

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**AVALIAÇÃO RADIOMÉTRICA EM ÁGUA SUBTERRÂNEA
CONSUMIDA PELA POPULAÇÃO EM MUNICÍPIOS DAS
MESORREGIÕES DA BORBOREMA, CENTRAL POTIGUAR E
SERTÃO PARAIBANO**

ALBERTO ANTÔNIO DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior
(Departamento de Energia Nuclear - UFPE)

Recife, PE

Maio, 2018

ALBERTO ANTÔNIO DA SILVA

**AVALIAÇÃO RADIOMÉTRICA EM ÁGUA SUBTERRÂNEA
CONSUMIDA PELA POPULAÇÃO EM MUNICÍPIOS DAS
MESORREGIÕES DA BORBOREMA, CENTRAL POTIGUAR E
SERTÃO PARAIBANO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior
(Departamento de Energia Nuclear - UFPE)

Recife, PE

Maio, 2018

Catalogação na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S586a Silva, Alberto Antônio da.
Avaliação radiométrica em água subterrânea consumida pela população em municípios das mesorregiões da Borborema, Central Potiguar e Sertão Paraibano. / Alberto Antônio da Silva. - Recife: O Autor, 2018.
114 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.
Inclui referências.

1. Águas subterrâneas. 2. Dose efetiva. 3. Monitoração radiométrica. 4. Isótopos do rádio. 5. Risco de câncer. I. Santos Júnior, José Araújo dos, orientador. II. Título.

CDD 621.48 (22. ed.)

UFPE
BDEN/2018-20

ALBERTO ANTÔNIO DA SILVA

**AVALIAÇÃO RADIOMÉTRICA EM ÁGUA SUBTERRÂNEA
CONSUMIDA PELA POPULAÇÃO EM MUNICÍPIOS DAS
MESORREGIÕES DA BORBOREMA, CENTRAL POTIGUAR
E SERTÃO PARAIBANO**

APROVADA EM: 04.05.2018

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior (CTG - DEN - UFPE)

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral (CTG - DEN - UFPE)

Prof. Dr. Alex Souza Moraes (DQ - UFRPE)

Dr^a. Zahily Herrero Fernández (BFP - FACEPE / DEN - UFPE)

Prof. Dr. Ricardo Oliveira da Silva (DQF - UFPE)

Visto e permitida à impressão

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

A Deus, que é o Princípio e Fim de todas as coisas;

Aos meus pais, irmã e sobrinhos;

À minha esposa, Maria Clara;

Às minhas filhas, Maria Júlia e Maria Luísa;

Aos meus avos João, Olindina e Ana Tereza (*in memoriam*)

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Sou grato a muitos que, direta ou indiretamente, participaram do processo que culminou com a elaboração desta Tese, que exigiu muito empenho e força de vontade, portanto minha gratidão será eterna a todos que contribuíram nesta jornada.

Agradeço a Deus por tudo, pela minha vida e fé no momento de encarar os obstáculos, pela oportunidade maravilhosa que me proporcionou de realizar este trabalho e principalmente pela sua primordial companhia em todos os momentos dessa “Importante Caminhada”.

Agradeço a minha família pelo carinho, colaboração incondicional e compreensão. Sempre me guiando pela estrada da vida, porém respeitando minhas escolhas. Nossa união é a grande força que temos. Especialmente aos meus pais, Roberto e Maria Tereza pela minha educação e apoio constante, em todos os momentos da minha vida.

A minha irmã Cintia, meus sobrinhos Rodrigo e Guilherme, e demais familiares, pelo carinho, colaboração incondicional e compreensão pela minha ausência devido aos estudos.

A minha esposa Maria Clara, pelas valiosas palavras de incentivo, pela credibilidade, carinho, companheirismo e compreensão, imprescindíveis para concretização desse trabalho. Sem sua cumplicidade este momento não aconteceria! Obrigado por trazer paz e felicidade aos meus dias.

As minhas filhas Maria Júlia e Maria Luísa por me ensinarem o que é realmente o amor incondicional, por me darem esse tipo de amor, e por me permitir retribuir esse sentimento a vocês de forma única. A alegria com que me acolhiam cada vez que chegava da UFPE renovava minhas energias.

Aos meus sogros Aldenor e Fátima que por muitas vezes assumiram minhas atribuições de pai perante minhas filhas, além do carinho e incentivo.

Ao Profº Dr. José Araújo dos Santos Júnior, meu orientador, Vice-Diretor do Centro de Tecnologia e Geociências - Escola de Engenharia de Pernambuco (CTG-EEP), pela acolhida quando cheguei ao PROTEN- DEN -UFPE, pela confiança depositada, pelos valiosos

ensinamentos científicos e pessoais, pelo apoio e grande ajuda nos momentos de dúvidas e dificuldades, liberdade e, especialmente, por sua amizade. Sinto-me privilegiado por ter tido a oportunidade de conhecer e trabalhar com uma pessoa íntegra, de competência e profissionalismo incontestável. Somos muito gratos por se preocupar com o bem estar do grupo e procurar sempre a melhor forma de nos ajudar.

Ao Profº Dr. Romilton dos Santos Amaral, Coordenador do Programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares, por ter-me oferecido a oportunidade de ingressar no Grupo de Radioecologia da Universidade Federal de Pernambuco, pela confiança e credibilidade, pela disponibilidade e atenção com que sempre me recebeu em sua sala para esclarecer minhas dúvidas, sobretudo, na área de Radioecologia.

Ao Dr. Elvis Joacir de França, Vice - Coordenador do Programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares, Coordenador da Seção de Análises Radiométricas (SECARA) do Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB), do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE) pela acolhida e utilização dos laboratórios e equipamentos.

Aos técnicos do Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental, Sr. Edimilson e Profº Me. Tiago, pela competência, carinho e dedicação com que tratam a todos que utilizam o laboratório.

Ao Me. Crescêncio, técnico da Seção de Análises Radiométricas do CRCN/NE, que com muita generosidade, paciência e dedicação contribuiu significativamente para evolução do projeto.

A todos os servidores do DEN-UFPE pela excelente condição oferecida na realização deste projeto, em particular, à secretaria do PROTEN e a Srª Maria Araújo (LIA).

Aos proprietários de poços e a Companhia de Águas e Esgotos da Paraíba (CAGEPA) que gentilmente permitiram as coletas das amostras.

A família do Profº Araújo, particularmente, Srª Socorro, Srº Zé de Eloi e Srª Nevinha que nos acolheram em São José do Sabugi como verdadeiros familiares em sua casa.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco pelos recursos disponibilizados através da bolsa de estudo IBPG-0080-3.09/14.

Ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela infraestrutura disponibilizada e a Pró-Reitoria para Assuntos de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESQ) - UFPE pelo auxílio financeiro.

Ao Programa de Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN), pela minha formação, por me apresentarem a pesquisa, pelos ensinamentos valiosos, incentivo e apoio.

Ao Instituto Federal de Pernambuco pelo deferimento de minha licença capacitação proporcionando uma plena dedicação a conclusão da Tese.

À equipe de Pós-doutores, em especial, Prof^o Dr. Jairo Dias e Dr^a Zahilly Herrero pelos ensinamentos, e apoio.

Aos Laboratórios LABRAN e LARCA do DEN-UFPE pela infraestrutura disponibilizada.

Aos membros das banca examinadoras dos seminários I e II, qualificação e defesa de tese que muito contribuíram com as discussões, correções e sugestões.

Aos meus colegas de grupo de pesquisa, pela amizade e companheirismo na busca de um mesmo ideal. Conseguimos constituir uma verdadeira família durante todos esses anos de convivência.

À todos os amigos que estiveram presentes em minha vida e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial Aderivaldo Silva e Clécio Gomes.

À todos que direta ou indiretamente colaboraram para o sucesso deste trabalho.

RESUMO

As mesorregiões da Borborema, Central Potiguar e Sertão Paraibano, localizadas nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, são conhecidas pelas enormes áreas sedimentares que apresentam minerais com concentrações anômalas de radionuclídeos das séries do urânio e tório, que contribuem significativamente para elevar os níveis de radiação de fundo nas águas subterrâneas. O objetivo desta pesquisa consistiu em uma ampla monitoração radiométrica e química em águas de poços utilizadas para consumo. Para a monitoração, foram realizadas medidas "*in situ*" de parâmetros físico-químicos e utilizados os métodos analíticos de contagem alfa e beta total em um detector proporcional de fluxo contínuo, a espectrometria gama com detector HPGe para caracterização do ^{226}Ra e ^{228}Ra , e ICP-MS para determinação das concentrações totais de urânio, tório, chumbo e bário. Também foi avaliado o risco decorrente da ingestão desses radionuclídeos, por meio da determinação da dose equivalente efetiva e estimativas para excesso de risco de osteosarcoma e carcinoma de crânio. Os valores obtidos foram comparados com os limites estabelecidos pela Portaria N° 2914/11 do Ministério da Saúde, que normatiza a qualidade da água para consumo humano e com a ICRP - 60. Considerando os parâmetros físico-químicos analisados, apenas a turbidez e os sólidos totais dissolvidos não atenderam, na totalidade das amostras, os limites impostos pela Portaria. Em relação à concentração dos metais, apenas o urânio natural e o chumbo total, com "outliers" de 360 $\mu\text{g/L}$ e 50 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, excederam os limites determinados pela Portaria. O valor de referência para radioatividade alfa total foi excedido em seis pontos amostrados, com valores compreendidos entre 0,59 e 1,19 Bq/L. Em relação a radioatividade beta total, os resultados variaram de 0,15 a 8,93 Bq/L, e em dezoito pontos amostrais apresentaram concentrações em atividade superiores ao valor de referência. As concentrações em atividade para o ^{226}Ra variaram de 0,09 a 3,77 Bq/L, enquanto para o ^{228}Ra , variaram de 0,02 a 1,27 Bq/L. Foram observados pontos que excedem em 4 e 13 vezes, os valores estabelecidos como limites para ^{226}Ra e ^{228}Ra , nessa ordem. A análise dos resultados da razão isotópica $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ indicaram que em 95% dos pontos investigados o ^{226}Ra predomina em relação ao ^{228}Ra . Para o cálculo de dose equivalente efetiva foram levados em consideração os parâmetros de incorporação por ingestão para indivíduos do público, cujas doses foram estimadas para se avaliar a contribuição relativa desses radionuclídeos decorrente da ingestão dessas águas. Foram encontrados valores de até 13 mSv/y, sendo as doses mais elevadas observadas na faixa etária entre 1 e 17 anos. O risco de indução de câncer devido à ingestão destes radionuclídeos também foi avaliado. Considerando o consumo sistemático das águas estudadas pode ser esperado um excesso de 148 casos, em comparação com a taxa de incidência natural de sarcoma ósseo. Em relação ao carcinoma de crânio as estimativas foram inferiores ao valor médio estimado pelo Instituto Nacional de Câncer (INCA). As ordens de grandeza encontradas oferecem riscos radiológicos à saúde da população, porém, as estimativas encontradas demonstram que novos estudos deverão ser realizados, objetivando uma melhor caracterização em relação aos pontos monitorados.

Palavras-chave: Águas subterrâneas. Dose efetiva. Monitoração radiométrica. Isótopos do Rádio. Risco de câncer.

ABSTRACT

The mesorregions of Borborema, Central Potiguar and Sertão Paraibano, located in the states of Paraíba and Rio Grande do Norte, are known for the enormous sedimentary areas that present minerals with anomalous concentrations of radionuclides of the uranium and thorium series, that contribute significantly to raise the levels of background in the groundwater. The objective of this research consisted in an extensive radiometric and chemical monitoring in well water used for consumption. For the monitoring, "in-situ" measurements of physical-chemical parameters were used and the analytical methods of alpha and total beta counting were used in a continuous flow proportional detector, gamma spectrometry with HPGe detector for characterization of ^{226}Ra and ^{228}Ra , and ICP -MS for determination of uranium, thorium, lead and barium concentrations. The risk of ingestion of these radionuclides was also assessed by determining the effective equivalent dose and estimates for excess risk of osteosarcoma and cranial carcinoma. The values obtained were compared with the limits established by Ordinance N° 2914/11 of the Ministry of Health, which regulates the quality of water for human consumption and with ICRP-60. Considering the physicochemical parameters analyzed, only turbidity and solids total dissolved samples did not meet the limits imposed by the Ordinance. In relation to the concentration of metals, only uranium and lead, with a mean value of 15.42 $\mu\text{g/L}$ and 43.84 $\mu\text{g/L}$, respectively, exceeded the limits determined by the Ordinance. The reference value for total alpha radioactivity was exceeded at six sampled points, ranging from 0.59 to 1.19 Bq/L. In relation to total beta radioactivity, the results ranged from 0.15 to 8.93 Bq/L, and at eighteen sample points showed concentrations in activity above the reference value. The concentrations in activity for ^{226}Ra ranged from 0.09 to 3.77 Bq/L, whereas for ^{228}Ra , ranged from 0.02 to 1.27 Bq/L. Points exceeding 4 and 13 times were observed, the values established as limits for ^{226}Ra and ^{228}Ra , in that order. Analysis of the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ isotope ratio results indicated that in 95% of the investigated sites ^{226}Ra predominates over ^{228}Ra . In order to calculate the effective equivalent dose, the incorporation parameters by ingestion were taken into consideration for individuals of the public, whose doses were estimated to evaluate the relative contribution of these radionuclides due to the ingestion of these waters. Values up to 13 mSv/a were found, with the highest doses observed in the age group between 1 and 17 years. The risk of cancer induction due to ingestion of these radionuclides was also evaluated. Considering the systematic consumption of the studied waters an excess of 148 cases can be expected, compared to the natural incidence rate of bone sarcoma. Regarding cranial carcinoma, the estimates were lower than the mean value estimated by INCA. The orders of magnitude found offer radiological risks to the health of the population, however, the estimates found that new studies should be carried out, aiming at a better characterization in relation to the monitored points.

Key words: Effective dose. Groundwater. Radiometric monitoring. Radium isotopes; Risk of cancer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição Das Doses Efetivas Ambientais.	23
Figura 2 - Esquema Simplificado Do HPGe.	45
Figura 3 - Espectro de Raios Gama de um HPGe para ^{226}Ra	47
Figura 4 - Ilustração de Detector a Gás.	49
Figura 5 - Variação da Diferença de Potencial entre os Eletrodos.	50
Figura 6 - Diagrama das Principais Etapas do ICP-MS	52
Figura 7 - Ilustração da Tocha de Plasma Acoplado Indutivamente.	53
Figura 8 - Ilustração de um Analisador de Massas.	54
Figura 9 - Analisador de Massas Quadripolar	55
Figura 10 - Área de Estudo.	56
Figura 11 - Evolução Mensal e Sazonal das Chuvas.	58
Figura 12 - Correção da Auto Absorção Alfa.	60
Figura 13 - Correção da Auto Absorção Beta.	61
Figura 14 - Curvas de Eficiência em Energia.	64
Figura 15 - Curvas de Calibração para o ICP-MS	70
Figura 16 - Parâmetros Físico-Químicos da Água.	72
Figura 17- Concentração dos Metais nas Amostras Analisadas.	76
Figura 18 - Distribuição de Frequência para Medidas Alfa e Beta Totais.	82
Figura 19 - Atividades Alfa e Beta Total em Amostras de Água da Área de Estudo	84
Figura 20 - Distribuição de Frequência em Atividades para Ra-226 e Ra-228.	85
Figura 21. Atividades do Ra-226 e Ra-228 em Amostras de Água da Área de Estudo.	86
Figura 22 - Dose Efetiva para Ingestão de Água em seis Faixas Etárias Diferentes.	89
Figura 23 - Ajuste para Dose Efetiva considerando Ingestão de dois litros de Água	91
Figura 24 - Dose Efetiva Total Ponderada	92
Figura 25 - Doses Efetivas para ^{226}Ra e ^{228}Ra	92
Figura 26 - Incidência Excessiva Anual para Sarcoma de Osso ou Osteosarcoma.	94
Figura 27 - Incidência Excessiva Anual para Carcinoma.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de Potabilidade.....	20
Tabela 2 - Taxas de Doses Efetivas Naturais considerando Ambientes Externo e Interno.....	24
Tabela 3 - Séries Radioativas Naturais do ^{238}U e ^{232}Th	25
Tabela 4 - Concentrações de Urânio em Amostra de Água.	28
Tabela 5 - Níveis de Orientação para os Radionuclídeos Naturais em Água Potável.....	30
Tabela 6 - Isótopos do Elemento Químico Rádio.....	31
Tabela 7 - Estudos Epidemiológicos de Radionuclídeos Naturais na Água Potável.....	36
Tabela 8 - Principais Efeitos Ocasionados à Saúde Humana pela Ingestão.....	39
Tabela 9 - Comparação entre Limites de Detecção.....	53
Tabela 10 - Descrição Populacional dos Municípios Contemplados na Pesquisa.	57
Tabela 11 - Fotopicos de Interesse para ^{226}Ra e ^{228}Ra	64
Tabela 12 - Coeficientes de Dose por Ingestão de Água para Membros do Público (Sv/Bq) em Função da Faixa Etária.	67
Tabela 13 - Instrumentação e Parâmetros Otimizados para o Método Proposto.....	71
Tabela 14 - Estatística Descritiva da Concentração dos Metais.....	75
Tabela 15 - Coeficientes de Correlação entre Concentração dos Metais, pH e STD.....	78
Tabela 16 - Dados Referentes a Análise Radiométrica.	80
Tabela 17 - Dados da Estatística Descritiva em Relação às Atividades Específicas.	81
Tabela 18 - Comparação entre Atividades Alfa e Beta Total.....	83
Tabela 19 - Comparação entre Atividades para Isótopos do Rádio.	87
Tabela 20 - Análise Estatística Multivariada para Parâmetros Radiométricos e Físico-Químicos.....	88

