AMG04, que apresentou atividade de $4,36 \pm 2,47 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. A atividade média para as amostras de amêndoas foi calculada como $4,56 \pm 3,35 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Contudo, é essencial destacar que os resultados obtidos se baseiam apenas em duas amostras de amêndoas. Devido a essa limitação, a aplicação de estatísticas descritivas a essas amostras não forneceria insights relevantes. Assim, a análise que foi realizada para os isótopos ^{40}K e ^{226}Ra nas amêndoas não será replicada para o ^{228}Ra .

No que tange à dose efetiva, observou-se que as amostras analisadas apresentaram sua maior magnitude para o ^{228}Ra . Notavelmente, os isótopos de ^{228}Ra contribuíram significativamente para a dose efetiva. As amostras AMG02 e AMG04 tiveram doses efetivas de $9,01 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$ e $8,16 \mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$, respectivamente, com valores de dose efetiva maiores do que todas as amostras. A Tabela 12 mostra as atividades específicas e dose efetiva de ^{228}Ra para amostras analisadas.

Tabela 12 - Atividades específicas e dose efetiva de ^{228}Ra

Amostras	Significado	Atividade Específica		Dose Efetiva
		^{228}Ra ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)		^{228}Ra ($\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$)
AMP01	exocarpo	5,14	\pm 4,27	-
AMP02	endocarpo	5,5	\pm 3,78	-
AMP03	Placenta e funículos	12,15	\pm 15,01	-
AMG01	amêndoa	*	\pm *	-
AMG02	amêndoa	4,81	\pm 4,26	9,01
AMG03	amêndoa	*	\pm *	-
AMG04	amêndoa	4,36	\pm 2,47	8,16
AMCG	Casca das amêndoas	5,76	\pm 4,79	-

*abaixo dos limites de detecção

5.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE DOSE EFETIVA

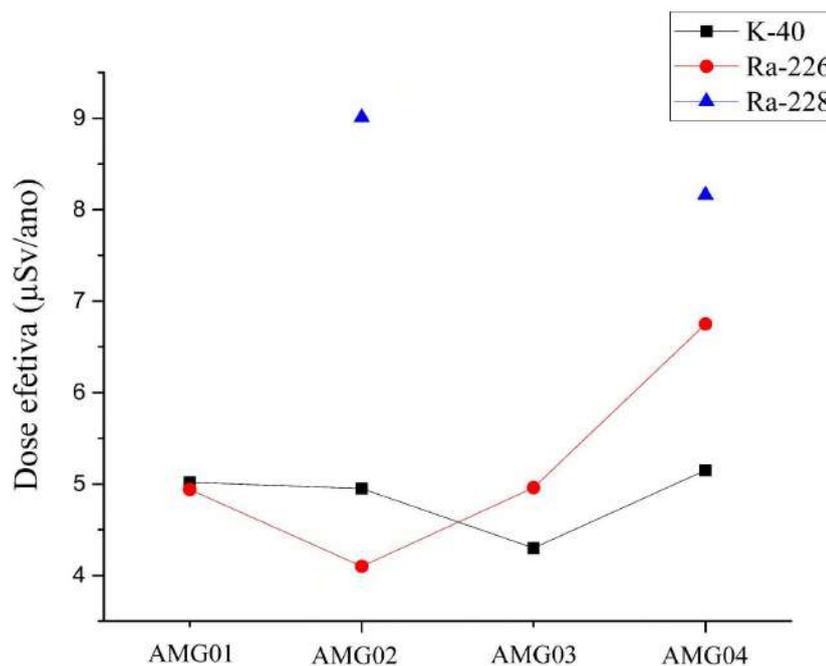
A atividade de um radionuclídeo é definida como o número de decaimentos radioativos que ocorrem por unidade de tempo, medido em unidades de becquerel (Bq). No entanto, a atividade por si só não nos revela uma imagem completa do dano potencial que um radionuclídeo pode representar para os tecidos biológicos. Para melhor avaliar o risco, é utilizado um fator de conversão para transformar a atividade em uma dose equivalente em sieverts (Sv), que contabiliza a energia e o tipo de radiação emitida, bem como os efeitos biológicos dessa radiação.

O ^{40}K é um isótopo natural encontrado em todos os organismos vivos. Apesar de sua alta atividade devido a sua abundância natural, o fator de conversão para ^{40}K é relativamente baixo. Isso ocorre principalmente porque o ^{40}K decai predominantemente via decaimento beta menos (β^-), emitindo elétrons com energia mais baixa. A Figura 11, no capítulo 2, ilustra o esquema de decaimento do ^{40}K para ^{40}Ar e ^{40}Ca e as suas energias de decaimento.

Por outro lado, o ^{228}Ra é um produto de decaimento e faz parte da série de decaimento do tório (série do ^{232}Th). Sua atividade é menor que a do ^{40}K , mas tem um fator de conversão muito maior. Isso ocorre porque o fator de conversão para o cálculo do efeito de dose de um radionuclídeo é determinado por seus modos de decaimento, o tipo de radiação emitida, a energia da radiação e os efeitos biológicos da radiação no tecido humano. O ^{228}Ra tem descendentes em sua cadeia de decaimento que sofrem decaimentos alfa e beta, cada um contribuindo com radiação e energia adicional: ^{232}Th decai por emissão alfa e transforma-se em ^{228}Ra com uma energia liberada de 4,081 MeV. O ^{228}Ra decai por emissão beta menos para formar ^{228}Ac , liberando 0,046 MeV de energia. O

filho ^{228}Th decai por emissão alfa, liberando 5,520 MeV de energia e transforma-se em ^{224}Ra (NNDC/National Nuclear Data Center). Esta sequência de decaimento continua através de vários núclídeos intermediários, incluindo ^{220}Rn , ^{216}Po , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{212}Po e ^{208}Tl , cada um com suas respectivas meias-vidas e energias liberadas no decaimento. Finalmente, a sequência de decaimento termina no núclídeo estável ^{208}Pb . A Figura 12, no capítulo 2, ilustra o esquema de decaimento dessa série. É importante mencionar também que as partículas alfa, que são mais pesadas e carregam uma carga maior, têm a capacidade de causar uma ionização mais intensa e danificar intensamente os tecidos biológicos. A Figura 30 apresenta a comparação da dose efetiva das amostras em relação ao ^{40}K , ^{226}Ra e ^{228}Ra . Conforme mencionado na subseção anterior, os valores da dose efetiva do ^{228}Ra foram superiores aos do ^{40}K e do ^{226}Ra . No que diz respeito ao ^{226}Ra e ao ^{40}K , foi observado que em duas amostras os níveis de ^{40}K foram pouco mais elevados. No caso da AMG04, os valores de ^{226}Ra apresentaram ligeira superioridade.

Figura 26 - Comparação entre a dose efetiva das amostras em relação aos elementos ^{40}K , ^{226}Ra e ^{228}Ra em $\mu\text{Sv} \cdot \text{ano}^{-1}$



O ^{40}K apresenta uma atividade que é 50 vezes maior do que a do ^{228}Ra . No entanto, quando observamos a dose efetiva média, o ^{228}Ra tem quase o dobro de impacto se comparado ao ^{40}K . Em um outro comparativo, a atividade do ^{40}K é 10 vezes maior que a do ^{226}Ra . Porém, ao analisarmos a dose efetiva, os impactos dos dois elementos – ^{40}K e ^{226}Ra – são bastante similares. Tais diferenças ocorrem devido aos coeficientes de dose efetiva, em que o coeficiente de dose efetiva para ^{40}K é relativamente baixo quando comparado aos coeficientes de dose efetiva do ^{226}Ra e ^{228}Ra .

5.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE ATIVIDADE

As concentrações de atividade em diferentes partes da baga do cacau podem variar devido a uma combinação de fatores, incluindo o papel do tecido na planta, a estrutura física dos tecidos vegetais, e o processo de absorção de nutrientes.

O endocarpo, ou a camada mais interna do pericarpo (parede do fruto), teve a maior concentração de atividade. Isso pode ser atribuído ao seu papel na proteção das sementes e na facilitação da transferência de nutrientes. O tecido do endocarpo pode servir como local de armazenamento de vários nutrientes e íons, incluindo o potássio. Como o ^{40}K é um isótopo de potássio de ocorrência natural, sua concentração neste tecido pode ser maior.

A placenta e os funículos são partes da baga do cacau que são cruciais para a fixação e transferência de nutrientes para as sementes em desenvolvimento (amêndoas de cacau). Esses tecidos podem ter maiores concentrações de atividade porque estão envolvidos no transporte e distribuição de nutrientes, incluindo o potássio, para as sementes. Conseqüentemente, essas estruturas podem acumular mais ^{40}K .

A casca da baga ou exocarpo, é a camada mais externa da baga do cacau. Este tecido está envolvido na proteção das sementes de fatores externos e pode acumular alguns nutrientes. No entanto, sua concentração de atividade é menor que a do endocarpo e da placenta/funículos, que estão mais envolvidos no armazenamento e transferência de nutrientes.

As amêndoas de cacau tiveram o menor nível de atividade entre as partes citadas. Isso pode ser devido a uma variedade de fatores, incluindo a absorção seletiva e distribuição de nutrientes durante o crescimento e desenvolvimento do amêndoa. Além disso, o amêndoa pode apresentar menores concentrações de alguns elementos, como o potássio, em comparação com outros tecidos envolvidos no armazenamento e transporte de nutrientes.

A casca do amêndoa de cacau apresentou concentrações de atividade superiores às observadas nos próprias amêndoas de cacau, o que pode ser atribuído à função protetora desempenhada pela casca em relação às sementes. A casca pode acumular mais potássio e, portanto, mais ^{40}K , como parte do mecanismo de defesa da planta contra pragas e doenças.

É fundamental observar que a concentração da atividade pode ser influenciada por diversos fatores, como composição do solo, fisiologia da planta e condições de crescimento. Portanto, as concentrações de atividade relatadas podem variar entre diferentes amostras de frutos de cacau, dependendo de sua origem e das condições em que foram cultivadas.

6 Conclusão

Este trabalho apresenta uma significativa contribuição ao fornecer dados sobre as atividades específicas dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K em frações de cacau. O presente estudo então é particularmente notável por ser o primeiro na literatura a medir as atividades específicas desses radionuclídeos ao analisar separadamente as diferentes frações da baga de cacau. Essa abordagem individualizada permite uma compreensão mais aprofundada da presença de radionuclídeos nas diversas partes da planta do cacau. Os resultados encontrados foram de $(866 \pm 30) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para o ^{40}K , $(9.0 \pm 1.5) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para o ^{228}Ra , e menos de $2,1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ para o ^{224}Ra .

Para o elemento ^{40}K , o estudo mostra que a maior concentração de atividade foi encontrada no endocarpo da baga do cacau, atingindo um valor de $1350,19 \pm 64,63 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. A placenta e os funículos da baga do cacau apresentaram a segunda maior concentração, com $961,03 \pm 64,33 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Por último, a casca da baga (exocarpo) da baga de cacau teve a terceira maior concentração de atividade, com $782,09 \pm 45,07 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. No caso das amostras de amêndoas de cacau, a concentração de atividade média foi de $211,06 \pm 16,97 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Já para o elemento ^{226}Ra , a maior concentração de atividade foi observada na placenta e nos funículos da baga do cacau, com uma concentração de $21,03 \pm 40,29 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. A menor concentração de atividade foi encontrada no endocarpo, com $2,91 \pm 3,82 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Quanto ao elemento ^{228}Ra , a maior concentração de atividade também foi registrada na placenta e nos funículos da baga do cacau, com $12,15 \pm 15,01 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. A menor concentração de atividade ocorreu nas amêndoas de cacau, com uma média de $4,56 \pm 3,35 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Não foi possível quantificar as atividades da polpa. As três amostras analisadas apresentaram níveis de atividade abaixo dos limites de detecção para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K . Além disso, os níveis de atividade mensurados foram confrontados com os de uma amostra de água destilada utilizada no processo, visando uma melhor compreensão da avaliação. Não se notou uma diferença relevante nos níveis de atividade das três amostras comparadas à água destilada, uma vez que todos esses valores estiveram abaixo do AMD. Tendo em vista que o processo de separação da polpa de cacau demanda uma grande quantidade de água, os resultados indicam que a água empregada no processo pode ter uma influência maior sobre os níveis de atividade mensurados do que a própria polpa.

O estudo atual é uma fase preliminar de investigação. Para pesquisas futuras, um caminho potencial para melhoria envolve o aumento do tamanho e quantidade de amostras. Ao utilizar um número maior de amostras, espera-se que a análise estatística dos resultados produza descobertas mais confiáveis e robustas. Além disso, para a investigação da polpa de cacau, uma abordagem alternativa pode ser explorada para sua separação sem o uso de água, através de reações enzimáticas. Também, como outra opção de analisar a polpa em um meio à base de água, sugere-se que a polpa seja seca antes da análise. No entanto, deve-se notar que tanto o aumento da quantidade e tamanho para obtenção de mais amostras das estruturas da baga, quanto os processos de extração de água e secagem

requerem uma quantidade significativa de bagas de cacau, que podem facilmente ultrapassar dezenas de bagas processadas.