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Equação do Equilíbrio Secular.	27
Equação 2 - Dose Efetiva Comprometida.	35
Equação 3 - Resolução em Energia.	47
Equação 4 - Eficiência de Detecção	48
Equação 5 - Cálculo da Área Total Líquida do Fotopico	48
Equação 6 - Algoritmo para Correção da Auto Absorção Alfa.....	61
Equação 7 - Algoritmo para Correção da Auto Absorção Beta	61
Equação 8 - Concentração em Atividade Alfa/Beta Total.	61
Equação 9 - Incertezas das Medidas.....	61
Equação 10 - Limite de Detecção para Detector Proporcional.	62
Equação 11 - Eficiência Ajustada em Energia.	65
Equação 12 - Algoritmo para o Cálculo de Eficiência Ajustada do ^{226}Ra	65
Equação 13 - Algoritmo para o Cálculo de Eficiência Ajustada do ^{228}Ra	65
Equação 14 - Atividade Específica dos Radionuclídeos Estudados.....	65
Equação 15 - Erro Associado às Atividades Específicas.	66
Equação 16 - Limite de Detecção para o HPGe.	66
Equação 17 - Atividades Mínimas Detectáveis.....	66
Equação 18 - Cálculo da Dose Efetiva Interna Anual Total.....	67
Equação 19 - Risco Acumulativo para Sarcoma Ósseo	68
Equação 20 - Risco Acumulativo para Carcinoma de Crânio	68
Equação 21 - Limite de Detecção (LD) para o ICP-MS.....	71
Equação 22 - Limite de Quantificação (LQ) para o ICP-MS.....	71
Equação 23 - Doses Totais por Ingestão Ponderada.....	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 JUSTIFICATIVA	19
4 REVISÃO DE LITERATURA.....	20
4.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO.....	20
4.2 RADIOATIVIDADE AMBIENTAL	22
4.3 EQUILÍBRIO RADIOATIVO	27
4.4 EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO IONIZANTE ATRAVÉS DA INGESTÃO DE ÁGUA ...	28
4.5 RÁDIO	30
4.6 DOSE EFETIVA COMPROMETIDA DEVIDO A INCORPORAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS.....	34
4.7 ESTUDOS EPIDEMIOLÓGICOS DE CÂNCER ASSOCIADOS À INGESTÃO DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS.....	35
4.8 METAIS E SEUS EFEITOS NO AMBIENTE.....	38
4.8.1 Metais investigados	39
4.8.1.1 Chumbo (Pb)	39
4.8.1.2 Urânio (U)	40
4.8.1.3 Bário (Ba)	40
4.8.1.4 Tório (Th)	41
4.9 QUALIDADE DA ÁGUA SOB ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS.....	41
4.9.1 Parâmetros físico-químicos analisados	41
4.9.1.1 Temperatura.....	41
4.9.1.2 Turbidez.....	42
4.9.1.3 Condutividade.....	42
4.9.1.4 Potencial hidrogeniônico	42
4.9.1.5 Oxigênio dissolvido.....	43
4.9.1.6 Sólidos totais dissolvidos	43
4.10 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	44
4.10.1 Espectrometria gama	44
4.10.1.1 Espectrometria gama de alta resolução	45
4.11 DETECTORES A GÁS.....	48

4.12 MÉTODO INSTRUMENTAL PARA ANÁLISE DE METAIS	51
4.12. 1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).	51
5 MATERIAIS E MÉTODOS	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	56
5.2 COLETA E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS	57
5.3 METODOLOGIA ANALÍTICA	59
5.3.1 Determinação das concentrações alfa e beta total	59
5.3.2 Análise dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra	62
5.3.3 Determinação das doses efetivas	67
5.3.4 Risco acumulativo para carcinoma e carcinoma ósseo devido à incorporação de ^{226}Ra e ^{228}Ra	68
5.3.5 Determinação da concentração de metais	69
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
6.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	72
6.2 ANÁLISES DOS METAIS DISSOLVIDOS	75
6.3 ANÁLISES RADIOMÉTRICAS	79
6.3.1 Análise da dose efetiva anual por ingestão de água	89
6.3.2 Análise das estimativas para o risco de câncer através da ingestão de água	93
7 CONCLUSÃO	97
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

A água vem se tornando um problema ambiental em função da crise dos recursos hídricos que afeta a disponibilidade de água potável. O problema da contaminação das águas aparece no contexto de uma crise ambiental de proporção global. Desse modo, dada a sua importância na vida terrestre como recurso imprescindível e indispensável para a sobrevivência humana, deve ser preservada.

Os padrões de qualidade dos recursos hídricos se referem a parâmetros capazes de refletir, direta ou indiretamente, a presença efetiva ou potencial de alguns elementos que podem comprometer essa qualidade. A avaliação dessas características estabelece índices de qualidade e coeficientes de toxicidade, parâmetros que têm sido fundamentais para definir o uso dos recursos hídricos. Muitos desses indicadores de qualidade têm como condicionantes os processos de poluição ou contaminação, advindos de atividades antrópicas (ALVES *et al.*, 2008).

A presença de espécies químicas potencialmente nocivas na água produzem efeitos adversos sobre os seres vivos e o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública. Nesse sentido diversos pesquisadores têm voltado seu interesse na qualificação e quantificação dessas espécies em sistemas hidrológicos, reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas (ALMEIDA *et al.*, 2012).

Atualmente as linhas de pesquisas desenvolvidas na área de proteção radiológica vêm sendo conduzidas com o objetivo de estudar os efeitos biológicos das radiações ionizantes nos indivíduos. Esta tendência contribui significativamente para o aumento do interesse em estudos ligados a Radioecologia que visem mensurar a exposição da população em decorrência das fontes naturais de radiação (BEYERMANN *et al.*, 2010). No contexto de potencial risco a saúde humana proveniente da ingestão de radionuclídeos naturais, devem ser destacados os isótopos do rádio, sobretudo o ^{226}Ra (1602 anos) e o ^{228}Ra (5,75 anos), tendo em vista que são os isótopos do rádio de maior ocorrência natural (KAWAKAMI; KUSAKABE, 2008).

Nos sistemas hídricos, anomalias de rádio pode provir da interação das águas com materiais portadores desse elemento como as rochas, solos e corpos mineralizados contendo o radionuclídeo. A mineração e processamento de materiais convencionais de importância comercial podem causar enriquecimento desses radionuclídeos nos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, devido à presença de ^{238}U , ^{232}Th e seus descendentes (PHILLIPS;

WATSON, 2015). Nesse contexto, a espectrometria gama é uma técnica de análise de radionuclídeos e pode ser utilizada para obter as concentrações em atividade em diferentes materiais, entre eles a água. Essa técnica permite a determinação dos radionuclídeos emissores de radiação gama numa ampla faixa de emissão (CHINNAESAKKI *et al.*, 2012).

Outra variável contemplada em estudos radioecológicos é a estimativa da concentração de metais em sistemas hídricos, sobretudo, os que representam riscos relevantes à saúde da população, assim como, os que podem apresentar correlação com os radionuclídeos de origem natural. Como por exemplo, o chumbo total, pois 98,6% de todo chumbo do planeta é proveniente das três séries radioativas naturais (AMARAL *et al.*, 2004). Dessa forma, a determinação de baixas concentrações de metais requer a utilização de técnicas suficientemente sensíveis e versáteis (RAVICHANDRAN *et al.*, 2011). A fim de satisfazer essas necessidades, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) pode ser utilizada, por possuir alta sensibilidade, fazer medições precisas e exatas, proporcionando baixos limites de detecção (KRACHLER *et al.*, 2012).

2 OBJETIVOS

Ante ao exposto, este estudo teve como objetivo, realizar a verificação de parâmetros de qualidade da água, em atendimento a resolução Nº 2.914/11 do Ministério da Saúde, determinando parâmetros físico-químicos e as concentrações de urânio, tório, bário e chumbo em água. Além de, em consonância com o estabelecido pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica e o Ministério da Saúde, submeter às amostras a uma análise radiométrica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar os parâmetros físico-químicos (temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade, pH e sólidos totais dissolvidos) e verificar seu atendimento a Portaria Nº 2.914/11.
- b) Determinar os parâmetros físico-químicos com a finalidade de estudar possíveis correlações com as concentrações dos radionuclídeos e metais.
- c) Determinar as concentrações de urânio, tório, bário e chumbo solubilizados em água e comparar com os valores máximos permitidos pela Portaria Nº 2.914/11.
- d) Realizar análise radiométrica para determinação das atividades alfa/beta total; atividades específicas para ^{226}Ra e ^{228}Ra ; doses efetivas; e a estimativa do excesso de risco de câncer ao longo da vida.
- e) Estabelecer um banco de dados radiométrico que sirva de subsídio para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

3 JUSTIFICATIVA

A relevância do estudo em questão é acentuada tendo em vista que as microrregiões do Seridó e do Sertão Paraibano, apresentam influências de ocorrências uraníferas em afloramentos graníticos. A análise dos recursos hídricos foi considerada prioritária porque, além do fato da água ser normalmente o principal meio de transporte e de assimilação dos radionuclídeos e metais na cadeia alimentar, a população da região dispõe unicamente destes recursos e utiliza-os, muitas vezes, sem realizar nenhum tratamento ou análise prévia. Considerando ainda a não existência de avaliações radiométricas nesta região, o presente estudo possibilita o levantamento de informações necessárias para a determinação das doses de radiação e seus riscos à população provenientes destas fontes de abastecimento. Além disso, os dados irão possibilitar o monitoramento de possíveis alterações ambientais em decorrência de atividades antrópicas na região.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

A utilização da água pela sociedade visa atender suas necessidades pessoais, atividades econômicas e sociais. No entanto, essa diversificação no uso da água, quando realizada de forma inadequada, provoca alterações na sua qualidade, comprometendo os recursos hídricos, e por consequência, seus usos para os diversos fins (BRANCO, 1991).

A disponibilidade de água, tanto em quantidade como em qualidade, é um dos principais fatores limitantes ao desenvolvimento. Pelas características do seu ciclo, a quantidade da água no planeta tem se mantido aproximadamente constante. Entretanto, existe uma carência para atender determinadas demandas que estejam associadas a uma qualidade mínima (EPA, 2000).

Convém destacar que, para cada uma de suas utilizações existe um padrão de qualidade especificado pela legislação. No Brasil, a normatização de qualidade da água para consumo humano, aprovada na Portaria Nº 2.914, do Ministério da Saúde (MS), dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade para consumo e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2011).

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros abordados para análise nesta pesquisa em conformidade com a referida portaria.

Tabela 1 - Padrões de potabilidade.

PADRÃO	PARÂMETRO	VMP ⁽¹⁾
Físico-químicos	Turbidez	≤ 0,5 uT
	pH	6,0 - 9,5
	Oxigênio dissolvido	> 6 mg/L
	Sólidos totais dissolvidos	< 1000 mg/L
	Condutividade	-
	Temperatura	-
Potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde	Ba	0,700 mg/L
	Pb	0,010 mg/L
	U	0,030 mg/L
	Th	-
Radioatividade da água para consumo humano	Alfa total	0,5 Bq/L
	Beta total	1,0 Bq/L
	Ra-226 ⁽²⁾	1,0 Bq/L
	Ra-228 ⁽²⁾	0,1 Bq/L

Legenda: (1) Valor máximo permitido; (2) Sob solicitação da Comissão Nacional de Energia Nuclear, outros radionuclídeos devem ser investigados.

Fonte: Portaria do MS 2.914 (2011).

Os principais parâmetros utilizados para caracterizar fisicamente as águas naturais são a condutividade, a turbidez, e a temperatura. Embora sejam parâmetros físicos, fornecem indicações preliminares importantes para a caracterização da qualidade química da água como, por exemplo, os níveis de sólidos em suspensão (associados à turbidez) e as concentrações de sólidos dissolvidos (condutividade) (ALMEIDA *et al.*, 2012).

Em relação aos parâmetros químicos, o oxigênio dissolvido é um parâmetro bastante relevante na legislação de classificação das águas naturais, bem como, na composição de índices de qualidade, considerando ser o componente principal no metabolismo dos microrganismos aeróbios que habitam as águas naturais. Além disso, é imprescindível para o desenvolvimento da análise da DBO, demanda bioquímica de oxigênio, que representa o potencial de matéria orgânica biodegradável nas águas naturais (ALVES *et al.*, 2008).

Ainda no âmbito químico, o valor de pH também é importante para a composição dos chamados “índices de qualidade de águas”. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos dá-se diretamente devido aos seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante, podendo determinadas condições de pH contribuir para o aumento das concentrações de espécies nocivas ao ambiente, como é o caso dos metais e radionuclídeos (CHRISTENSEN *et al.*, 2000).

Alguns tipos de metais constituem contaminantes químicos nas águas, pois em pequenas concentrações trazem efeitos adversos à saúde. Desta forma, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento convencionais não os removem eficientemente e os tratamentos especiais necessários são muito onerosos (DOLGINB *et al.*, 2010).

Os metais atingem o homem através da água, do ar e do sedimento, tendendo a se acumular na biota aquática (DIOP *et al.*, 2014). Devido aos prejuízos que, na qualidade de tóxicos, podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais, esses metais, conforme apresentados na Tabela 1, acabam se constituindo em padrões de potabilidade, estabelecidos pela Portaria Nº 2.914/11 do Ministério da Saúde.

A definição dos níveis de radioatividade na água é importante, uma vez que, a presença de radionuclídeos não provoca alterações nos parâmetros físico-químicos nem nas características organolépticas da água, sendo essa matriz um dos principais meios de entrada de radionuclídeos no corpo humano (MAXWELL, 2015). Por esta razão, os estudos da água para o consumo humano devem ser realizados a fim de garantir segurança radiológica no seu consumo.

4.2 RADIOATIVIDADE AMBIENTAL

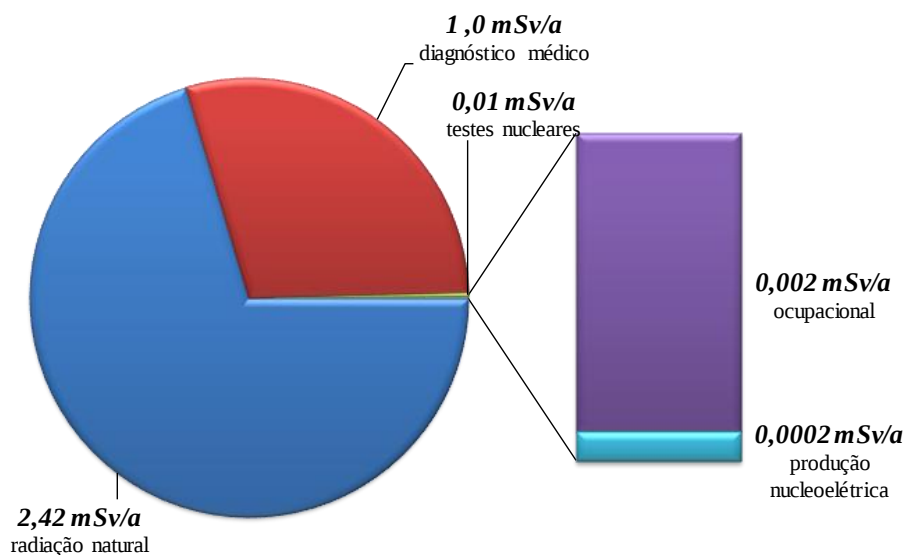
Desde a origem de sua existência no planeta Terra, o homem encontra-se exposto à radiação proveniente de fontes cósmicas e dos radionuclídeos presentes na crosta terrestre (PAUL *et al.*, 2015). Estes radionuclídeos podem ser introduzidos nos compartimentos do ecossistema de várias formas, destacando o relevante papel desenvolvido pelos intemperismos físicos e químicos na incorporação desses radionuclídeos na biota.

Contudo, não se deve negligenciar as contribuições antropogênicas, uma vez que essas atividades também contribuem para o aumento das concentrações dos radionuclídeos no ambiente (PEARSON *et al.*, 2015). Dentre as atividades antrópicas estão incluídas as operações relacionadas com o ciclo do combustível nuclear, desde a mineração até o reprocessamento do combustível queimado; uso de radioisótopos na medicina; na indústria; em pesquisas e "*fall-out*" causado por testes nucleares. Além destas aplicações, a produção de radionuclídeos artificiais, também contribui para o aumento dos níveis de radiação ionizante no ambiente (GONZE *et al.*, 2015).

O Comitê Científico das Nações Unidas para os Efeitos das radiações atômicas, cuja denominação em inglês é "*United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*", UNSCEAR, atribui o valor de $2,42 \text{ mSv.a}^{-1}$, como estimativa mundial da dose efetiva média provinda da radiação natural. A radiação decorrente dos radionuclídeos naturais, heterogeneamente distribuídos pela litosfera, hidrosfera e atmosfera, juntamente com a radiação cósmica, compõem a chamada radiação de fundo, à qual os seres vivos estão submetidos continuamente (UNSCEAR, 2010).

O conhecimento da distribuição dos radionuclídeos no ambiente torna-se um pré-requisito importante na avaliação e controle da exposição à radiação por parte do público, principalmente porque as radiações provenientes de fontes naturais são responsáveis por aproximadamente 70% da dose ambiental, conforme se evidencia na Figura 1 (UNSCEAR, 2010).

Figura 1 - Distribuição das doses efetivas ambientais.



Fonte: Próprio autor.

A dose proveniente da radiação natural depende de uma série de fatores, entre os quais são destacados: a altitude em relação ao nível do mar, o tipo e a quantidade de radionuclídeo incorporado. A exposição à radiação pode ser interna e/ou externa. A exposição externa ocorre com fontes emissoras de radiação fora do corpo e a interna, com radionuclídeos dentro do corpo, sendo incorporados via inalação, ingestão ou inoculação (SOWMITHRA *et al.*, 2015).

Em condições normais, as fontes terrestres, que são constituídas pelos radionuclídeos primordiais, contribuem com aproximadamente 84% da dose recebida pelos indivíduos decorrente da radiação natural, sendo sua maioria através da irradiação interna, conforme observado na Tabela 2. Os raios cósmicos e os radionuclídeos cosmogênicos são responsáveis pelo restante da radiação natural, principalmente pela irradiação externa (AXELSSON; RINGBOM, 2014).

As fontes terrestres de radiação são os radionuclídeos de meia-vida longa, que existem na Terra desde a sua formação, há bilhões de anos, e ainda não decaíram substancialmente. Nesse sentido, convém ressaltar, que os radionuclídeos de ocorrência natural de origem terrestre estão presentes em uma grande variedade de ecossistemas, e também no corpo humano (RANI *et al.*, 2015).

Tabela 2 - Taxas de doses efetivas naturais considerando ambientes externo e interno.

TIPO DE EXPOSIÇÃO	TAXA DE DOSE MÉDIA	FAIXA DE VARIAÇÃO
	mSv.a ⁻¹	
Radiação cósmica		
Fótons	0,28	
Nêutrons	0,10	
Radionuclídeos cosmogênicos	0,01	
Total	0,39	0,3 - 1,0 ^(a)
Radiação terrestre externa		
Ambientes ao ar livre	0,07	
Ambientes internos	0,41	
Total	0,48	0,3 - 0,6 ^(b)
Inalação		
Séries do ²³⁸ U e ²³² Th*	0,006	
²²² Rn e descendentes	1,15	
²²⁰ Rn e descendentes	0,10	
Total	1,26	1,0 - 15,0 ^(c)
Ingestão		
⁴⁰ K	0,17	
Séries do ²³⁸ U e ²³² Th	0,12	
Total	0,29	0,2 - 0,8 ^(d)
Total	2,42	1 - 10

Legenda: *exceto ²²²Rn, ²²⁰Rn e seus descendentes; (a) variação desde o nível do mar até à maior altitude; (b) variação em função da radioatividade do solo e materiais de construção; (c) variação em função da acumulação de radônio no interior; (d) variação em função da quantidade de radionuclídeos em alimentos e água.

Fonte: UNSCEAR (2010).

Apenas radionuclídeos com meias-vidas comparáveis à idade da terra e seus produtos de decaimento existem em quantidades significativas no ambiente, onde os mais importantes do ponto de vista da exposição humana são: ⁴⁰K, ²³⁸U e ²³²Th, sendo os dois últimos, precursores das principais séries radioativas naturais, originando a partir dos decaimentos, transmutações e a formação de outros radionuclídeos importantes do ponto de vista radioecológico (EISENBUD; GESELL, 1997).

Na Tabela 3 são evidenciadas as principais séries radioativas naturais, considerando a relevante contribuição para exposição dos seres humanos em relação à radiação ionizante, cujos precursores são ²³⁸U e ²³²Th.

Tabela 3 - Séries radioativas naturais do ^{238}U e ^{232}Th .

Série do urânio				Série do tório			
Nuclídeos	$T_{1/2}$	$E_\gamma(\text{MeV})$	γ (%)	Nuclídeos	$T_{1/2}$	$E_\gamma(\text{MeV})$	γ (%)
^{238}U	4,47E+9 a	0,013 0,048	8,70 0,07	^{232}Th	1,39E+10 a	0,059	0,19
^{234}Th	24,1 d	0,063 0,093	3,50 4,00	^{228}Ra	5,75 a	0,026 0,031	-
^{234}Pa	1,18 m	0,765 1,001	0,30 0,60	^{228}Ac	6,13 h	0,34 0,91 0,96	15 25 20
^{234}U	2,48E+5 a	0,053 0,121	0,20 0,04	^{228}Th	1,91 a	0,084 0,214	1,60 0,30
^{230}Th	7,52E+4 a	0,068 0,142	0,60 0,07	^{224}Ra	3,64 d	0,241	3,70
^{226}Ra	1602 a	0,186 0,262	4,00 0,01	^{220}Rn	55,6 s	0,55	0,07
^{222}Rn	3,825 d	0,510	0,07	^{216}Po	0,145 s	-	-
^{218}Po	3,05 m	-	-	^{212}Pb	10,64 h	0,239 0,300	47 3,20
^{214}Pb	26,8 m	0,295 0,352	19 36	^{212}Bi	60,5 m	0,040 0,727 1,620	2 7 1,80
^{214}Bi	19,7 m	0,609 1,120 1,764	46 17 17	^{212}Po	304 ns	0,57 2,61	2 2,6
^{214}Po	164 μs	0,799	0,014	^{208}Pb	ESTÁVEL		
^{210}Pb	22 a	0,047	4,00				
^{210}Bi	5,02 d	0,266 0,305	-				
^{210}Po	138,3 d	0,803	0,0011				
^{206}Pb	ESTÁVEL						

Legenda: a (anos); d (dias); h (hora); m (minutos); s (segundos); $T_{1/2}$ (tempo de meia-vida físico); E_γ (indica as maiores energias gama de radiação); γ (corresponde ao número de fótons gama com determinada energia emitidos em cada cem decaimentos sofridos por um isótopo);

Fonte: ERDTMANN; SOYKA (1979).

Deve-se ressaltar que as baixas abundâncias dos radionuclídeos da série do ^{235}U e dos produtos das reações cósmicas tornam esses radionuclídeos de pouca relevância em relação às doses das radiações naturais (JOHNSON *et al.*, 2015).

A mobilidade de um radioisótopo pode ser definida como a facilidade com que ele se move em um determinado ambiente. A radioatividade natural da água provém principalmente de isótopos radioativos dissolvidos, suspensos em forma de colóides, suspensos (microcristais de minerais que contêm elementos radioativos em sua composição) e difundidos (radônio) (CHMIELEWSKA *et al.*, 2014).

De acordo com Oliveira *et al.* (1994), em geral, a existência de radionuclídeos em água deve-se a vários fatores, tais como: a presença de radionuclídeos naturais como ^{232}Th e ^{238}U , e seus descendentes, em particular, ^{226}Ra e ^{228}Ra ; processos tecnológicos envolvendo materiais radioativos de ocorrência natural; radionuclídeos provenientes de instalações do ciclo do combustível nuclear; descarte inadequado de radionuclídeos manufaturados, produzidos e utilizados em forma não selada, os quais podem ser transportados para a água como resultado de descargas regulares e, em particular, em caso de uso médico ou industrial, onde posterior a utilização das fontes, não ocorra a destinação adequada dos rejeitos radioativos.

Dentre os radionuclídeos que compõem as séries do ^{238}U e do ^{232}Th , os elementos que apresentam maiores solubilidades em água são os isótopos do rádio, enquanto os isótopos de urânio e tório se encontram associados ao material sólido, sedimentos e partículas em suspensão. Além disso, o comportamento destes radionuclídeos na interface sólido-líquido pode ser explicado por suas propriedades químicas, reações físico-químicas e adsorção, bem como, o recuo das partículas alfa produzidas durante os decaimentos radioativos da série (BURNETT *et al.*, 2006).

Atualmente existem estudos que focam a determinação de radionuclídeos naturais em águas subterrâneas e destes, os mais estudados são ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po e ^{210}Pb (LAMONTAGNE *et al.*, 2015; VARLEY *et al.*, 2015; COLLINS *et al.*, 2015; FORTE *et al.*, 2015; POLKOWSKA-MOTREKON *et al.*, 2015; MEDLEY *et al.*, 2015), visto que são os radionuclídeos das séries naturais que mais contribuem para a dose nos indivíduos devido à ingestão de água (AOUN *et al.*, 2015).

Embora as concentrações de ^{222}Rn presentes nas águas tendem a ser elevadas quando comparadas com as de ^{226}Ra , deve-se considerar que ^{226}Ra apresenta uma meia-vida relativamente longa e por isso é muito importante sob aspectos radiológicos, principalmente quando se deseja realizar estudos da transferência de radionuclídeos existentes no ambiente (JACOMINO *et al.*, 1996). Além disso, em água, a ingestão de isótopos do radônio não representa riscos radiológicos significativos.

4.3 EQUILÍBRIO RADIOATIVO

O termo equilíbrio é geralmente usado para expressar a condição em que a derivada de uma função em relação ao tempo é igual a zero, conforme representado pela Equação 1.

$$\frac{dN_{pai}}{dt} = -\lambda_{pai}N_{pai} = 0 \quad (1)$$

Contudo estas condições não podem ser rigorosamente satisfeitas, tendo em vista que o nuclídeo pai é uma substância radioativa. Entretanto, é possível atingir um estado muito próximo ao equilíbrio, para isso uma condição suficientemente necessária é a de que o radionuclídeo pai apresente uma meia-vida muito longa quando comparada com a de qualquer um de seus produtos de decaimento. Convém observar que essa condição é satisfeita pelas cadeias radioativas que ocorrem na natureza (CEMBER; JOHNSON, 2009).

As séries radioativas naturais ^{238}U e ^{232}Th possuem nuclídeos de propriedades físicas e químicas diferentes e com uma grande variação em suas meias-vidas. Quando o decaimento ocorre em um sistema fechado por períodos superiores a sete meias-vidas do radioisótopo de maior meia-vida da série, as atividades de todos os produtos de decaimento passam a ser praticamente iguais à do isótopo precursor da série, tal condição é conhecida como equilíbrio radioativo secular (DIMOVA *et al.*, 2003).

Conforme evidenciado na série de decaimento do ^{238}U (Tabela 3), o radionuclídeo ^{234}U é produzido a partir de um decaimento alfa do precursor da série ^{238}U . Consequentemente, este radionuclídeo deveria apresentar o mesmo comportamento geoquímico de seu antecessor e ainda, por ter uma meia-vida bem menor, deveria estar em equilíbrio radioativo secular, com o radionuclídeo que lhe originou. Neste caso, a razão entre atividades ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) deveria corresponder a uma unidade. Entretanto, o fracionamento do ^{234}U com relação ao ^{238}U é muito comum na natureza, especialmente em águas (PIBIDA *et al.*, 2015).

De acordo com Souza e colaboradores (2005), os principais mecanismos atuantes no enriquecimento de ^{234}U em relação ao ^{238}U , em águas subterrâneas são: o recuo do ^{234}Th , produto direto do decaimento ^{238}U , resultando em sua expulsão da fase sólida para líquida, enriquecendo as soluções com ^{234}U , nas vizinhanças dos grãos de minerais que contêm urânio; a destruição da rede cristalina nas circunvizinhanças do radionuclídeo, no momento do decaimento alfa (núcleo recuo); e o processo de oxidação do ^{234}U , passando do estado U^{4+} para U^{6+} .

De um modo geral, os isótopos do urânio podem ser separados dos demais radionuclídeos das séries radioativas em decorrência de processos geológicos, tais como, alterações em função do intemperismo, precipitação de minerais em soluções aquosas, processos biológicos, reações inorgânicas e absorção em minerais argilosos. Estes processos rompem as cadeias de decaimento, em função das diferenças existentes nas propriedades geoquímicas dos radionuclídeos (FORTE *et al.*, 2015). Por isto, em geral, razões em atividade de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ entre 1 e 2 são encontradas na maioria das águas subterrâneas (SEFERINOGLU, 2014). Na Tabela 4 são indicadas as concentrações em atividade para o ^{238}U e as razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinadas por vários estudos, em águas subterrâneas de diversos locais do planeta.

Tabela 4 - Concentrações de urânio em amostra de água.

Amostra	^{238}U (mg/L)	$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$
Águas subterrâneas da porção ocidental do Egito ^(a)	< 0,05	> 1,5
Águas subterrâneas da Escócia ^(b)	0,024 - 41	0,98 - 1,43
Águas subterrâneas do Norte do Saara ^(c)	0,006 - 3,39	0,4 - 15,38
Água subterrânea- Granitoíde Morungaba (SP) ^(d)	2,7 - 14,8	1,7 - 3,0
Água mineral de fontes de Poços de Caldas (MG) ^(e)	< 1,1 - 34,7	1,8 - 7,3

Legenda: (a) Dabous; Osmond (2001).; (b) Kronfeld et al. (2004).; Chkir et al. (2009).; (d) Reyes; Marques (2008).; (e) Camargo (1994).

Fonte: Próprio autor.

Os amplos intervalos de variação são atribuídos a diferentes fatores, que agem simultaneamente e que altera de modo significativo o comportamento dos isótopos de urânio em água, tais como: clima, hidrologia, composição química da água, tempo de interação da água com a rocha e estado de alteração das rochas percoladas pela água (BONOTTO; BUENO, 2008).

4.4 EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO IONIZANTE ATRAVÉS DA INGESTÃO DE ÁGUA

Na região Nordeste, principalmente em áreas mais atingidas pela crise hídrica, pode ser observado um significativo aumento na substituição das águas superficiais utilizadas para abastecimento público por águas subterrâneas (poços amazonas e tubulares). Essas práticas aumentam a probabilidade da ingestão de concentrações consideráveis de radionuclídeos naturais dissolvidos nas mesmas, principalmente de produtos de decaimento das séries do urânio e do tório.

A exposição à radiação ionizante pode causar dois tipos de efeitos à saúde: efeitos onde a gravidade do dano é proporcional à dose e para os quais existe um limiar abaixo do qual o efeito não ocorre, denominados efeitos determinísticos, convém destacar, que esses efeitos normalmente não são aplicáveis a radiação ionizante oriunda dos radionuclídeos naturais, e ainda, efeitos cuja probabilidade de ocorrência é proporcional à dose recebida, conhecidos como efeitos estocásticos, para os quais não existe nenhum limiar (CEMBER e JOHNSON, 2009). A dose nos indivíduos decorrente da presença de radioisótopos na água depende não somente da quantidade incorporada, mas, também, do radionuclídeo envolvido e de considerações metabólicas e dosimétricas envolvidas no processo (SINGH *et al.*, 2015).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece normas internacionais que regulamentam os padrões de potabilidade da água e da saúde humana, os quais são adotados por vários países desenvolvidos e em desenvolvimento. Os valores de referência para radioatividade nas águas para consumo têm como objetivo fornecer critérios que permitam avaliar a segurança do consumo da água potável levando em consideração o teor de radionuclídeos presentes (WHO, 2011).

Os valores indicativos de radioatividade em água potável recomendados pela OMS foram baseados considerando os riscos da exposição e as consequências para saúde. Na edição mais recente do documento "*Guidelines for Drinking Water Quality*", os limites recomendados para radionuclídeos naturais ou liberados no ambiente são de 0,5 Bq/L para emissão alfa total e 1,0 Bq/L para emissão beta total (WHO, 2011).

No Brasil, não existe ainda uma referência direta sobre a concentração de atividade recomendada ou permissiva de radionuclídeos naturais em água potável. Entretanto recentemente, a Portaria Nº 2.914 do Ministério da Saúde, em seu artigo 38, estabelece os valores de referência de 0,5 Bq/L para alfa total e 1,0 Bq/L para beta total. Essa mesma Portaria, em seu anexo IX, estabelece que, caso os limites estabelecidos sejam ultrapassados, dever ser realizada análise específica para radionuclídeos, onde apenas os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra deverão ser determinados, não podendo ultrapassar os valores de 1,0 Bq/L para ^{226}Ra e 0,1 Bq/L para ^{228}Ra (BRASIL, 2011). Para Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), caso os valores encontrados superem aos limites recomendados para emissões alfa total e beta total, será necessária a qualificação dos radionuclídeos e as medidas de suas concentrações (BRASIL, 2011).

Nesses casos, são aplicados para os radionuclídeos encontrados, os limites estabelecidos em sua normativa das Diretrizes Básicas de Radioproteção (CNEN-NE 3.01), para que se possa concluir sobre a qualidade radioativa da água (AMARAL, 2004). Estes

limites, conforme observado na Tabela 5, foram considerados tendo em vista o nível de isenção recomendado pela "Internacional Commission on Radiological Protection" (ICRP) para presença de radioatividade na água e alimentos, assumindo exposições prolongadas para indivíduos do público. Valor esse, adotado pela maior parte dos países que compõem a OMS e pela comunidade européia.

Tabela 5 - Níveis de orientação para os radionuclídeos naturais em água potável.

Radionuclídeo	Concentração (Bq/L) ^(a)	Radionuclídeo	Concentração (Bq/L) ^(a)	Radionuclídeo	Concentração (Bq/L) ^(a)
²¹⁰ Pb	0,1	²²⁸ Ra	0,1	²³⁴ Th	100
²¹⁰ Bi	100	²²⁷ Th	10	²³¹ Pa	0,1
²¹⁰ Po	0,1	²²⁸ Th	1	²³⁴ U	1
²²³ Ra	1	²³⁰ Th	1	²³⁵ U	1
²²⁴ Ra	1	²³¹ Th	1000	²³⁸ U ^(b)	10
²²⁶ Ra	1	²³² Th	1		

Legenda:(a) níveis de orientação são arredondados de acordo com a média dos valores da escala logarítmica; (b) o valor de referência de urânio na água potável é de 15 mg/L com base na sua toxicidade química, para o rim.