Para fins de curiosidade científica, o valor da dose efetiva comprometida identificada no presente estudo é menor que o limite estabelecido para o público, que é de 1 mSv/ano, conforme estabelecido pela publicação ICRP 60 (1990). Esta publicação serve como base para a norma CNEN NN 3.01 (Diretrizes básicas de proteção radiológica). Além disso, o valor observado é menor que o padrão de referência adotado pela UNSCEAR (2000) para exposições internas (excetuando-se o radônio), que é de 0,29 mSv/ano.

REFERÊNCIAS

ABREU, Raphael Lorenzeto. **Map of Bahia highlighting Salvador**. Disponível em: <https://simple.wikipedia.org/wiki/Salvador,_Bahia#/media/File:Bahia_Municip_Salvador.svg>.

ASEFI, M; FATHIVAND, A. A; AMIDI, J; **Estimation of annual effective dose from 226-Ra and 228-Ra due to consumption of foodstuffs by inhabitants of Ramsar city, Iran**. Iran. J. Radiat. Res, 2005.

BADRAN, H.M.; SHARSHAR, T.; ELNIMER, T. Levels of 137Cs and 40K in edible parts of some vegetables consumed in Egypt. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 67, n. 3, p. 181–190, 2003.

BAO, Xuezhao. **Distribution of U and Th and Their Nuclear Fission in the Outer Core of the Earth and Their effects on the Geodynamics**. arXiv.org. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/0903.1566>>.

BARBOSA DA SILVA, Leandro. **Cálculo de Dose Efetiva Comprometida e Estimativa de Incidência de Câncer Devido a Ingestão de K-40, Ra-226, Ra-228 e Th-228 em amêndoas da Dieta Da População do Município de Poços de Caldas**. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia/COPPE, 2020.

BARG FILHO, David. **Aquisição de dados em espectroscopia gama nuclear**. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, 2000. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10792>>.

BHAUMIK, B. K. **Radioactivity**. 2014.

BIRAL, Antonio Renato. **Radiações ionizantes para médicos, físicos e leigos**: Insular, 2002.

BLAKEMORE, Erin. Chocolate gets its sweet history rewritten. **National Geographic**, 2018.

Disponível em:

<<https://www.nationalgeographic.com/culture/article/chocolate-domestication-cocoa-ecuador>>.

Acesso em: 24 Apr. 2023.

BROSSETTE, Tatjana; HUNSDÖRFER, Claas; KRÖNCKE, Klaus-Dietrich; *et al.* Direct evidence that (–)-epicatechin increases nitric oxide levels in human endothelial cells. **European Journal of**

Nutrition, v. 50, n. 7, p. 595–599, 2011.

BUNKS, Claus. **Fotografia do cultivo de cacau em Ilhéus, Bahia**. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Hist%C3%B3ria_do_chocolate#/media/Ficheiro:Cacao.jpeg>.

CARDOSO, Leandro Xavier. **Análise de radionuclídeos naturais e artificiais do solo e de produtos alimentícios no Estado de Sergipe, principalmente na região do Platô de Neópolis (SE)**. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de , 2012. Disponível em: <<https://ri.ufs.br/handle/riufs/5235>>.

COE, Sophie D.; COE, Michael D. **The True History of Chocolate**, 2019.

CORTI, Roberto; FLAMMER, Andreas J.; HOLLENBERG, Norman K.; *et al.* Cocoa and cardiovascular health. **Circulation**, v. 119, n. 10, 2009.

CANBERRA INDUSTRIES. **Genie TM 2000 3.3: Operations Manual**. USA, 2012.

CROUTHAMEL, C. E.; ADAMS, F.; DAMS, R. **Applied Gamma-Ray Spectrometry**. Elsevier, 2013.

CRUZ DA SILVA, Roberto. **Fator de Transferência de Radionuclídeos E de Metais Em Processos de Infusão de Ervas**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2022. Disponível em: <https://www.nuclear.ufrj.br/images/Tese-Roberto_Cruz.pdf>. Acesso em: 2023.

CRUZ DA SILVA, Roberto; LOPES, José Marques; BARBOSA DA SILVA, Leandro; *et al.* Radiological evaluation of Ra-226, Ra-228 and K-40 in tea samples: A comparative study of effective dose and cancer risk. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 165, n. 109326, 2020.

CRUZ, Martín de la. **Libellus de Medicinalibus Indorum Herbis**, 1554.

CURRIE, Lloyd A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 586–593, 1968.

DE SOUZA, Pahlevi A.; MOREIRA, Lunian F.; SARMENTO, Diógenes H.A.; *et al.* Cacao—Theobroma cacao. *In: Exotic Fruits*. Elsevier, 2018, p. 69–76. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-803138-4.00010-1>>. Acesso em: 8 May 2023.

DEBERTIN, K. **A guide and instructions for determining γ -ray emission rates with germanium detector systems.** Australian Atomic Energy Commission/AAEC, 1980. Disponível em: <https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:15050156>.

DUFOUR, Sylvestre. **Traitez nouveaux et curieux du Café, du Thé et du Chocolate**, 1685.

ELE ABIAMA, P.; BEN-BOLIE, G.H.; AMECHMACHI, N.; *et al.* Annual intakes of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K in staple foodstuffs from a high background radiation area in the southwest region of Cameroon. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 110, p. 59–63, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.01.025>>

ENGELKEMEIR, D. W.; FLYNN, K. F.; GLENDENIN, L. E. Positron Emission in the Decay of K^{40} . **Physical Review**, v. 126, n. 5, p. 1818–1822, 1962.

ENVIRONMENT AGENCY, UK. **Radionuclides Handbook**. United Kingdom, UK: GOV.UK developer docs, 2003. Disponível em: <https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/291128/sp3-101-sp1b-e-e.pdf>. Acesso em: 2023.

FAO/UN – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Markets and Trade – Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <<https://www.fao.org/economic/est/est-commodities/tea/en/>>. Acesso em: 22 Aug. 2023.

FAPESP, Agência. História genética do cacau no Brasil é descrita. **Agência FAPESP**, 2017. Disponível em: <<https://agencia.fapesp.br/historia-genetica-do-cacau-no-brasil-e-descrita/24594/>>. Acesso em: 24 Apr. 2023.