Fonte: EPA (2014).

Dessa forma, nenhum efeito adverso à saúde humana proveniente da presença de radioatividade na água potável é esperado se as concentrações dos radionuclídeos presentes estiverem abaixo do nível recomendado (FONOLLOSA *et al*, 2015).

4.5 RÁDIO

O rádio é o elemento de número atômico 88, que pertence ao grupo IIA na tabela periódica, denominado metal alcalino-terroso. Apresenta propriedades químicas muito semelhantes aos outros elementos do grupo, principalmente ao bário e ao cálcio. Em solução, o íon apresenta estado de oxidação +2, e devido ao seu caráter básico, não é facilmente complexado. Trata-se de um elemento litófilo e, portanto, não formador de minerais próprios, encontra-se disperso em rochas substituindo outros elementos em minerais recentemente formados (BAIRD, 2002).

Observa-se, na Tabela 6, que o elemento químico rádio apresenta cerca de 25 isótopos com números de massa entre 206 e 230, todos instáveis, apresentando tempos de meias-vidas que variam de 0,18 μ s até 1.602 anos. Contudo, cabe destacar que entre estes, apenas os de números de massa 223, 224, 226 e 228 estão presentes nas séries naturais de decaimento

radioativo. As meias-vidas de todos os outros isótopos são relativamente curtas, todavia a presença de isótopos de rádio no ambiente não se restringe, única e exclusivamente, aos isótopos naturais. Ressalta-se que os isótopos ^{225}Ra e ^{227}Ra , são produzidos em reatores nucleares podendo, portanto, surgir no meio ambiente em decorrência de algum tipo de acidente com estas instalações (BEEK *et al.*, 2010).

Tabela 6 - Isótopos do elemento químico rádio.

Isótopo	$T_{1/2}$	Isótopo	$T_{1/2}$
^{206}Ra	0,4 s	^{219}Ra	0,01 s
^{207}Ra	1,3 s	^{220}Ra	0,023 s
^{208}Ra	1,4 s	^{221}Ra	28 s
^{209}Ra	4,6 s	^{222}Ra	38 s
^{210}Ra	3,7 s	^{223}Ra	11,4 d
^{211}Ra	13 s	^{224}Ra	3,7 d
^{212}Ra	14 s	^{225}Ra	14,8 d
^{213}Ra	2,7 m	^{226}Ra	1.602 a
^{214}Ra	2,5 s	^{227}Ra	42,2 m
^{215}Ra	1,6 ms	^{228}Ra	5,8 a
^{216}Ra	0,18 μs	^{229}Ra	4,0 m
^{217}Ra	1,6 μs	^{230}Ra	1,5 h
^{218}Ra	14 μs		

Legenda: $T_{1/2}$ = Tempo de meia-vida físico

Fonte: ERDTMANN; SOYKA (1979).

Os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , produtos de decaimento das séries do ^{238}U e ^{232}Th , respectivamente, são os radionuclídeos de ocorrência natural mais importantes, tendo em vista que são os isótopos do rádio de maior toxicidade sob o ponto de vista radioecológico. A especificidade do risco deve-se, sobretudo, a facilidade de incorporação, a abundância natural de seus antecessores e as meias-vidas longas quando comparadas com os demais isótopos (MEDLEY *et al.*, 2015).

A fonte de rádio no ambiente é a crosta terrestre, onde os processos naturais e antropogênicos transferem esse elemento para água, solo e atmosfera. A abundância do rádio é extremamente baixa, onde sua concentração natural em rochas da crosta é da ordem de 10^{-6} mg/kg (BOWEN, 1979). Para Oliveira e colaboradores (2006), os minerais e rochas que contêm isótopos naturais de urânio e tório apresentam quantidades mensuráveis de rádio, e essas concentrações dependem da quantidade de elementos precursores inicialmente presentes nestes minerais.

Em função das baixas concentrações, existem dificuldades associadas à determinação dos teores de rádio em rochas. Contudo é possível estimá-los a partir da abundância de seus precursores, considerando-se o equilíbrio radioativo secular nas séries radioativas naturais. Para que isso ocorra é de fundamental importância que os compartimentos onde os fatores ambientais, como intemperismo, atividades hidrológicas e processos biológicos, permaneçam inalterados, possibilitando o equilíbrio entre o rádio e seus antecessores (YADAV; SARIN, 2009).

Em rochas expostas ao intemperismo, esse equilíbrio tende a ser alterado, tendo em vista a mobilidade dos radionuclídeos, causando uma mudança na razão isotópica entre rádio e seus respectivos precursores (BONOTTO; BUENO, 2008). Devido as ações do intemperismo, o rádio migra da rocha para o solo, sendo transportado como material particulado e depositado em sedimentos. A fração solúvel de rádio pode migrar nas águas superficiais e se depositar no solo através de ações químicas ou biológicas (MANCINI; BONOTTO, 1997).

O rádio pode migrar para os reservatórios de água subterrânea através de minerais presentes em rochas e solos, entre outros. Além disso, seu surgimento em água também pode ocorrer através da exploração de minerais, tais como urânio e tório (KAWAKAMI *et al.*, 2008). A concentração de rádio nas águas subterrâneas é bastante variável e depende da associação de vários fatores, destacando-se: os meios pelos quais este elemento entra na água, a quantidade de rádio presente no mineral e os mecanismos de remoção do rádio, tanto dos minerais quanto da água (VASILE *et al.*, 2010). O rádio é mais solúvel em águas que apresentam valores de pH baixos, e sua remoção pode ocorrer por meio de reações de hidrólise, adsorção ou pela formação de sais insolúveis (BOWEN, 1979).

Embora o ^{226}Ra , devido à sua meia-vida de 1.602 anos, seja considerado o isótopo mais importante em termos de contaminação, as águas naturais também contêm outros três isótopos ^{223}Ra , ^{224}Ra e ^{228}Ra . Entretanto suas concentrações são consideradas relativamente pequenas quando comparadas com as do ^{226}Ra . Especificamente, em relação ao ^{228}Ra , as baixas concentrações em água podem ser atribuídas ao tempo de meia-vida relativamente pequeno, aproximadamente 5,8 anos, quando comparado com o tempo de meia-vida do ^{226}Ra . Outro aspecto que também deve ser considerado é a baixa solubilidade do tório em relação ao urânio (LASHEEN *et al.*, 2007).

Os processos que influenciam a transferência do rádio presente em minerais para a solução se relacionam principalmente com a composição química da água. A quantidade de sólidos totais dissolvidos e a condutividade da água apresentam uma correlação direta com a

concentração de ^{226}Ra (BURNETT, 2008). Em contrapartida, o aumento da temperatura das águas subterrâneas, associadas a grandes concentrações de ânions sulfatos, tendem a diminuir a concentração desse radionuclídeo (YADAV; SARIN, 2009). Consequentemente, pode-se inferir que a concentração de rádio em solução está mais relacionada com a composição química da água do que com a concentração de rádio presente nos minerais constituintes da rocha matriz (SHUKTOMOVA; RACHKOVA, 2011).

Estudos desenvolvidos por Bubb e Lester (1994), indicaram que altas concentrações de rádio podem ser encontradas em águas em contato com rochas que apresentam baixos teores de urânio, mas que apresentam alta salinidade. Desta forma o transporte do rádio entre os compartimentos rocha/água dependerá do tipo de mineral, da distribuição do rádio, do tamanho dos grãos, da frequência de fraturas na rocha e outros parâmetros que afetem a superfície de contato com a água.

O estudo da distribuição natural do rádio em vários compartimentos do ecossistema tem sido de grande importância para a compreensão de seu comportamento ambiental. Nesse contexto, durante os últimos anos, o rádio tem sido quantificado em várias matrizes ambientais como em rochas, no solo, na água continental e nos oceanos, em alimentos e seres humanos. Em todos estes casos, o isótopo de maior interesse é o ^{226}Ra (RANI *et al.*, 2015). Contudo, em regiões que apresentam teores diferenciados de ^{232}Th , como as regiões de areias monazíticas do Brasil e Kerala na Índia, os efeitos radiológicos do ^{228}Ra não devem ser negligenciados (EISENBUD; GESELL, 1997).

A relação em atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, geralmente é considerada muito próxima da razão Th/U em rochas aquíferas. Comumente os valores médios atribuídos a relação $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ estão entre 1,0 e 1,43, enquanto que para relação Th/U, os valores médios estão compreendidos entre 3 e 4. Kraemer e Reid (1984) compararam os índices de $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ em águas subterrâneas e os relacionaram com as razões Th/U de rochas semelhantes às que compõem o aquífero. O valor de 1,41 para a mediana da razão $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ na água, apresenta uma concordância razoável com o valor de 1,01 atribuído a razão em atividade do Th/U no arenito que é, neste caso, considerado a fonte do rádio.

Outros estudos apontaram que a razão em atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ em água pode apresentar uma grande amplitude de valores. Asikainen (1981) encontrou relações na faixa de 0,04 a 0,33 para águas subterrâneas finlandesas. Outros índices relatados incluem valores de 0,05 a 2,22 para um aquífero perto de Denver (JOHNSON, 1981); de 0,05 a 2,5 para água de Iowa (KRIEGE e HAHNE, 1982); de 0,02 a 5 para água de Illinois (GILKESON *et al.*, 1983) e de 0,23 a 11,11 em Carolina do Sul (MICHEL *et al.*, 1984). Esses resultados mostram que

em alguns pontos monitorados as concentrações de ^{226}Ra foram superiores as de ^{228}Ra , o que pode estar relacionado à maior mobilidade do urânio em relação ao tório ou a maior concentração de urânio em rochas que compõem o aquífero (UNSWORTH *et al.*, 2001).

Outros estudos encontraram diferenças entre as razões, por exemplo, Dickson (1985) encontrou razões $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ em águas com alto teor de salinidade que variaram de 2,94 a 10,05, valores inferiores ao esperado, quando comparados com a razão de 1,54 estabelecida para razão Th/U da rocha matriz. A discrepância, segundo os autores, pode ser atribuída a diminuição da concentração do urânio pela ação do intemperismo e/ou a retenção de tório em superfícies das quais ^{228}Ra poderia ser facilmente lixiviado.

A modelagem teórica proposta por Davidson e Dickson (1986) sugere que a razão $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ em água pode eventualmente exceder a razão Th/U das rochas. Desse modo, as relações potencialmente úteis entre urânio e tório em rochas de aquíferos e seus descendentes (^{226}Ra e ^{228}Ra), em solução, requer uma avaliação mais aprofundada.

Em relação ao aspecto de proteção a saúde humana, o maior dano verificado pela assimilação de rádio é a ocorrência de câncer, justificado principalmente pela emissão de radiação ionizante dos radionuclídeos, o que proporciona a incidência de osteosarcoma para incorporação do ^{226}Ra e ^{228}Ra e a incidência de carcinoma de crânio exclusivamente devido a assimilação do ^{226}Ra . Esse último fato pode ser explicado pelo acúmulo do ^{222}Rn nas cavidades cranianas (AMARAL, 2004).

4.6 DOSE EFETIVA COMPROMETIDA DEVIDO A INCORPORAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS

As estimativas de risco para os radionuclídeos incorporados devem ser baseadas em estudos epidemiológicos, quando estes estão disponíveis. Entretanto, deve-se tomar cuidado na extrapolação para baixas doses, evitando distorções nos resultados. Quando os dados epidemiológicos não estão disponíveis, a estimativa do risco pode ser feita pelo método dosimétrico (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

As grandezas dosimétricas servem para quantificar os efeitos reais e potenciais dos processos de interação da radiação, corpuscular ou eletromagnética com a matéria. Para fins de proteção radiológica, a estimativa da dose efetiva comprometida é efetuada por meio de modelos matemáticos estabelecidos pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) que representa um valor médio da metabolização dos radionuclídeos no corpo humano, simulando a sua distribuição, decaimento radioativo e excreção. Além disso, é

possível estimar a atividade do radionuclídeo incorporado utilizando a atividade determinada pela bioanálise (MAZZILLI et al., 1998)

A absorção do radionuclídeo no sistema respiratório e gastrointestinal depende da forma química do composto incorporado. As frações de material estável que atingem os fluidos do corpo após a ingestão são utilizadas para avaliação da incorporação via ingestão e inalação. O modelo biocinético do trato gastrointestinal é descrito pelas Publicações 30 e 100 da ICRP. O modelo proposto pela ICRP 30 apresenta o sistema gastrointestinal formado por quatro compartimentos: estômago, intestino delgado, intestino grosso superior e intestino grosso inferior. Entretanto o modelo biocinético proposto pela ICRP 100 detalha melhor a fisiologia do sistema gastrointestinal em relação à ICRP 30, abrangendo a boca, esôfago, estômago, intestino delgado e grosso, reto e canal anal (ICRP, 2007).

A dose efetiva comprometida, representada pela Equação 2, é uma grandeza que avalia o risco total de efeitos estocásticos provenientes da incorporação de radionuclídeos, no tempo, por um período após a incorporação. A incorporação pode ocorrer através da ingestão, inalação, injeção ou penetração através de ferimentos (ICRP, 2007).

$$D(\tau) = \int_{t_0}^{t_0+\tau} \frac{dD(t)}{dt} dt \quad (2)$$

Onde: t_0 é o instante de incorporação; $\frac{dD(t)}{dt}$ a taxa de dose absorvida; e τ é o tempo transcorrido desde a incorporação do radionuclídeo.

4.7 ESTUDOS EPIDEMIOLÓGICOS DE CÂNCER ASSOCIADOS À INGESTÃO DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS

Um radionuclídeo é considerado carcinogênico quando há evidências suficientes a partir de estudos epidemiológicos que comprovem a associação causal entre a exposição ao agente e o câncer. Estes estudos indicam que dependendo da dose de radiação e do tipo de exposição, a radiação ionizante pode induzir câncer em tecidos ou órgãos específicos do corpo (ATSDR, 1990). Um câncer induzido por radiação ionizante pode desenvolver-se a partir de uma única célula danificada no tecido de interesse. O período entre a exposição à radiação e o diagnóstico de câncer é conhecido como período latente e pode perdurar por vários anos. Assim sendo, a probabilidade de desenvolver câncer deve ser considerada ao longo da vida, em um determinado nível de exposição (ICRP, 2007). Na Tabela 7 são destacados alguns estudos epidemiológicos que tratam de potenciais efeitos na saúde em decorrência da existência de radionuclídeos de ocorrência natural em água potável.

Bean e seus colaboradores (1982) examinaram a incidência de vários tipos de câncer nos Estados Unidos em 28 cidades de Iowa, com base em dois programas nacionais de pesquisa de câncer. Eles encontraram taxas consideráveis de câncer de bexiga em homens, câncer de mama em mulheres e câncer de pulmão em ambos os sexos em associação com o aumento da concentração de ^{226}Ra em suprimentos de água da comunidade. O câncer de osso e a leucemia não foram estudados, pois suas taxas foram julgadas muito instáveis para análise.

Tabela 7 - Estudos epidemiológicos de radionuclídeos naturais na água potável.

ESTUDO	NU	CONC	DIAGNÓSTICO	OCORRÊNCIA
Mao <i>et al.</i> 1995	U	19,6 µg/L	Dano renal	140 casos
Zamora <i>et al.</i> 1998	U	100 µg/L	Dano renal	50 casos
Kurtio <i>et al.</i> 2002	U	131 µg/L	Dano renal	325 casos
Kurtio <i>et al.</i> 2005	U	124 µg/L	Dano renal	288 casos
Kurtio <i>et al.</i> 2006	U	25 µg/L	Dano renal	193 casos
Selden <i>et al.</i> 2009	U	180 µg/L	Dano renal	454 casos
Zamora <i>et al.</i> 2009	U	88 µg/L	Dano renal	54 casos
Petersen <i>et al.</i> 1966	^{226}Ra	170 mBq/L	Mortalidade por câncer de osso	267 casos
Bean <i>et al.</i> 1982	^{226}Ra	>110 mBq/L	Incidência de Câncer	1.596 casos
Lyman <i>et al.</i> 1985	^{226}Ra	>185 mBq/L	Incidência de leucemia / mortalidade	873 casos / 890 casos
Fuortes <i>et al.</i> 1990	^{226}Ra	NR	Incidência de leucemia	700 casos
Hess <i>et al.</i> 1983	^{226}Ra	NR	Incidência de Câncer	33.928 casos
Collman <i>et al.</i> 1991	^{222}Rn	NR	Mortalidade por câncer	2.706 casos 1.194 por leucemia
Cech <i>et al.</i> 2008	^{226}Ra	> 110 mBq/L	Incidência de Câncer no crânio	300 casos
Moss <i>et al.</i> 1995	α total	300 mBq/L	Incidência de osteosarcoma	167 casos ^a
Guse <i>et al.</i> 2002	^{226}Ra + ^{228}Ra	NR	Incidência de osteosarcoma	319 casos ^b
Finkelstein (1994)	^{226}Ra	26 mBq/L	Mortalidade por câncer de osso	283 casos ^c
Finkelstein; Kreiger (1996)	^{226}Ra	26 mBq/L	Incidência e mortalidade por sarcoma ósseo	583 casos ^d
Hirunwatthanakul <i>et al.</i> (2006)	^{226}Ra	NR	Incidência do câncer digestivo	32 casos ^e
Witmans <i>et al.</i> (2008)	U	≈ 1 µg/L	Incidência de linfoma	88 casos ^f
Seiler 2004	U	≈ 2 g/L	Incidência de leucemia	NR
Auvinen <i>et al.</i> 2002	U ^{226}Ra ^{222}Rn	0,45 Bq/L 30 mBq/L 500 Bq/L	Incidência de leucemia	35 casos ^g
Auvinen <i>et al.</i> 2005	U ^{226}Ra ^{222}Rn	0,45 Bq/L 30 mBq/L 500 Bq/L	Incidência de câncer de estômago	107 casos ^h
Kurtio <i>et al.</i> 2006	U ^{226}Ra ^{222}Rn	0,45 Bq/L 30 mBq/L 500 Bq/L	Incidência de câncer urinário	112 casos ⁱ (61 bexiga, 51 rim)

Legenda:NR - não reportado; NU - nuclídeo; CONC - Concentração média em água; Casos controle: a. 989, b. 3.189, c. 285, d. 138, e. 132, f. 100, g. 274, h. 371, i. 274.