FARIA DA SILVA, Lucas; DUTRA GARCÊZ, Ricardo Washington; FERNANDES, Thais Santos; *et al.* An assessment of committed effective dose and lifetime cancer risk due to the ingestion of infant milk. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 190, n. 110468, 2022.

GARCÊZ, Ricardo Washington Dutra; LOPES, José Marques; FILGUEIRAS, Rogério Andrade; *et al.* Study of K-40 , Ra-226 , Ra-228 and Ra-224 activity concentrations in some seasoning and nuts obtained in Rio de Janeiro city, Brazil. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 120–126, 2019.

GARRET, Kenneth. **A Maya Love of Chocolate**. Disponível em:

<<https://www.nationalgeographic.com/culture/article/chocolate-domestication-cocoa-ecuador>>.

Acesso em: 2023.

GENNADIEVICH, Petrov Vladimir. **Basics of Radiochemistry Lections**. [s.l.]: Lomonossov Universidade Estadual de Moscou, MSU, [s.d.]. Disponível em: <<https://teach-in.ru/file/synopsis/pdf/basics-of-radiochemistry-lections-petrov-M.pdf>>.

GILMORE, Gordon. **Practical Gamma-ray Spectroscopy**. [s.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

GRIVETTI, Louis E.; SHAPIRO, Howard-Yana. **Chocolate: History, Culture, and Heritage**. Wiley-Interscience, 2009.

HEINRICH, Ulrike; NEUKAM, Karin; TRONNIER, Hagen; *et al.* Long-Term Ingestion of High Flavanol Cocoa Provides Photoprotection against UV-Induced Erythema and Improves Skin Condition in Women. **The Journal of Nutrition**, v. 136, n. 6, p. 1565–1569, 2006.

HILL, Graham C.; HOLMAN, John Stranger. **Chemistry in Context**, 1978.

HILTON, J.; BIRKY, B.; MOUSSAID, M. Comprehensive Extraction: a Key Requirement for Social Licensing of Norm Industries? **Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VII) - Proceedings of an International Symposium Beijing, China, 22–26 April 2013**, 2003.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal - PAM**, 2020. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/pimpfbr/brasil>>.

ICRP, 1978. **Principles for Handling Emergency and Accidental Exposures of Workers**. ICRP Publication 28. Ann. ICRP 2 (1).

ICRP, 1989. **Individual Monitoring for Intakes of Radionuclides by Workers**. ICRP Publication 54. Ann. ICRP 19 (1-3).

ICRP, 1996. **Conversion Coefficients for use in Radiological Protection against External Radiation**. ICRP Publication 72. Ann. ICRP 26 (3-4).

ICRP, 2007. **International Commission on Radiological Protection. The Recommendations of the International Commission on Radiological Protection**. ICRP Publication 103.

ICRP, 2012. **Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60**. ICRP Publication 119. Ann. ICRP 41 (Suppl.).

KARAM, P.A.; LESLIE, S.A. Changes in terrestrial natural radiation levels over the history of life. *In: Radioactivity in the Environment*. Elsevier, 2005, p. 107–117. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s1569-4860\(04\)07011-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1569-4860(04)07011-1)>. Acesso em: 22 Aug. 2023.

KATZ, David L.; DOUGHTY, Kim; ALI, Ather. Cocoa and Chocolate in Human Health and Disease. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 15, n. 10, p. 2779–2811, 2011. Disponível em: <[10.1089/ars.2010.3697](http://dx.doi.org/10.1089/ars.2010.3697)>

KEBER, Eloise Quiñones. **Codex Telleriano-Remensis: Ritual, Divination, and History in a Pictorial Aztec Manuscript**. University of Texas Press, 1995.

KNOLL, Glenn F. **Radiation Detection and Measurement**. John Wiley & Sons, 2010.

LAJUS, B. **Estudos de alguns aspectos da tecnologia do cacau**. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 1982.

LAURIA, D.C.; RIBEIRO, F.C.A.; CONTI, C.C.; *et al.* Radium and uranium levels in vegetables grown using different farming management systems. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, n. 2, p. 176–183, 2009.

LEE, Ki Won; KUNDU, Joydeb Kumar; KIM, Sue Ok; *et al.* Cocoa Polyphenols Inhibit Phorbol Ester-Induced Superoxide Anion Formation in Cultured HL-60 Cells and Expression of Cyclooxygenase-2 and Activation of NF-κB and MAPKs in Mouse Skin In Vivo,. **The Journal of Nutrition**, v. 136, n. 5, p. 1150–1155, 2006.

MARQUES LOPES, José. **Dose efetiva comprometida devida 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 (Doutorado), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia/COPPE, 2018. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/13163/1/JoseMarquesLopes.pdf>>. Acesso em: 2023.

MATTIETTO, Rafaella de Andrade. **Estudo comparativo das transformações estruturais e físico-químicas durante o processo fermentativo de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum.*)**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de

Campinas, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.47749/t/unicamp.2001.209321>>. Acesso em: 21 Aug. 2023.

MCNEIL, Cameron L. **Chocolate in Mesoamerica: A Cultural History of Cacao**. [s.l.]: University Press of Florida, 2006.

MISSOURI BOTANICAL GARDEN. **Theobroma cacao**. Plant Finder. Disponível em: <<https://www.missouribotanicalgarden.org/PlantFinder/PlantFinderDetails.aspx?taxonid=287263>>. Acesso em: 26 Apr. 2023.

MORLEY, Sylvanus Griswold. **An Introduction to the Study of the Maya Hieroglyphs**, 1915.

MURTHY, V. Rama; VAN WESTRENEN, Wim; FEI, Yingwei. Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores. **Nature**, v. 423, n. 6936, p. 163–165, 2003.

NNDC. National Nuclear Data Center. Disponível em: <<https://www.nndc.bnl.gov/>>. Acesso em: 22 Aug. 2023.

PASCHOA, Anselmo Salles; STEINHAUSLER, F. **TENR - Technologically Enhanced Natural Radiation**. Elsevier, 2009.

PIETRZAK-FLIS, Z.; SUPLINSKA, M. M.; ROSIAK, L. The dietary intake of ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{228}Th and ^{226}Ra from food and drinking water by inhabitants of the Walbrzych region. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 222, n. 1–2, p. 189–193, 1997.

PIRES, José Luís. **Avaliação quantitativa e molecular de germoplasma para o melhoramento do cacauero com ênfase na produtividade, qualidade de frutos e resistência a doenças**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, 2003.

Radioactive Human Body. Harvard Natural Sciences Lecture Demonstrations. Disponível em: <<https://sciencedemonstrations.fas.harvard.edu/presentations/radioactive-human-body>>. Acesso em: 8 May 2023.