Fonte: Próprio autor

Lyman e seus colaboradores (1985) estudaram a incidência de leucemia em 27 condados da Flórida, onde foi observada uma forte associação com a porcentagem de amostras de fontes de água subterrânea que apresentaram uma concentração total de rádio superior a 185 mBq/L. Em contrapartida, Fuortes e colaboradores (1990) observaram uma associação fraca e não significativa entre a incidência de leucemia e a concentração de ^{226}Ra na água em 59 cidades do Iowa.

Estudos de caso foram realizados tentando estabelecer uma relação entre câncer ósseo e ^{226}Ra em suprimentos de água em residências de Ontário, Canadá, com base na mortalidade e dados de incidência. O estudo apontou para uma associação significativa entre mortalidade por câncer ósseo e concentração de ^{226}Ra em suprimentos de água. Em outro estudo, Moss e seus colaboradores (1995) relataram associação positiva, porém, não significativa, entre a incidência de osteosarcoma e a atividade total alfa superior a 330 mBq/L no abastecimento de água.

Cech e seus colaboradores (2007) realizaram testes de toxicidade reprodutiva para determinar possíveis efeitos diretos do ^{226}Ra em tecidos ósseos, os resultados indicaram que as taxas de incidência de câncer em ossos do crânio foram significativamente maiores em áreas com concentrações de ^{226}Ra superiores a 110 mBq/L. Outros estudos realizados em animais pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) investigaram os efeitos no osso após a injeção do rádio, tanto ^{226}Ra como ^{228}Ra induziram rapidamente mudanças na estrutura óssea. Osteosarcomas foram encontrados em todas as espécies testadas (ATSDR, 1990).

Uma das principais evidências sobre os efeitos da exposição ao rádio provêm de estudos epidemiológicos de pintores de marcadores de rádio desenvolvido por Rowland e colaboradores (1978), que indicaram uma relação dose-resposta positiva em humanos para osteosarcoma e carcinoma de crânio. Os autores concluíram que o ^{228}Ra era cerca de duas vezes e meia mais eficaz para causar osteosarcoma, em relação ao ^{226}Ra , enquanto, as ocorrências de carcinoma de crânio estavam associadas com ^{226}Ra .

Os pintores de marcadores de rádio não apresentaram riscos significativos para leucemia, o que foi inesperado, dado que a acumulação de rádio no osso deveria afetar células da medula óssea potencialmente leucêmica. As possíveis explicações incluem a não uniformidade da irradiação, a letalidade em células alvo ou a baixa frequência de células alvo suscetíveis em regiões irradiadas. Além disso, não houve evidência conclusiva de grandes riscos associados a outros tipos de câncer (MAYS *et al.*, 1985).

4.8 METAIS E SEUS EFEITOS NO AMBIENTE

Os metais se diferenciam de outras espécies contaminantes por serem absolutamente não degradáveis, de tal forma que, podem ser acumulados em compartimentos ambientais, entre eles a água, onde manifestam sua toxicidade (DIOP *et al.*, 2014). Os metais podem ser introduzidos nos ecossistemas aquáticos de maneira natural ou artificial. Naturalmente, por meio do aporte atmosférico e chuvas, pela liberação e transporte a partir da rocha matriz, ou outros compartimentos do solo (SEYLER; BOAVENTURA, 2008). De modo artificial, através de diversas fontes antropogênicas, tais como: esgoto de zonas urbanas, efluentes industriais, atividades agrícolas, e rejeitos de áreas de mineração e garimpos (GOMES; SATO, 2011).

O comportamento químico dos metais geralmente é complexo e quando estes são despejados na superfície do solo, e nele se infiltram, alguns fenômenos físico-químicos interagem e governam a mobilidade dos metais dentro do solo e aquíferos, destacando-se a solubilidade, complexação inorgânica e orgânica, troca de íons na argila, adsorção por óxidos, e adsorção de materiais orgânicos (DOLGINB *et al.*, 2010).

Nas águas naturais, os metais podem se apresentar na forma de íons hidratados de complexos estáveis (como os formados com ácido húmico e fúlvico), de partículas inorgânicas formando precipitados, como, por exemplo, os precipitados de hidróxidos e sulfetos metálicos, que se mantêm em suspensão, podem ser absorvidos em partículas em suspensão que se mantêm na massa líquida, ou se misturam nos sedimentos do fundo. Podem também ser incorporados por organismos vivos. Os caminhos preferenciais pelos quais os metais são transportados na água dependem de diversos fatores de naturezas físicas, químicas e biológicas (BISWAS *et al.*, 2014).

Os metais possuem ainda características peculiares, dando-lhes elevada resistência à degradação química, física e biológica no sistema aquático. Em decorrência disso, persistem no ambiente aquático por vários anos, e ao persistir no sistema, o metal tem sua concentração gradualmente aumentada, o que facilita sua maior concentração na água e absorção pelos organismos (SHAH *et al.*, 2012). A presença de alguns metais na água, mesmo em nível de traços, pode constituir um sério risco a qualidade das águas de abastecimento, e conseqüentemente, provocar danos à saúde pública, conforme observado na Tabela 8, pois existem elementos que apresentam efeitos cumulativos (IKEM *et al.*, 2003).

Tabela 8 - Principais efeitos ocasionados à saúde humana pela ingestão.

Metal Pesado	Símbolo	Efeitos Nocivos
Arsênio	As	Intoxicação crônica, câncer de pele, danos a órgãos vitais.
Cádmio	Cd	distúrbios imunológicos, renal, pulmonar e osteoporose.
Mercúrio	Hg	Alterações neurológicas, imunológicas e de formações
Cobre	Cu	Vômitos, hipotensão, icterícia, coma e morte.
Cromo	Cr	Câncer, tumores hemorrágicos.
Manganês	Mn	Lesões cerebrais, danos aos testículos e impotência.
Chumbo	Pb	Alterações neurológicas, distúrbios em enzimas, febre, náuseas.
Zinco	Zn	Fisionomia empalidecida, diarreia, anemia.

Fonte: LARSON;WEINCEK (1994).

Os danos ocasionados pelos metais à saúde humana são os mais diversos e variam conforme a taxa de ingestão, acumulação e concentração nos indivíduos. Em casos onde não exista o controle da concentração desses metais, intoxicações agudas ou crônicas, podem ser evidenciadas (HASAN *et al.*, 2013). Alguns metais pesados como o chumbo, por exemplo, podem ser absorvidos através das raízes das plantas e se acumularem nas folhas, podendo ser devolvidos para as águas quando estas se desprendem. Os metais atingem o homem através da água, do ar e do sedimento, tendendo a se acumular na biota aquática.

4.8.1 Metais investigados

4.8.1.1 Chumbo (Pb)

A abundância média na crosta para o chumbo é de 13 mg/kg, com valores que variam a depender da matriz. Em solos, esses valores variam entre 2,6 e 25 mg/kg; e em águas subterrâneas são geralmente inferiores a 0,1 mg/L. Quando se trata de minério, o chumbo é obtido principalmente da galena, composta majoritariamente por sulfeto de chumbo (VILOMET *et al.*, 2003).

Em água, se apresenta principalmente no estado de oxidação +2, e a maioria de seus compostos são insolúveis, como o sulfato de chumbo (PbSO₄), mas pode formar complexos solúveis com diversos ligantes como o ânion carbonato e hidróxido. Havendo excesso de sulfato na água e em pH neutro, sua concentração é baixa devido a alta insolubilidade do PbSO₄ que é de 42 mg/L a 25°C (NEGREL *et al.*, 2009).

O chumbo não é um micronutriente essencial, constitui um veneno acumulativo, provocando envenenamento crônico, que consiste em efeitos sobre o sistema nervoso central com consequências bastante sérias (OCHERI; OGWUCHE, 2012). Por estes motivos o

padrão de potabilidade é fixado como valor máximo permissível de 0,01 mg/L pela Portaria Nº 2.914 do Ministério da Saúde.

4.8.1.2 Urânio (U)

A abundância média de urânio na crosta terrestre é de aproximadamente 2,3 mg/kg, sendo em solos de 1,8 mg/kg. As concentrações de urânio na água potável geralmente são expressas em termos de concentração de atividade, normalmente em Becquerel por litro (Bq/L). A concentração média de urânio na água potável é de 0,067 Bq/L ou aproximadamente 6 µg/L (NRIAGU *et al.*, 2012).

Sua principal ocorrência mineral é a uraninita, ou pechblenda. O urânio é conhecido principalmente por seu uso na indústria nuclear, mas também tem sido usado para colorir vidros e cerâmicas. Sua apresentação mais comum em águas naturais são U^{4+} e UO_2^{2+} . Em águas naturais com pH abaixo de 5, UO_2^{2+} prevalece; na faixa de pH entre 5 a 10, complexos de carbonato solúvel são predominantes (WU *et al.*, 2014).

Estimativas apontam que a absorção do urânio contido nos alimentos e na água através do trato gastrointestinal variam entre 0,2 e 2%. Além disso, do urânio que é absorvido no sangue, aproximadamente 67% é filtrado pelos rins e excretado pela urina. Convém ainda salientar que compostos solúveis do urânio são mais bem absorvidos do que compostos insolúveis, porque a mobilidade do íon uranila (UO_2^{2+}) é similar à mobilidade do cátion Ca^{+2} (WHO, 2011). O padrão de potabilidade para o urânio total fixado pela Portaria Nº 2.914/11 é de 30 µg/L.

4.8.1.3 Bário (Ba)

A abundância média do bário na crosta da Terra é cerca de 390 mg/kg. Em solos as concentrações variam de 63 a 810 mg/kg, em água subterrânea pode variar de 0,05mg/L a 1 mg/L. Os principais minerais de ocorrência natural são a barita ($BaSO_4$) e a witherite ($BaCO_3$) (GONNEEA *et al.*, 2013).

A solubilidade de bário em águas naturais é controlada pela solubilidade do $BaSO_4$ que é a forma mais comum em virtude de ser um dos sais mais insolúveis de bário. A solubilidade do $BaSO_4$ é de 2,5mg/L a 20°C e como o ânion sulfato é comum em água, esta solubilidade acaba se reduzindo ainda mais. Concentrações superiores a 1 mg/L são perigosas a vida marinha (GILKESON *et al.*, 1983). A especificação para potabilidade pela Portaria Nº 2.914/11 é 700 µg/L.

4.8.1.4 Tório (Th)

Tório (Th) é o primeiro elemento da série dos elementos actinídeos da tabela periódica, com um número atômico de 90 e massa atômica de 232,04. Sua valência é 4. A abundância média na crosta terrestre é 8,1 mg/kg. Em solos pode chegar a até 13 mg/kg e em águas subterrâneas < 0,1 mg/L. É amplamente distribuído na Terra, com o mineral monazita como sua principal fonte de obtenção. A química aquosa de tório é controlada pelos íons Th^{4+} . Não se conhecem limites máximos em água para o elemento em nenhuma regulamentação nacional (PHILLIPS; WATSON, 2015).

4.9 QUALIDADE DA ÁGUA SOB ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS

Como já evidenciado, o homem utiliza a água de diferentes fontes na natureza para satisfazer diversas necessidades. Estes diversos usos requerem padrões de qualidade da água adequados para cada tipo de atividade. Com isso, a qualidade da água deve ser entendida como um padrão relativo, ou seja, de acordo com cada uso da água as exigências físico-químicas são diferentes. Para tanto, existem legislações específicas que estabelecem os limites dos parâmetros permitidos e adequados para os diferentes usos da água. Nota-se assim a importância da realização de análises de água, visando não só adequar a legislação específica de cada uso requerido, como também prevenir danos à saúde humana e ao meio ambiente (PANIZZON *et al.*, 2013).

4.9.1 Parâmetros físico-químicos analisados

4.9.1.1 Temperatura

A temperatura expressa à energia cinética das espécies presentes em um corpo, sendo seu gradiente o fenômeno responsável pela transferência de calor em um meio. A alteração da temperatura da água pode ser causada por fontes naturais ou antropogênicas (SOMVILLE; DE PAUW, 1982). A temperatura exerce influência marcante na velocidade das reações químicas, nas atividades metabólicas dos organismos e na solubilidade de substâncias. Em relação às águas para consumo humano, temperaturas elevadas aumentam as perspectivas de rejeição ao uso. Águas subterrâneas captadas a grandes profundidades frequentemente necessitam de unidades de resfriamento a fim de adequá-las ao abastecimento (BROWN *et al.*, 2006).

4.9.1.2 Turbidez

A turbidez pode ser definida como uma medida do grau de interferência à passagem da luz através do líquido. A alteração a penetração da luz na água decorre da presença de material em suspensão, sendo expressa por meio de unidades de turbidez (uT) (ALVES *et al.*, 2008). Comumente a turbidez dos corpos de água é particularmente alta em regiões com solos erodíveis, onde a precipitação pluviométrica pode carrear partículas de argila, silte, areia, fragmentos de rocha e óxidos metálicos do solo (LEE *et al.*, 2011).

Geralmente a turbidez natural das águas está compreendida na faixa de 3 a 500 unidades de turbidez. Para fins de potabilidade, a turbidez deve ser $\leq 0,5$ uT. Tal restrição fundamenta-se na influência da turbidez nos processos usuais de desinfecção, atuando como escudo aos microorganismos patogênicos (YU, *et al.*, 2014).

4.9.1.3 Condutividade

De acordo com Khumar e seus colaboradores (2010) a condutividade elétrica da água indica sua capacidade de transmitir a corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. Embora não se possa esperar uma relação direta entre condutividade e concentração de sólidos totais dissolvidos, tal correlação é possível para águas de determinadas regiões onde exista a predominância bem definida de um determinado íon em solução. Enquanto as águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais os valores podem chegar até 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (POST, 2012).

4.9.1.4 Potencial hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico (pH) representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido por meio da medição da presença de íons hidrônio (H_3O^+). Para Kuglerova e colaboradores (2014), o valor do pH influi na distribuição das formas livres e ionizadas de diversos compostos químicos, além de contribuir para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias e de definir o potencial de toxicidade de vários elementos.

As alterações de pH podem ter origem natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais). Em águas de abastecimento, baixos valores de pH podem contribuir para sua corrosividade, enquanto valores elevados aumentam a possibilidade de incrustações (LIN *et al.*, 2014).

A acidificação das águas pode ser também um fenômeno derivado da poluição atmosférica, mediante reações de gases poluentes com o vapor de água, provocando o predomínio de precipitações ácidas. Podem também existir ambientes aquáticos naturalmente alcalinos em função da composição química de suas águas (CHRISTENSEN *et al.*, 2000). O intervalo de pH para águas de abastecimento é estabelecido pela Portaria N° 2.914/11 entre 6,0 e 9,5. Esse parâmetro objetiva minimizar os problemas de incrustação e corrosão das redes de distribuição (BRASIL, 2011).

4.9.1.5 Oxigênio dissolvido

Trata-se de um dos parâmetros mais significativos para expressar a qualidade de um ambiente aquático, tendo em vista que, a dissolução de gases na água sofre a influência de fatores ambientais distintos, tais como: temperatura, pressão e salinidade. As variações nos teores de oxigênio dissolvido estão associadas aos processos físicos, químicos e biológicos. Para a manutenção da vida aquática aeróbia são necessários teores mínimos de oxigênio dissolvido, que podem variar de 2 mg/L a 5 mg/L, considerando-se o grau de exigência de cada organismo (MARKAND *et al.*, 2011).

Em condições de anaerobiose (ausência de oxigênio dissolvido), os compostos químicos são encontrados na sua forma reduzida, mantendo-se solúvel no meio líquido, e disponibilizando substâncias para assimilação, pelos organismos que sobrevivem no ambiente. À medida que cresce a concentração de oxigênio dissolvido, os compostos tendem a se precipitar, ficando armazenados no fundo dos corpos de água (RAVICHANDRAN *et al.*, 2011).

4.9.1.6 Sólidos totais dissolvidos

Sólidos totais dissolvidos são constituídos por partículas de diâmetro inferior a 10^{-3} μm e que permanecem em solução mesmo após a filtração. A entrada de sólidos na água pode ocorrer de forma natural (processos erosivos, organismos e detritos orgânicos) ou antropogênica (lançamento de lixo e esgotos). Nas águas naturais, os sólidos dissolvidos estão constituídos principalmente por carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos, fosfatos, nitratos de cálcio, magnésio e potássio. A medida dos sólidos totais é um importante parâmetro para definir as condições ambientais. Altos teores de sais minerais como sulfato e cloreto, também são associados à tendência de corrosão em sistemas de distribuição, além de conferir sabor às águas, prejudicando o abastecimento público (LEE *et al.*, 2011).

4.10 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.10.1 Espectrometria Gama

A detecção de radiação nuclear se aplica a todos os setores da ciência e tecnologia que utilizam aplicações nucleares como ferramenta de seu desenvolvimento. A verificação da existência de radioatividade, determinações quantitativas, discriminação de energia e tipo de emissão, são feitas por detectores de radiação. É no detector que ocorre a interação da radiação com a matéria que, por sua vez, é convertida por instrumentos eletrônicos em um sinal elétrico. Nesse sentido a espectrometria de raios gama é uma técnica analítica nuclear extremamente versátil, recomendada para determinação qualitativa e quantitativa, em amostras ambientais, geológicas e alimentares (KHAN *et al.*, 2014).

De acordo com Santos Júnior e colaboradores (2009), além da quantidade de informações obtidas em uma única análise, a técnica dispensa a utilização de métodos radioquímicos convencionais, que são trabalhosos e de custo elevado. Além disso, pode-se citar como vantagens desta técnica a possibilidade de realizar análises rápidas, multielementares e não destrutivas.

Os principais parâmetros a serem considerados numa análise por espectrometria gama para garantir um bom desempenho dos detectores e um aumento na confiabilidade dos resultados são: a eficiência de contagem por energia do fóton; boa calibração do sistema de medidas; alta resolução; baixo limite de detecção; um sistema que forneça o cálculo da área líquida do fotopico; um arranjo experimental que permita validar os resultados experimentais com a utilização de padrões certificados; minimização da auto absorção pelo uso de padrões com densidades semelhantes às amostras analisadas; padronização das massas das amostras; dos padrões; e do tempo de aquisição (SIVERS *et al.*, 2014).

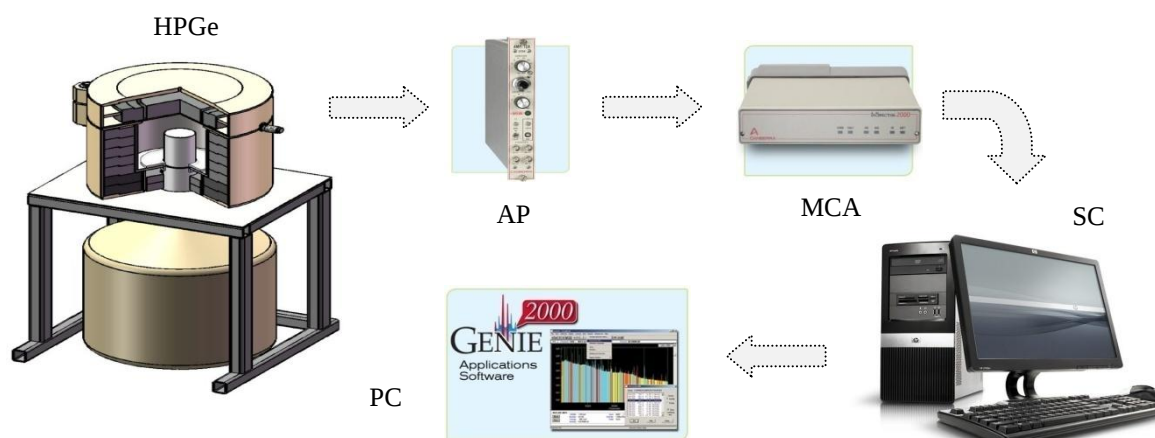
Em função da escolha de determinado detector, é possível obter maior precisão e exatidão nos resultados. Nesse sentido algumas características inerentes ao detector devem ser levadas em consideração para realização de uma escolha, tais como, a eficiência (está associada normalmente ao tipo e à energia da radiação e é basicamente a capacidade do detector de registrá-la); a resolução em energia (afere a capacidade de distinção de energias muito próximas); e o tempo morto (refere-se ao tempo necessário para o processamento unitário de um pulso) (KORUN *et al.*, 2014).

4.10.1.1 Espectrometria gama de alta resolução

A espectrometria gama de alta resolução é uma técnica que se baseia na coleta e medida de cargas elétricas produzidas pela interação da radiação gama incidente sobre um cristal semiconductor de germânio de alta pureza, conhecido como *high - purity germanium* ou simplesmente HPGe como é comumente denominado na área de instrumentação nuclear (KNOLL, 2010).

As vantagens do uso da espectrometria gama com detector de germânio hiperpuro são atribuídas principalmente ao seu tempo de resolução (aproximadamente 10^{-8} s), a largura do fotopico a meia altura, e a sua linearidade de resposta em uma ampla faixa de energia. Atualmente é considerado um método que possui boa precisão e sensibilidade para análise de radionuclídeos em amostras de água visando seus limites para o consumo (CRESSWELL; SANDERSON, 2012). Na Figura 2 pode ser visualizado um esquema simplificado do sistema de espectrometria gama de alta resolução, detalhando os seus componentes.

Figura 2 - Esquema simplificado do HPGe.



Legenda: HPGe (detector semiconductor de germânio hiperpuro); AP (amplificador); MCA (analizador multicanal); SC (sistema computacional); PC (programa computacional).

Fonte: Próprio autor

Os detectores de germânio devem ser resfriados a fim de reduzir a corrente de fuga para não prejudicar a sua excelente resolução em energia. A temperatura é reduzida a 77 K através do uso de um criostato onde nitrogênio líquido é armazenado em contato térmico com o detector (KNOLL, 2010). Entretanto, os detectores do tipo HPGe podem ser mantidos a temperatura ambiente quando não estiverem em operação, sem prejuízos de suas propriedades, proporcionando uma otimização dos custos das análises, devido a economia no consumo de nitrogênio líquido.

Usualmente é utilizada uma janela fina na capa protetora do detector, confeccionada em alumínio ou berílio, para que os níveis de atenuação dos raios X e gama sejam os menores possíveis (ZRAEL *et al.*, 2014). Em baixas energias, a absorção fotoelétrica é o principal efeito responsável pelos eventos que contribuem para o pico de absorção total em detectores de HPGe. Em energias mais elevadas eventos de interações múltiplas, tais como espalhamentos Compton seguidos por absorção fotoelétrica são as que contribuem de modo predominante ao pico de absorção total. Para energias superiores a 1.022 keV, o pico de absorção total passa a ter uma contribuição adicional produzida pelo efeito de produção de pares, considerando-se que as interações dos fótons produzidos na aniquilação sejam totalmente absorvidos no volume sensível do detector (LÉPY *et al.*, 2015).

No HPGe os fótons emitidos pela fonte radioativa interagem com o cristal semiconductor produzindo pares elétron/lacuna na camada de uma junção pn. Os elétrons e as lacunas são coletados em terminais opostos por causa da voltagem através da junção, da mesma forma que elétrons e íons são coletados em detectores a gás. Essa coleta gera pulsos cuja amplitude é proporcional à energia liberada na interação (MAFRA, 1973).

Os pulsos coletados no detector são amplificados e enviados a um módulo multicanal (MCA) com conversor de pulsos analógico – digital, o qual distribui estes pulsos em função de sua amplitude nos canais do MCA formando um espectrograma que representa o número de fótons absorvidos em função de suas energias (KNOLL, 2010).

A superioridade do sistema HPGe em resolução de energia permite a separação de muitas energias de fótons próximos, o que representa uma grande vantagem desta técnica frente as outras utilizadas na área de instrumentação nuclear, como por exemplo, a técnicas que utilizam detectores com cristais de iodeto de sódio ativado com tálio (KLUSON, 2010).

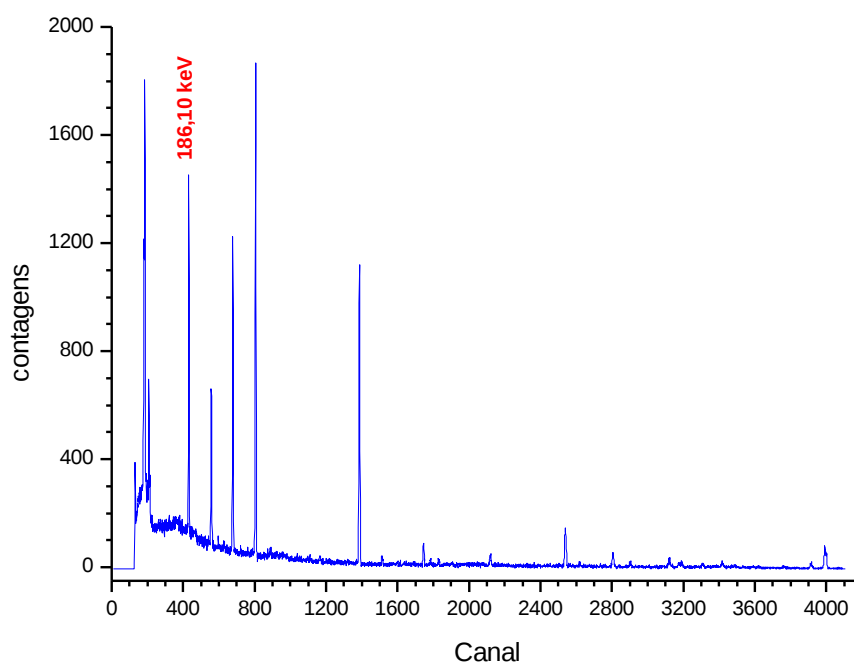
A qualidade do desempenho de um sistema de detecção empregado no uso de medidas dos valores de energia é caracterizada pela largura do pulso da distribuição obtido com fótons de mesma energia (CHINNAESAKKI *et al.*, 2012). Onde a capacidade do detector em diferenciar fótons de energias diferentes, é chamada resolução em energia, podendo ser equacionada em termos de uma razão, conforme apresentada na Equação 3. Convém destacar que a largura, medida na metade do máximo da curva em forma de sino é indicada pela sigla FWHM (das iniciais Full Width at Half Maximum, ou em português, largura do pico na metade da altura máxima) (KNOLL, 2010).

$$R(E_0) = \frac{FWHM}{E_0} \quad (3)$$

Onde: R (indica a resolução em energia); E_0 (a energia central do centroíde); $FWHM$ (a largura do pico na metade da altura máxima). Desta forma o FWHM está convencionalmente relacionado com a resolução energética do detector. Esta grandeza é utilizada nos algoritmos de identificação de picos, para estabelecer a região do espectro que corresponde ao fotopico analisado, estimando o número de contagens (área do fotopico).

Conforme ilustrado na Figura 3, a largura típica dos fotopicos que aparecem nos espectros gama, impõe um limite para distinguir linhas muito próximas. Um exemplo dessa limitação pode ser evidenciada para o ^{226}Ra que emite uma energia mensurável de 186,10 keV, com probabilidade de emissão de 4%. Esta energia, entretanto, sofre a interferência do pico 185,6 keV do ^{235}U . Dessa forma, pode ser observado nesse caso prático uma diferença de 0,5 keV entre os fotopicos, o que os torna de difícil distinção, mesmo para detectores de germânio hiperpuro.

Figura 3 - Espectro de raios gama de um HPGe para ^{226}Ra .



Fonte: Próprio autor.

Desta forma, para Santos Júnior e colaboradores (2009), cada tipo de detector apresenta alguma vantagem operacional. Entretanto, para métodos absolutos é preferível utilizar os detectores que apresentem maior definição em termos de resolução. Apesar da limitação do HPGe em relação ao resfriamento, sua maior resolução torna esse tipo de detector um dos mais utilizados na análise por espectrometria gama (ZENG *et al.*, 2014).

Convém destacar que, para quantificar os radionuclídeos por meio de um detector, é necessário que se conheça a eficiência de detecção para o fotopico desejado, conforme apresentado na Equação 4 (KNOLL, 2010). Essa eficiência representa a capacidade que o sistema de medidas tem de fazer a coleção total dos raios gama, apresentando desta forma uma considerável dependência da geometria de contagem e da energia (CALIN *et al.*, 2011).

$$\varepsilon = \frac{N_{E_i}}{A x I_{\gamma} x t x v} \quad (4)$$

Na Equação 4, N_{E_i} corresponde a área total líquida do foto pico de interesse; A representa a atividade específica; I_{γ} está associado a probabilidade de emissão gama; (t) tempo de execução das medidas e (v) o volume da amostra. Uma importante consideração a ser apontada é a de que comumente na literatura, utiliza-se a Equação 5, para determinação da área total líquida do fotopico (KNOLL, 2010).

$$N_{E_i} = \int_{a=u}^v X_a - BG \quad (5)$$

Onde: u corresponde ao canal inicial, da região de interesse do fotopico, v indica o canal final da região de interesse do fotopico, X_a representa a contagem em cada canal e BG (radiação de fundo).

A calibração da eficiência de um detector de germânio é normalmente realizada experimentalmente por meio de método relativo, no qual são utilizadas fontes de radiação com atividades conhecidas para se obter a eficiência, exatamente na mesma condição geométrica das medidas das amostras. Uma vez obtidos os valores das eficiências de detecção para cada energia de raio gama emitido pela fonte de calibração, é possível, através do ajuste de uma função, obter eficiências para outras energias não contempladas pela fonte de calibração (KERUR *et al.*, 2012).

4.11 DETECTORES A GÁS

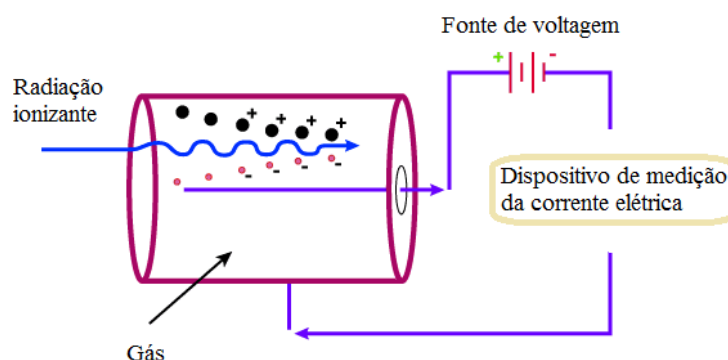
Dentro da área de instrumentação nuclear os detectores a gás são considerados os mais tradicionais e difundidos. São utilizados desde as experiências iniciais com a radiação ionizante. A interação das radiações com os gases provoca, principalmente, excitação e ionização dos seus átomos. Na ionização são formados pares elétron-íon que dependem de características dos gases utilizados e da radiação ionizante. A coleta dos elétrons e dos íons

positivos formados no volume sensível do detector é feita por meio de eletrodos que estabelecem campos elétricos e por meio de dispositivos apropriados, servem como uma medida da radiação incidente no detector (KNOLL, 2010).

Detecores a gás são basicamente constituídos por um compartimento preenchido com um gás, ou mistura de gases. Quando uma radiação interage com um gás, ionizando-o, os elétrons arrancados pertencem normalmente às últimas camadas, com energias de ligação da ordem de 10 a 20 eV. Como nem toda interação resulta em ionização e o elétron atingido nem sempre pertence à última camada, o valor da energia média para formação de um par de íons em um gás sofre variações em torno de 20 a 45 eV dependendo do gás utilizado (MAFRA, 1973).

Conforme ilustrado na Figura 4, entre os eletrodos do capacitor é aplicada uma diferença de potencial que tem a função de direcionar as cargas liberadas no gás até os eletrodos de sinal contrário.

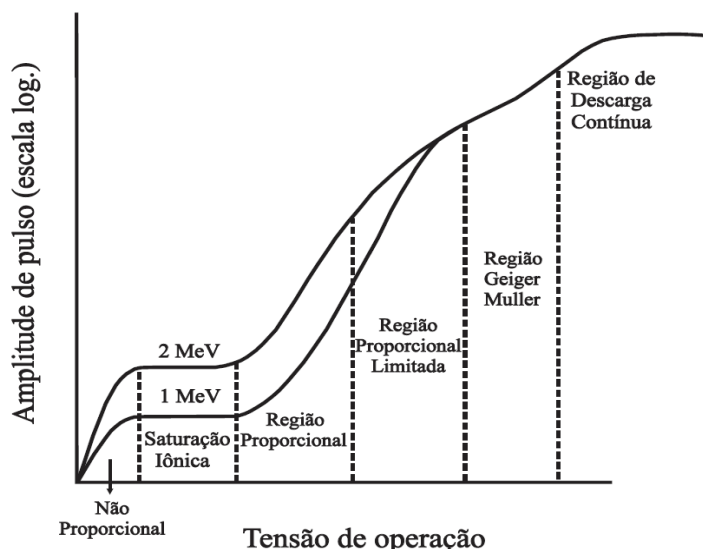
Figura 4 - Ilustração de detector a gás.



Fonte: Próprio autor.

Nesse contexto a escolha da diferença de potencial é muito importante, haja a vista que deve ser suficiente para coletar todas as cargas produzidas antes de uma recombinação. Contudo não deve ser elevada a ponto de romper a rigidez dielétrica do gás. Dentro desses limites, a diferença de potencial também define o regime de trabalho do detector, como pode ser observado na Figura 5 (CEMBER, 2009).

Figura 5 - Variação da diferença de potencial entre os eletrodos.



Fonte: Adaptado, CEMBER (2009).

O detector proporcional de fluxo contínuo utilizado nessa pesquisa para determinar as atividades alfa e beta totais opera na região proporcional, também conhecida como região de multiplicação. Com o aumento do campo elétrico, os elétrons acelerados têm energia suficiente para arrancar elétrons de outros átomos e, dessa forma, criar novos pares de íons. Ocorre então uma multiplicação, que é linearmente proporcional ao número de pares de íons gerados pela radiação primária. O sinal inicial é multiplicado por um fator de 10^2 a 10^4 vezes, dependendo do gás e da tensão aplicada. Além disso, o sinal coletado na maioria das vezes precisa ser amplificado, facilitando seu processamento e aferindo uma maior sensibilidade ao detector (KNOLL, 2010).