RAMIRO-PUIG, Emma; CASTELL, Margarida. Cocoa: Antioxidant and immunomodulator. **British Journal of Nutrition**, v. 101, n. 7, p. 931–940, 2009. Disponível em: <10.1017/S0007114508169896>

ROJAS, Myriam; HOMMES, Arne; HEERES, Hero Jan; *et al.* Physicochemical Phenomena in the Roasting of Cocoa (*Theobroma cacao* L.). **Food Engineering Reviews**, v. 14, n. 3, p. 509–533, 2022.

ROYAL COLLECTION TRUST. **Philippe Sylvestre Dufour (1622-87)**. Traitez nouveaux et curieux du café, du thé et du chocolate / by Philippe Sylvestre Dufour. Disponível em: <<https://www.rct.uk/collection/1057162/traitez-nouveaux-et-curieux-du-cafeacute-du-theacute-et-du-chocolate-by-philippe>>. Acesso em: 24 Apr. 2023.

SANTOS LOPES, Alessandra. **Estudo químico e nutricional de amendoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) e cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) em função do processamento**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.47749/t/unicamp.2000.201679>>. Acesso em: 21 Aug. 2023.

SCHEIBEL, Viviane; ROBERTO APPOLONI, Carlos. Radioactive trace measurements of some exported foods from the South of Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 7, p. 650–653, 2007.

SHAHBANDEH, M. **World cocoa production by country 2022/2023**. Statista. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263855/cocoa-bean-production-worldwide-by-region/>>. Acesso em: 24 Apr. 2023.

Statista. **Cocoa industry - statistics & facts**. Statista. Disponível em: <<https://www.statista.com/topics/3211/cocoa-industry/#topicOverview>>. Acesso em: 21 Aug. 2023.

Traitor. 60-Co Gamma Spectrum Energy. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:60Co_gamma_spectrum_energy.png>.

UC BERKELEY. **Nuclear Forensic Search Project**. Nuclear Forensic Search Project. Disponível em: <<https://metadata.berkeley.edu/nuclear-forensics/Decay%20Chains.html>>. Acesso em: 8 May 2023.

UNSCEAR – UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS ATOMIC RADIATION. **UNSCEAR 2000 Report: Sources and Effects of Ionizing Radiation**. New York: United Nations Publications, 2000. Disponível em: <https://www.unscear.org/unscear/en/publications/2000_1.html>.

UNSCEAR, SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. **UNSCEAR 2008 Report: Sources and Effects of Ionizing Radiation**. [s.l.]: United Nations

Publications, 2008. Disponível em: https://www.unscear.org/unscear/uploads/documents/unscear-reports/UNSCEAR_2008_Report_Vol.I-CORR.pdf.

VRIESMANN, Lúcia Cristina; DE MELLO CASTANHO AMBONI, Renata Dias; DE OLIVEIRA PETKOWICZ, Carmen Lúcia. Cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.): Composition and hot-water-soluble pectins. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 1173–1181, 2011.

WILLIAMS, Stefanie; TAMBURIC, Slobodanka; LALLY, Carmel. Eating chocolate can significantly protect the skin from UV light. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 8, n. 3, p. 169–173, 2009.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. **Naturally Occurring Radioactive Materials NORM**. World Nuclear Association. Disponível em: <https://world-nuclear.org/information-library/safety-and-security/radiation-and-health/naturally-occurring-radioactive-materials-norm.aspx>. Acesso em: 22 Apr. 2023.

YANG, Jiancheng; KOLLER, Gregory J.; FARES, Chaker; *et al.* ^{60}Co Gamma Ray Damage in Homoepitaxial $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Schottky Rectifiers. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 8, n. 7, p. Q3041–Q3045, 2019.

APÊNDICE A

Cacau - fruto de uma árvore que tem uma conexão profunda com a história e a mitologia de muitas culturas. Seu nome científico, *Theobroma cacao L.* - vem do grego antigo - e se traduz como "Alimento dos Deuses", e essa denominação não é por acaso. Desde os tempos antigos, o cacau era visto como um presente divino, capaz de trazer energia e inspiração aos seres humanos.

Para as civilizações pré-colombianas, como os Maias e os Astecas, o cacau era uma fonte de poder e mistério. Acreditava-se que a planta tinha propriedades curativas e mágicas, e era usada em cerimônias religiosas e rituais de iniciação. A lenda maia conta que o cacau foi dado aos seres humanos pelos deuses como um presente sagrado, para que pudessem viver em harmonia com a natureza e com os espíritos.

Hoje em dia, ainda é possível sentir essa conexão mística com o cacau, tanto na sociedade brasileira, como no mundo. A busca pela origem do cacau nos leva às Américas. A época e o local específicos em que os cacauzeiros foram domesticados é um tópico debatido, mas evidências recentes apontam para o norte da América do Sul - região superior da bacia Amazônica - já em 3300 aC. A cultura Mayo Chinchipe do Equador parece ter sido uma das, senão a primeira, sociedade a domesticar as árvores e estabelecer a relação humana com o cacau.

Com o tempo, o cultivo do cacau se espalhou para o norte, chegando finalmente à Mesoamérica. As civilizações da Mesoamérica desempenharam um papel importante no desenvolvimento do cultivo e consumo de amêndoas de cacau. As amêndoas de cacau seriam consumidos pelos olmecas, uma civilização antiga e misteriosa que começou a florescer por volta de 1500 aC no atual México. As amêndoas de cacau que eles cultivavam e colhiam provavelmente eram normalmente moídas e usados em bebidas. De fato, consumir chocolate em forma de bebida era a norma ao longo da história pré-colombiana.

Muitos séculos depois, as civilizações maia e asteca herdariam o amor olmeca pelo cacau e pelas bebidas feitas a partir dele. Desde o início, o cacau parece ter sido muito valorizado por essas sociedades. A palavra "chocolate" vem da palavra *nahuatl* "*xocolātl*", que era uma combinação das palavras "xococ", que significa "amargo" e "ātl", que significa "água". Os astecas e outras civilizações mesoamericanas faziam uma bebida amarga com amêndoas de cacau, que chamavam de "xocolātl". A Figura 31 exibe representações artísticas ilustrando o processo de preparação e consumo do cacau. Essas fotografias são intituladas *A Maya Love of Chocolate* pela revista National Geographic.

Figura 27 - *A Maya Love of Chocolate*: pinturas da antiga cidade maia de Calakmul retratam a preparação e consumo do cacau.

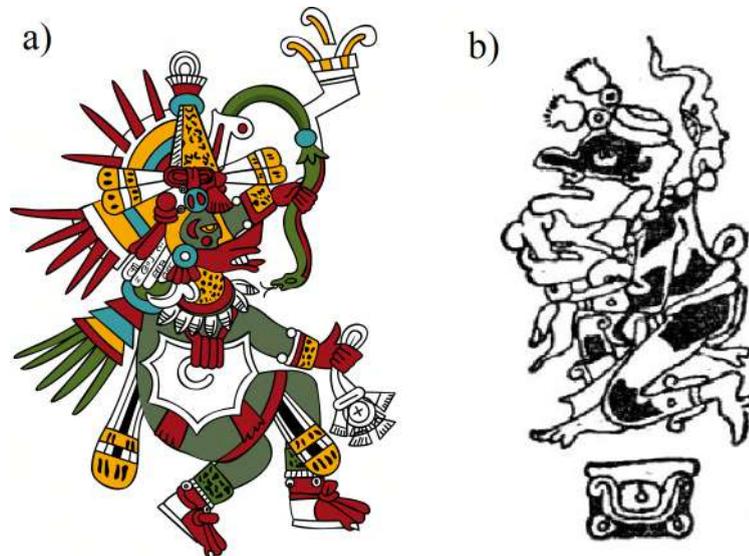


Fonte: GARRET, National Geographic Image Collection (2018)

Os maias gostavam tanto de chocolate que não apenas colheram amêndoas de cacau nas florestas, mas também aprenderam a cultivar essas árvores em seus jardins. O chocolate maia era espesso e espumoso e frequentemente misturado com água quente e pimenta malagueta. Os maias, que consideravam o cacau um presente dos deuses, consumido especialmente durante grandes eventos como festas, casamentos e cerimônias religiosas, incluindo sacrifícios humanos. Muitas vezes era oferecido como homenagem a grandes figuras, tanto vivas quanto como oferendas fúnebres.

Acreditava-se que um deus serpente emplumada, chamado Quetzalcoatl, tenha presenteado os humanos com o fruto divino. Na mitologia asteca, dizia-se que o presente do cacau era um símbolo da generosidade de Quetzalcoatl e seu desejo de trazer felicidade ao seu povo. O consumo do cacau era visto como uma forma de se conectar com a divindade e receber suas bênçãos. Eram promovidos também um festival anual em honra ao deus do cacau, Ek Chuah. Sendo o deus responsável pelo cacau, acreditava-se que Ek Chuah supervisionava não apenas o cultivo, mas também a colheita e o comércio dos preciosas amêndoas. Além disso, Ek Chuah possuía uma associação com a guerra e o sacrifício, sendo venerado pelo suposto poder de proteger mercadores e viajantes de perigos em suas jornadas. A Figura 32 exhibe a representação artística de Quetzalcóatl e Ek Chuaj.

Figura 28 - a) Ilustração de Quetzalcoatl como descrito no manuscrito Codex Telleriano-Remensis². **b)** Ilustração de Ek Chuaj no livro *An Introduction to the Study of the Maya Hieroglyphs* de Sylvanus Griswold Morley, 1915.



Como os astecas não poderiam cultivá-lo nas terras altas e secas do centro do México, uma vez que não havia o clima adequado para o cultivo do cacaueteiro, eles trocaram o amêndoa com os maias. Os astecas os usavam como moeda para comprar comida e outros bens - um único amêndoa podia render um abacate, enquanto quatro amêndoas podiam ser trocadas por uma abóbora e dez amêndoas por um coelho saudável. Há rumores de que o poderoso governante asteca Montezuma II bebia 50 xícaras de chocolate por dia para obter energia e como afrodisíaco. Ele mantinha um depósito cheio de amêndoas adquiridos por meio de conquistas comerciais, fiscais e militares.

Por causa desse valor e onipresença, quando os europeus chegaram às Américas, não demoraram muito para descobrir os magníficas amêndoas que os indígenas americanos haviam descoberto há muito tempo. Cristóvão Colombo e sua tripulação parecem tê-los encontrado pela primeira vez em sua quarta viagem em 1502 nas Ilhas da Baía, na costa da América Central. Seu filho, Ferdinand Columbus, escreveu mais tarde sobre o encontro, dizendo:

² O *Codex Telleriano-Remensis* é um manuscrito de imenso significado histórico e qualidade artística. Foi criado no atual México durante o século XVI e é um dos melhores exemplos sobreviventes da pintura manuscrita asteca como um testemunho das interações culturais entre o Novo Mundo e o Velho Mundo (KEBER, 1995). Uma de suas características mais notáveis é que contém os primeiros registros escritos conhecidos de terremotos nas Américas, oferecendo uma janela única para as ocorrências históricas e naturais da época. O *Codex Telleriano-Remensis* está agora alojado na *Bibliothèque nationale de France* em Paris, onde continua a ser uma importante fonte de informação para estudiosos e historiadores. Uma versão digital do manuscrito original pode ser encontrada gratuitamente e em livre acesso disponível em: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/btv1b8458267s/fl.item>. Em 1995, uma reprodução do *Codex Telleriano-Remensis* feita a partir de filmes foi publicada pela Universidade do Texas, com comentários de Eloise Quiñones Keber.

"Eles parecem ter essas amêndoas por um grande preço, pois quando foram trazidas a bordo do navio junto com seus bens. Observei que quando qualquer uma dessas amêndoas caía, eles todos pararam para pegá-lo, como se um olho tivesse caído de suas cabeças." - Ferdinand Columbus, 1502

As amêndoas, é claro, são a coisa mais próxima que ele conhece para compará-las. No entanto, não parece que muito realmente veio desse encontro. De fato, o chocolate não parece ter sido bem recebido pelos europeus a princípio. Embora seja provável que Colombo tenha trazido as amêndoas de cacau que apreendeu de volta para a Europa, seu valor potencial foi inicialmente ignorado pelo rei espanhol e sua corte.

No entanto, cresceria lentamente nos espanhóis à medida que colonizassem as áreas de consumo de chocolate. Provavelmente, a primeira vez que os europeus realmente beberam chocolate foi em 1519, quando os espanhóis, sob o comando do conquistador Hernan Cortez, chegaram a Tenochtitlan. Quando exatamente ele decolou na Espanha é um mistério. Existem vários mitos e possíveis pontos de introdução, mas, independentemente disso, sabe-se que foi introduzido o mais tardar em 1544, quando Bartolome De Las Casas e um grupo de frades dominicanos e maias guatemaltecos o incluíram em seus presentes para o futuro rei Filipe. II.