A resolução em energia dos detectores é convencionalmente determinada pela largura total à meia altura (FWHM) da distribuição de valores de carga correspondente à detecção de eventos idênticos. A resolução em detectores proporcionais é, em princípio, consequência da flutuação estatística nos vários processos de produção de carga, como na ionização inicial e nos processos de multiplicação. Em uma situação ideal, supondo que há somente um tipo de interação da partícula incidente com os átomos do gás, o número de elétrons/íons produzidos seria exatamente proporcional à energia inicial e a flutuação neste caso não existiria.

De um modo geral, a resolução dos detectores proporcionais varia em torno de 5 a 10% da energia medida (CEMBER, 2009). Alguns tipos especiais de detectores proporcionais são de grande utilidade para usos específicos. Um deles é o detector 4π , onde a fonte é

totalmente inserida dentro do volume sensível, o que permite uma eficiência de contagem de praticamente 100% para radiações de baixa energia (KNOLL, 2010).

4.12 MÉTODO INSTRUMENTAL PARA ANÁLISE DE METAIS

Os métodos que dependem da medição de propriedades elétricas, e os que estão baseados na determinação da absorção da radiação, ou na medida da intensidade de radiação emitida, exigem o emprego de um instrumento e, por isso são denominados métodos instrumentais. Os sistemas instrumentais aplicados à análise e controle, são amplamente reconhecidos como métodos rápidos, que requerem menos separações químicas, seguros e sensíveis, sendo aplicados nas mais diversas áreas do conhecimento humano (BAREFOOT; VANLOON, 1996).

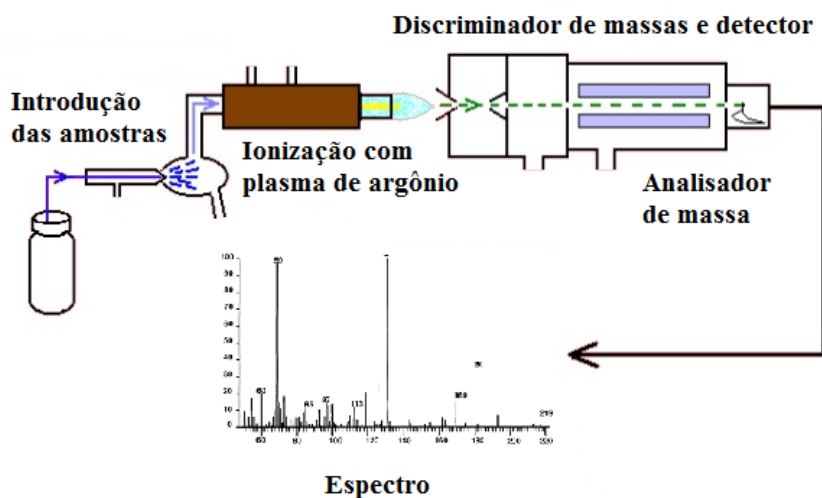
4.12. 1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massas é uma ferramenta versátil e pode ser empregada para a determinação qualitativa e quantitativa de um ou mais elementos em amostras de materiais de interesse. A espectrometria de massa tem como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar, aliada à alta sensibilidade, portanto, trata-se de uma técnica adequada para a rápida caracterização de vários tipos de materiais de ocorrência natural (QUEVAUVILLER, 2005).

Unsworth e seus colaboradores (2001) determinaram urânio e tório em águas naturais utilizando o ICP-MS e nessa pesquisa atingiram limites de detecção da ordem de 0,015 ng/mL para urânio e 0,006 ng/mL para o tório. Recentemente Maxwell e colaboradores (2015) analisaram amostras de águas subterrâneas na Nigéria, o estudo apresentou a determinação de atividades específicas para urânio a partir de medidas de concentração do metal, em água, obtidas com a utilização do ICP-MS.

O ICP-MS utiliza como fonte de ionização um plasma de argônio de alta energia, e como detector, um espectrômetro de massas de alta ou baixa resolução. A técnica encontra aplicações em laboratórios de pesquisa, em áreas como: nuclear, química, meio ambiente, geologia, geoquímica, e controle de materiais (KRACHLER, 2012). Na Figura 6 pode ser observado o esquema de um ICP-MS tipo quadruplo, tal como o utilizado neste trabalho, sendo atualmente o instrumento mais empregado para análises rotineiras.

Figura 6 - Diagrama das principais etapas do ICP-MS



Fonte: Próprio autor

Uma análise por espectrometria de massas atômicas envolve as seguintes etapas: (1) atomização; (2) conversão de uma fração substancial dos átomos formados na etapa de atomização em uma corrente de íons; (3) separação dos íons formados em função da razão massa/carga (m/z); (4) contagem do número de íons de cada tipo ou medida da corrente iônica produzida quando íons formados a partir da amostra incidem em um transdutor apropriado (SKOOG, 2009).

O plasma é um gás parcialmente ionizado, formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência acoplada ao gás argônio, contendo alta concentração de elétrons e cátions, tornando-o um condutor elétrico. É utilizado como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e sólidas. Como o plasma opera a temperaturas muito mais elevadas que uma chama, ele pode produzir mais átomos e excitá-los em maior quantidade. A temperatura mais elevada produz também íons do elemento de interesse (ZHANG *et al.* 2011).

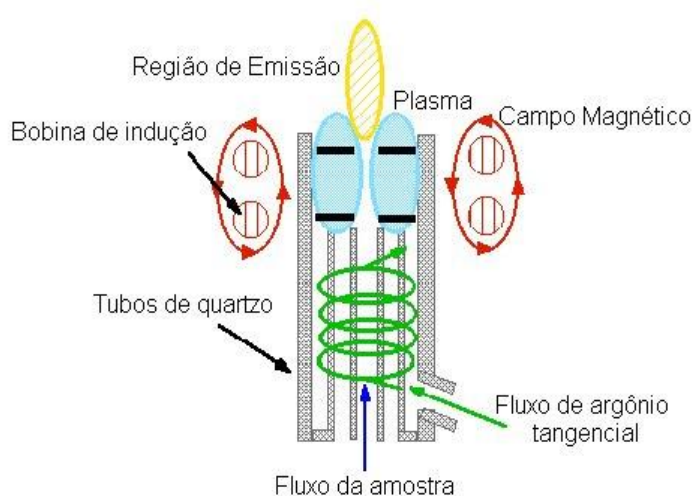
Em geral, os limites de detecção com fonte de plasma indutivamente acoplado são tão bons quanto, ou até melhores, do que outros procedimentos espectroscópicos atômicos (FEIST; MIKULA, 2014). Na Tabela 9 pode ser observado uma comparação entre os limites de detecção para alguns desses métodos.

Tabela 9 - Comparação entre limites de detecção

MÉTODO	número de elementos detectados por faixas de concentração em mg/kg				
	< 1	1 - 10	11 - 100	101 - 500	> 500
Emissão em ICP	9	32	14	6	0
Emissão atômica por chama	4	12	19	6	19
Fluorescência atômica por chama	4	14	16	4	6
Absorção atômica por chama	1	14	25	3	14

Fonte: SKOOG (2009).

Convém observar que em concentrações inferiores a 10 µg/kg, o número de elementos detectados por excitação com plasma, é maior de 2 a 3 vezes, quando comparado com outros métodos de absorção ou emissão. A Figura 7 representa um esquema ilustrativo da tocha utilizada para produção do plasma no ICP-MS, formada por tubos de quartzo concêntricos, circundada por uma bobina de indução resfriada a água ou ar (SKOOG, 2009).

Figura 7 - Ilustração da tocha de plasma acoplado indutivamente.

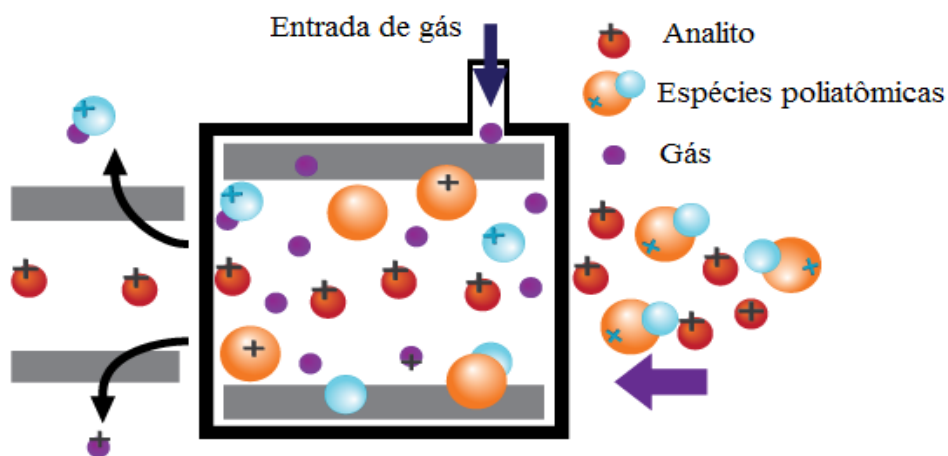
Fonte: American Association for the Advancement of Science (2008).

A formação do plasma é iniciada por uma centelha elétrica obtida em uma bobina de tesla. Uma corrente alternada de radiofrequência cria um campo magnético flutuante que induz um movimento circular aos elétrons e íons argônio. Como resultado de inúmeras colisões com o gás ionizado se origina um calor resistivo que promove temperaturas da ordem de 10.000 K na base do plasma, e de 6.000 a 8.000 K, a uma distância de 15 a 20 cm da bobina, onde a emissão é efetivamente medida. Nessas temperaturas elevadas, a parte externa

da tocha deve ser termicamente isolada, o que é feito através de um fluxo tangencial de argônio (SKOOG, 2009).

O ICP produz, eficientemente, íons para o espectrômetro de massas (MS) conforme ilustrado na Figura 8. Para transportar os íons para o MS, é usada uma interface com bomba de vácuo de estágio múltiplo. Os íons são extraídos do plasma, que se encontra a uma pressão atmosférica, para o espectrômetro de massa à baixa pressão, através de um cone de amostragem refrigerado. Na região de baixa pressão ocorre a expansão do gás, contudo, antes, uma fração dos íons passa através de outro cone, denominado *skimmer*, e a maior parte do argônio gasoso é bombeada para fora. Os íons são focalizados diretamente no caminho do analisador de massas usando lentes que são eletrodos submetidos a diferentes voltagens. A principal função da interface é reduzir a pressão e a intensidade do feixe, minimizando a perda de íons. As lentes melhoram a sensibilidade e os limites de detecção instrumental (SKOOG, 2009).

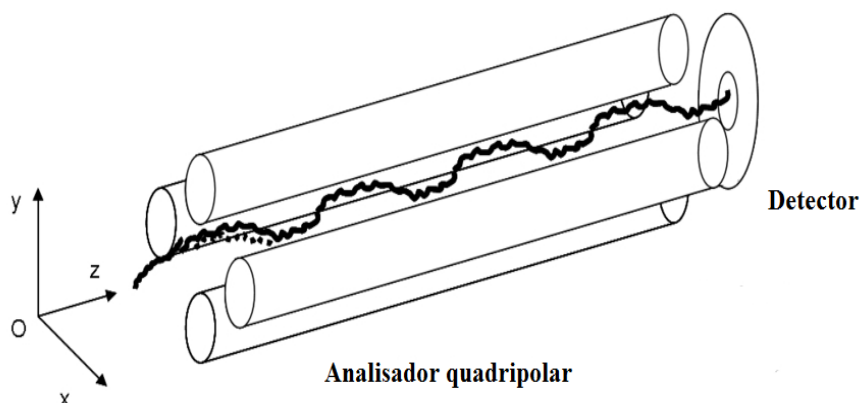
Figura 8 - Ilustração de um analisador de massas



Fonte:Brooksapplied (2017)

O tipo mais comum de espectrômetro de massas utilizado é o analisador de massas quadripolar. Esse instrumento é mais compacto, de menor custo e mais robusto do que a maioria dos outros tipos de espectrômetros de massa. A parte física mais relevante em um instrumento quadripolar são as quatro barras cilíndricas e paralelas que atuam como eletrodos, conforme observado na Figura 9 (QUEVAUVILLER, 2005).

Figura 9 - Analisador de massas quadrupolar



Fonte: Próprio autor

As barras opostas são conectadas eletronicamente através de uma fonte variável, onde um par está conectado ao polo positivo e o outro ao polo negativo. Para obter um espectro de massas com o dispositivo, os íons são acelerados para o espaço entre as barras por uma diferença de potencial de 5 a 10V. Portanto, em um dado momento todos os íons, exceto aqueles que apresentam um valor determinado de m/z , atingem as barras e são convertidos em moléculas neutras. Consequentemente, apenas íons que tem valores m/z em um intervalo limitado alcançam o transdutor. Comumente, os instrumentos quadrupolares distinguem facilmente íons que diferem por uma unidade de massa atômica (QUEVAUVILLER, 2005).

Outra vantagem que pode ser apontada pela utilização do ICP-MS é em relação aos espectros produzidos, geralmente são mais fáceis e simples de interpretar em relação aos espectros de outras técnicas. Inicialmente os usuários do ICP-MS alimentaram esperanças na existência de um método livre de interferências. Contudo essa expectativa não se concretizou, e problemas de interferência são muitas vezes encontrados em espectrometria de massas atômicas. Normalmente as interferências espectroscópicas ocorrem quando uma espécie iônica no plasma apresenta o mesmo valor m/z , com um íon do analito (SKOOG, 2009).

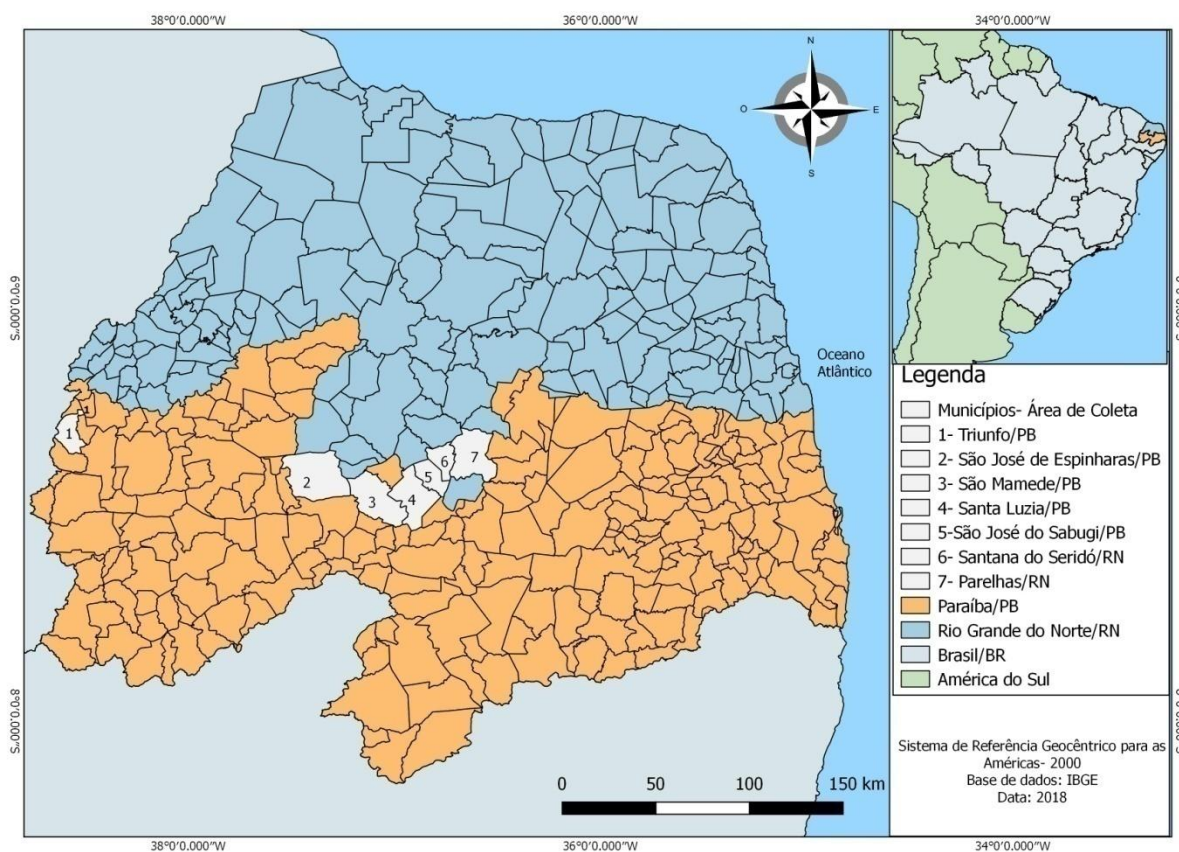
Além das vantagens supracitadas, outro atrativo da ICP-MS são os baixos valores para os limites de detecção apresentados pela técnica. Normalmente, os limites de detecção com espectrometria de massas variam de 0,02 a 0,7 $\mu\text{g/L}$ com a maioria dos elementos da tabela periódica no intervalo compreendido entre 0,02 e 0,1 $\mu\text{g/L}$ (FEIST; MIKULA, 2014).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de abrangência da pesquisa estendeu-se pelos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, mesorregiões da Borborema, Central Potiguar e Sertão Paraibano, especificamente nas microrregiões do Seridó Oriental, Sertão Paraibano e do Seridó Ocidental. Conforme observado na Figura 10, os trabalhos em campo foram concentrados nos municípios de Parelhas e Santana do Seridó no Rio Grande do Norte, além de Santa Luzia, São Mamede, São José do Sabugi, São José de Espinharas e Triunfo na Paraíba.