O chocolate se tornaria bastante popular em toda a Espanha e seu império, embora, assim como na sociedade asteca, apenas as classes altas pudessem consumi-lo regularmente. Também como os astecas, a planta não crescia na própria Espanha e, portanto, o chocolate tinha que ser importado das Américas. Os espanhóis imitavam as práticas culinárias originais da Mesoamérica, mas rapidamente começaram a adicionar coisas novas à bebida, como o açúcar, que provavelmente foi a chave para sua popularização.

Da Espanha, seria introduzido no resto da Europa. Os europeus também começaram a adicionar ingredientes como leite e, às vezes, canela. O chocolate costumava ser consumido como bebida até o século 19, embora às vezes fosse misturado a alimentos sólidos como bolos e biscoitos. Acreditava-se também que tinha propriedades medicinais, que ajudavam especialmente a fornecer energia e melhorar a digestão. O livro *Traitez nouveaux et curieux du café, du thé et du chocolate*³, de Philippe Sylvestre Dufour, é considerado uma das grandes obras literárias de seu tempo com foco nas relativamente novas introduções de café, chá e chocolate na Europa. De acordo com a *Royal Collection Trust*, este livro investiga tratados detalhados sobre essas três bebidas e seu impacto na cultura europeia. Pela mesma fonte, o livro oferece uma exploração aprofundada de sua história inicial, incluindo suas origens e os vários métodos de preparação do chocolate. A Figura 33 ilustra o

³ Um versão digital do livro *Traitez nouveaux & curieux du café, du thé et du chocolate* pode ser encontrada gratuitamente e em livre acesso na Biblioteca Geral Digital da Universidade de Coimbra, disponível em: <https://almamater.uc.pt/bib-geral/item/46793>

registro histórico do livro. Também é relatado que Dufour, que se identificava como farmacêutico, acreditava nos benefícios do chocolate para a saúde e promovia seu consumo como forma de terapia medicinal. No entanto, o trabalho de Dufour não foi a primeira vez que o chocolate ou seu nome científico, *Theobroma cacao*, apareceu na forma impressa ou em livro. Um manuscrito botânico e herbal seminal, *Libellus de Medicinalibus Indorum Herbis* (ou *Códice Badiano*), pode ser rastreado até meados do século XVI, de autoria de dois índios astecas, foi um trabalho inovador no estudo de plantas e ervas, incluindo a aparição do cacauero.

Figura 29 - Ilustração do livro *Traités nouveaux & curieux du café du thé et du chocolat*², de Philippe Sylvestre Dufour, 1685. A figura mostra três homens que representam o Oriente Médio, a Ásia e os novos mundos e são retratados bebendo café, chá e chocolate, que se tornaram moda na Europa.



Fonte: DUFOUR, 1685

No século 17, o chocolate havia alcançado a maior parte da Europa. Como tal, consumir chocolate permaneceu um hábito principalmente das classes altas. Luís XIV bebia chocolate quente em Versalhes, enquanto seus inimigos Guilherme III e Maria II da Inglaterra tinham uma cozinha de chocolate dedicada à bebida construída no Palácio de Hampton Court. No entanto, ao longo do século 17 e no século 18, os preços caíram e o chocolate se tornaria um pouco mais disponível para o público em geral. Isso aconteceu quando os europeus, portugueses, britânicos, franceses e holandeses em

particular, buscaram a expansão de seus impérios coloniais. Eles se juntariam à Espanha no cultivo de cacau em seus territórios nas Américas e nas Índias Orientais. Essas plantações de cacau eram frequentemente trabalhadas por escravos trazidos da África. Isso aumentou a disponibilidade, embora ainda não fosse tão barato quanto é hoje. Não apenas o chocolate seria vendido em cafés europeus em todo o mundo ocidental, mas as próprias casas de chocolate também abririam em cidades como Londres, Boston e Amsterdã. As casas de chocolate eram muito parecidas com as já florescentes casas de café, mas concebidas como lugares de classe alta, em particular, poderiam se reunir para uma refeição de jogos, intrigas políticas e distração, enquanto consumiam uma bebida estimulante, tanto que uma casa de chocolate (a *White's*) foi um dos cenários da série de pinturas "Rake's Progress" de Hogarth, conforme observado na Figura 34. No entanto, o chocolate era mais caro e tinha menos cafeína do que o café e o chá, o que provavelmente é o principal motivo pelo qual os dois últimos o ultrapassaram em popularidade. Nem todos concordaram com essa tendência, no entanto. Thomas Jefferson escreveu a John Adams em 1785, dizendo:

"Ao torná-lo bom em qualidade e barato em preço, a superioridade do chocolate, tanto para a saúde quanto para a nutrição, logo lhe dará a mesma preferência sobre o chá e o café na América, o que tem dentro e fora da Espanha." - Thomas Jefferson, 1785

Figura 30 - *The Gaming House*. A obra mostra a Casa de chocolate *White's*, localizada em Londres, que serviu como um dos cenários da série de pinturas *Rake's Progress* de William Hogarth. As pinturas originais estão na coleção do Sir John Soane's Museum em Londres.



Não se sabe exatamente quando o chocolate foi introduzido na China, mas há um registro de um enviado papal dando um pouco do fruto de presente ao imperador Kong ji no início do século 18. No entanto, é relatado que o imperador não gostou. Os detalhes da introdução do chocolate na China são obscuros, mas parece que a bebida cara de fora não conseguiu competir com o chá, que já estava bem estabelecido lá.

A Revolução Industrial é responsável pela popularização do chocolate, assim como muitos outros produtos agrícolas que fazem parte da vida moderna. Os avanços na tecnologia durante essa época não apenas permitiram que o chocolate se tornasse mais facilmente produzido e transportado, mas também permitiu que o chocolate assumisse muitas formas novas. Na Europa do século 19, o chocolate mais natural consumido ao longo da história é mais amargo do que o normalmente consumido hoje.

Coenraad Johannes van Houten, um químico holandês, deu uma contribuição significativa ao campo da fabricação de chocolate em 1815. Ele descobriu um método de tratar o cacau com sais alcalinos, que melhorava sua solubilidade em água e permitia uma melhor mistura. Este processo, conhecido como alcalinização ou Dutching, envolve a adição de uma substância alcalina, como o carbonato de potássio, ao pó de cacau. O objetivo da alcalinização do cacau é reduzir a acidez e o amargor do chocolate, tornando-o mais macio e saboroso. Os sais alcalinos neutralizam os ácidos naturais presentes no cacau, e também modificam a estrutura química dos sólidos do cacau, criando uma textura mais suave e um sabor de chocolate mais intenso. Ele também é creditado com a introdução de um método para prensar a gordura (manteiga de cacau) de amêndoas de cacau torradas, um processo pelo qual cerca de metade da gordura é removida das pontas de cacau, embora isso tenha sido na verdade, uma invenção de seu pai, Casparus van Houten.

Menos de duas décadas depois, em 1847, a empresa J.S. Fry and Sons, na Inglaterra, descobriu que o cacau em pó poderia ser misturado com açúcar e, em seguida, adicionado à manteiga de cacau para criar chocolate sólido moldável. Muitas vezes, eles são creditados por dar à luz o resultado inevitável dessa combinação: a primeira barra de chocolate. Embora houvesse outras formas de chocolate sólido anteriores a isso.

Em 1875, essas inovações foram seguidas pela invenção do chocolate ao leite na Suíça por Daniel Peter com a ajuda de Ahri Nestle, o fundador da moderna empresa Nestle. Ao adicionar leite em pó ao cacau, pode-se obter diferentes tipos de chocolate. O chocolate amargo, por exemplo, é aquele que recebe uma baixa adição de leite em sua composição, sendo denominado assim na indústria chocolateira moderna. Além disso, é importante destacar que o chocolate branco é produzido a partir da combinação de manteiga de cacau, açúcar e sólidos de leite, não contendo sólidos de cacau em sua formulação. Existe um debate em curso na sociedade a respeito da classificação do chocolate branco como membro da família do chocolate. Alguns argumentam que sua ausência de sólidos de cacau o exclui da categoria de chocolate, enquanto outros o consideram como uma variação legítima do produto.

Em 1879, o fabricante de chocolate suíço Rudolf Lindt, inventou a máquina de conchagem, que melhorou a textura e o sabor do chocolate. Antes da invenção da máquina de conchagem, o chocolate era uma substância áspera e muitas vezes granulada e o sabor era frequentemente inconsistente. A máquina de conchagem mudou tudo isso: a máquina funciona moendo e aquecendo continuamente a mistura de chocolate em um tambor grande por várias horas, às vezes até vários dias. Esse processo não apenas suaviza a textura do chocolate, mas também ajuda a distribuir uniformemente o cacau e outros ingredientes, resultando em um sabor consistente. O processo de conchagem também ajuda a desenvolver o sabor do chocolate quebrando os ácidos graxos e outros compostos de sabor na mistura, permitindo que eles se misturem e interajam uns com os outros. Isso

resulta em um perfil de sabor mais rico e complexo e é por isso que a conchagem é considerada uma etapa crucial no processo de fabricação do chocolate.

Em 1900, a Hershey's começou a produzir suas próprias barras de chocolate na Pensilvânia. A chef americana Ruth Graves Wakefield criou um biscoito Toll House em 1938, que foi o primeiro biscoito de chocolate conhecido.

O chocolate é conhecido por sua alta concentração de calorias e nutrientes, o que o torna uma escolha popular para ajudar a fornecer energia e sustento durante situações de emergência, como guerras. Durante a Segunda Guerra Mundial, o chocolate foi incluído nas rações militares para ajudar os soldados a manterem sua força e energia em condições de combate difíceis. Além disso, as empresas de chocolate em países como o Reino Unido e os Estados Unidos produziram barras de chocolate especialmente para soldados, objetivando atender às suas necessidades nutricionais únicas. Além de fornecer energia e sustento, o chocolate também ajudou a manter a moral dos soldados e dos civis. Na Bélgica e em outros países onde o chocolate é uma tradição intrínseca, ele era percebido como uma fonte de conforto e um elo de ligação com a casa. Embora a Bélgica, assim como suas colônias, tivesse se declarado neutra na Segunda Guerra Mundial, o país foi invadido por forças alemãs, ao longo do conflito. Com a escassez de alimentos e outros recursos, o chocolate tornou-se um artigo valioso que muitas vezes era difícil de obter, mas ainda assim, proporcionava uma fonte de alegria e esperança em tempos difíceis. Quase todo o país foi libertado pelos Aliados entre setembro e outubro de 1944.

Para mais detalhes sobre o panorama histórico do cacau, os livros *Chocolate in Mesoamerica: A Cultural History of Cacao* de McNeil (2009), *Chocolate: History, Culture, and Heritage* de Grivetti e Shapiro (2011) e *The True History of Chocolate* de Coe e Coe (2013) podem ser consultados.

Considerando o contexto específico do Brasil, as primeiras sementes de cacau foram plantadas na cidade de Ilhéus em 1752, de acordo com a Agência FAPESP (2017). As plantas se adaptaram muito bem ao clima e ao solo da região. Durante o século 19, as fazendas produtoras de cacau se espalharam pela área e, à medida que a demanda por chocolate aumentava na Europa e nos Estados Unidos, as exportações do produto também cresceram. Nas primeiras décadas do século 20, o cacau se tornou o principal produto de exportação da Bahia. Por muitos anos, a região se destacou na produção e na área destinada ao cultivo do cacau. Entretanto, conforme dados do IBGE (2020), a partir de 1990, iniciou-se um declínio tanto na produção, com uma queda de 62,1%, quanto na área cultivada, com uma redução de 24,7%. Ainda conforme informações da Agência FAPESP (2017), o declínio da cacauicultura baiana se deve ao fungo *Moniliophthora perniciosa*, causador da doença conhecida como vassoura-de-bruxa. Essa praga surgiu na região de Ilhéus-Itabuna em 1989 e se propagou rapidamente, afetando frutos, brotos e flores dos cacauzeiros. Nas últimas duas décadas,

inúmeros esforços têm sido empreendidos no combate à vassoura-de-bruxa, com destaque para a busca por novas variedades de cacau resistentes à doença. Isso se faz necessário, pois o fungo ainda persiste no sul da Bahia, prejudicando a produção local. A Figura 35 exibe uma fotografia retratando o cultivo de cacau em Ilhéus, Bahia.

Figura 31 - Fotografia do cultivo de cacau em Ilhéus, Bahia.



Fonte: BUNKS, 2010

Hoje, o chocolate continua tão popular como sempre: mais de 4 milhões de toneladas sendo produzidas em todo o mundo a cada ano, de acordo com Statista (2023). Os três maiores produtores são a Costa do Marfim, Gana e Indonésia, com cerca de 75% do chocolate mundial vindo da África Ocidental. Entretanto, no geral, as condições de trabalho em muitos países produtores de chocolate nem sempre são éticas, com escravidão e trabalho infantil ainda sendo usado em certos locais para produzi-lo.