Figura 10 - Área de estudo



Fonte: próprio autor

As principais atividades econômicas dos municípios são: agropecuária, agricultura e comércio. Entretanto, convém salientar que, além das atividades supramencionadas, a economia dos municípios de Parelhas e Santana do Seridó, recebem um aporte financeiro proveniente da mineração.

Adotando-se a estimativa populacional de 2017, elaborada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), elaborou-se um descritivo da população de cada município (Tabela 10).

Tabela 10 - Descrição populacional dos municípios contemplados na pesquisa.

MUNICÍPIO	ÁREA km ²	POPULAÇÃO			D _{demográfica} hab/km ²	DOMICÍLIO		
		Urbana	Rural	Total		Urbano	Rural	Total
PA	513,51	17.097	3.257	20.354	39,64	5.088	972	6.060
SS	188,40	1.642	884	2.526	13,41	496	229	725
SJS	206,92	2.566	1.444	4.010	19,38	747	388	1.135
SL	455,72	13.541	1.178	14.719	32,30	4.008	344	4.352
SM	530,73	5.966	1.782	7.748	14,60	1.837	508	2.345
SJE	725,66	1.617	3.143	4.760	6,56	1.295	812	2.107
TF	219,87	4.309	4.911	9.220	41,93	2.548	1.304	3.852

SS:Santana do Seridó; SJS:São José do Sabugi; SL:Santa Luzia; SM: São Mamede;PA:Parelhas;SJE:São José de Espinharas; TF:Triunfo; D:densidade.

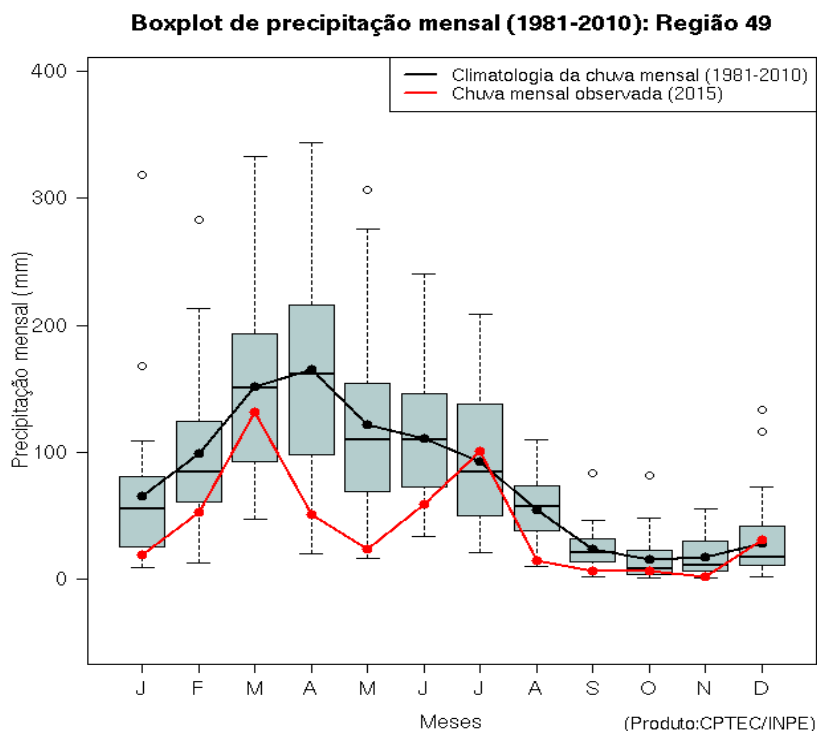
Fonte: IBGE (2017).

De acordo com os dados obtidos a partir de um levantamento realizado pelo Serviço Geológico do Brasil, em relação à oferta hídrica de água subterrânea no Nordeste brasileiro, dentre os 14.617 domicílios inseridos nos municípios em que foi realizada a pesquisa, 8.961 domicílios, ou seja, 61,44%, utilizam água proveniente da rede geral de abastecimento, os demais, utilizam, predominantemente, como fonte hídrica para consumo, água de origem subterrânea (CPRM, 2017).

5.2 COLETA E ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

O conhecimento do regime pluviométrico de um local é essencial para caracterização do clima e o entendimento da relação do mesmo com os processos de remoção de material particulado, a quantidade de substâncias depositadas e/ou transportadas pela chuva. Nesse sentido as coletas das amostras foram realizadas em 2015, conforme pode ser observado na Figura 11. Nesse período, a área estudada esteve sobre forte escassez de chuvas, portanto, na escolha do meses adequados para realização das coletas, foram observadas as taxas de precipitação pluviométrica média dentro da climatologia de chuva (1981 a 2010).

Figura 11 - Evolução mensal e sazonal das chuvas.



Fonte: CPTEC/INPE (2016).

As coletas foram realizadas nos meses de abril e outubro, considerando a estimativa pluviométrica (1981-2010), entretanto, conforme observado na Figura 11, no período de coleta das amostras (2015) as estimativas não se confirmaram, onde foram observadas baixas precipitações pluviométricas para o período de coleta, o que inviabilizou a correlação entre os dados das estações seca e chuvosa.

No procedimento de coleta e preservação das amostras, foram adotadas as recomendações estabelecidas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* - seção 7010 B (RICE, 2017). As amostras foram coletadas em recipientes de polietileno com capacidade para 10 L, previamente descontaminados por 12 horas com HNO_3 1M. Antes de iniciar cada coleta, os galões foram ambientados com a água a ser coletada, procedendo-se com três enxágues. Concomitantemente, foram realizadas medições "in situ" para oxigênio dissolvido, pH, condutividade, turbidez e temperatura.

Uma vez coletadas e acondicionadas, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. No laboratório foram submetidas a um processo de filtração, uma vez que o objetivo principal deste estudo foi à caracterização de metais e radionuclídeos dissolvidos nas águas subterrâneas. A primeira filtração foi realizada com papel de filtro contendo fibra de celulose JP 40, com 7 cm de diâmetro e porosidade de 25 μm , para retirada de partículas em suspensão e sedimentos. Na segunda filtração, foi empregado papel de filtro JP 42, com 7 cm de diâmetro e porosidade de 20 μm para retirada das espécies orgânicas. Posteriormente ácido nítrico ultrapuro (60%) foi adicionado até um $\text{pH} < 2$, evitando dessa forma, a sorção de radionuclídeos às paredes dos recipientes.

5.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

Várias técnicas foram empregadas para investigar a qualidade das águas analisadas, tais como: contagens de emissões alfa/beta total ut detector proporcional de fluxo gasoso, espectrometria gama de alta resolução para caracterização de ^{226}Ra e ^{228}Ra ; espectrometria de massa para determinação dos metais e a análise dos parâmetros físico-químicos pelos métodos convencionais.

5.3.1 Determinação das concentrações alfa e beta total

Para determinar as concentrações alfa e beta total foi seguida a metodologia estabelecida no IAEA/AQ/19 (IAEA, 2010), onde as amostras foram submetidas a processo de aquecimento até atingir à secura em plaquetas de aço inoxidável, em uma faixa de temperatura entre 70 - 90°C. Para cada 20 cm^2 de área da plaqueta foi tomado um volume de amostra que não excedeu 100 mg de resíduo para medidas alfa e 200 mg de resíduo para medidas beta.

Na aquisição dos dados referentes às contagens alfa/beta total foi utilizado um contador proporcional de fluxo contínuo, modelo S5E/S5APC, de baixa radiação de fundo e marca CANBERRA®, instalado na Seção de Análises Radiométricas (SECARA) do Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB), do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE).

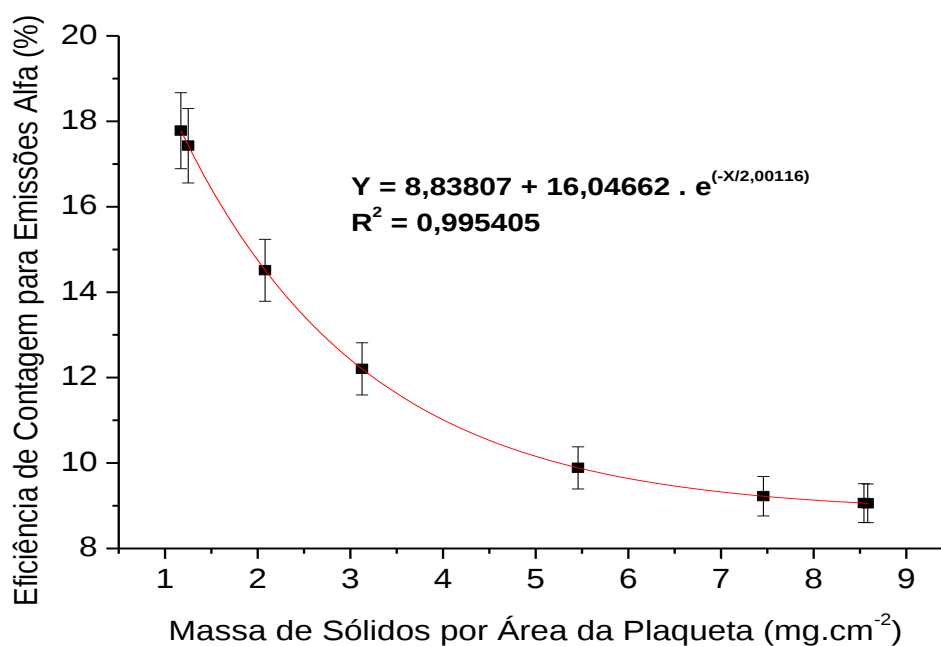
O equipamento apresenta uma massa de 324 kg, volume físico de (75 x 58 x 76) cm; possibilidade de operação em intervalos de 0 - 50°C para temperatura e 0 - 80% de umidade relativa no ar; tempo de contagem ajustável entre (0,2 e 9.999) minutos; adaptação automática a tensão e frequência; tempo morto $\leq 1,5\%$; eficiência $\geq 38\%$ para emissões alfa (^{210}Po) e $\geq$

45% para emissões beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), considerando um padrão NIST rastreável, geometria 2π , fonte pontual (5,08 x 0,3 cm) e plaqueta de inserção de 0,3 cm de diâmetro. Convém ressaltar que a eficiência de contagem pode sofrer variações em função da tensão, distância do detector e espessura da fonte.

Para calibração e determinação da eficiência de contagem do detector foram utilizadas fontes padrão de ^{241}Am (emissor alfa) certificação 18S07 - IRD e $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (emissor beta) certificação 20S07 - IRD, com atividades de 579,82 Bq e 2.026,12 Bq, respectivamente. A geometria das fontes foram em 2π e o tempo de aquisição das contagens foram ajustados em 5 minutos. As eficiências de contagem para o detector foram de $49,56 \pm 1,05\%$ para contagem alfa e de $47,12 \pm 0,99\%$ para beta. A leitura de fundo para medidas alfa e beta, que foram realizadas em triplicatas foi de $0,0037 \pm 0,0012$ Bq e $0,0193 \pm 0,0030$ Bq, nessa ordem.

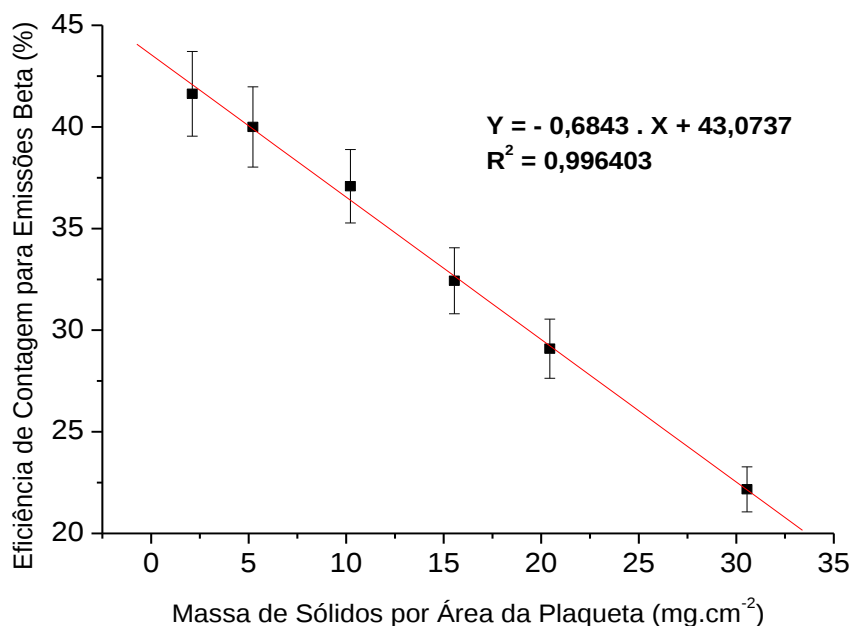
Na determinação dos modelos matemáticos para a correção da auto absorção da radiação alfa e beta, apresentados nas Figuras 12 e 13, foram utilizados padrões fornecidos pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD, com atividades de 4 Bq L^{-1} de ^{241}Am e ^{137}Cs . As soluções foram preparadas, a partir dos padrões em água purificada (18 M Ω), apresentaram quantidades de carbonato de sódio (P.A) que variaram entre 0 e 200 mg do sal.

Figura 12 - Correção da auto absorção alfa.



Fonte: Próprio autor

Figura 13 - Correção da auto absorção beta.



Fonte: Próprio autor

As Equações 6 e 7 indicam os algoritmos para correção da auto absorção em função da massa de soluto (m) por área (cm²) das plaquetas.

$$\varepsilon_{\alpha} = 8,83807 + 16,04662e^{(-m/2,00116)} \quad (6)$$

$$\varepsilon_{\beta} = 43,0737 - 0,6843m \quad (7)$$

Os valores dos ajustes foram significativos, 0,9954 para o modelo da auto absorção alfa e 0,9964 para beta. As concentrações das atividades alfa/beta total e as incertezas das medidas foram determinadas a partir das Equações 8 e 9, respectivamente.

$$A = \frac{C_a - C_b}{60\varepsilon v} \quad (8)$$

$$E = \frac{t\sigma}{60\varepsilon} \quad (9)$$

Nas equações citadas acima, A representa a atividade da amostra, C_a a taxa de contagem bruta da amostra, C_b a taxa de contagem bruta do branco, ε a eficiência em função da massa de sais, v o volume da amostra, σ a incerteza da taxa de contagem, t (t - student em nível de 95% de confiança).

O limite de detecção foi determinado a partir da Equação 10 definida pela normativa DOQ-CGCRE-008, estabelecida pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2011).

$$LD = \bar{X} + ts \quad (10)$$

Nesta equação, $\bar{X}$ representa a média dos valores dos brancos da amostra; t o valor tabelado t - student com 95% de significância; e s o desvio padrão dos brancos da amostra.

Para avaliar a qualidade do procedimento foram realizadas análises e testes em soluções de concentrações com atividades alfa e beta entre 0,5 a 1,3 Bq/L e de 1,0 a 4,0 Bq/L, respectivamente, elaboradas pelo Instituto Nacional de Radioproteção e Dosimetria (IRD) e utilizadas para processo de intercomparação entre laboratórios.

Convém observar que, as soluções foram tratadas usando o mesmo procedimento adotado para amostras estudadas. Os resultados das análises apresentaram os valores de $0,9 \pm 0,2$ Bq/L para medidas alfa, e de $2,0 \pm 0,6$ Bq/L para medidas beta. Evidenciando uma metodologia confiável, uma vez que os dados empíricos estão compreendidos dentro da margem estabelecida na intercomparação.

5.3.2 Análise dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra

A caracterização e quantificação dos isótopos do rádio foram realizadas através de análises por espectrometria gama de alta resolução. Na obtenção dos dados referentes às medidas espectrométricas gama, foi utilizado um detector semiconductor, instalado no Laboratório de Radioquímica e Análises Nucleares (LABRAN), do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

O preparo das amostras de água envolveu a redução do volume de cada amostra por processo de evaporação, com temperatura variando entre 70 e 90°C. Posteriormente as amostras foram pesadas e acondicionadas em recipientes cilíndricos de polietileno com espessura de 0,8 mm, diâmetro de 56 mm e altura 60 mm, hermeticamente fechados e selados para estabelecer o equilíbrio radioativo secular entre ^{226}Ra , ^{228}Ra e seus descendentes de meias-vidas curtas, a partir do qual foram iniciadas as análises após no mínimo, 30 dias do acondicionamento.

O sistema de medidas é composto por um detector HPGe, marca: Canberra[®], modelo GX2518, cilíndrico coaxial 4,54 cm de diâmetro externo e volume ativo de 41,1 cm³ e janela de Berílio. Sua resolução é de 1,8 keV para a energia de 1.332 keV do ⁶⁰Co, apresentando eficiência intrínseca relativa de 25%.

O detector foi montado em um criostato com capacidade máxima para 30 L de nitrogênio líquido e apresenta um consumo de 1,8 L/dia de nitrogênio. O detector foi acoplado a um pré-amplificador modelo EAGLE Plus MCA (*Multichannel analyzer*) digital contendo 4.096 canais e a um programa computacional Genie 2000, ambos da marca Canberra[®].

A tensão de operação do pré-amplificador foi ajustada em 3 kV, conforme especificação do fabricante. O multicanal transforma em sinais digitais os pulsos lineares, procedendo à separação por intervalos de energia. No monitor do computador, o resultado é obtido através de um espectro que correlaciona o número de contagens e a amplitude do pulso (energia).

As análises dos espectros obtidos foram realizadas utilizando o programa Genie 2000 da marca Canberra[®]. Este programa permite que se escolha uma janela espectral e fornece automaticamente informações sobre o fotopico em análise. As janelas espectrais selecionadas foram definidas ajustando-se o ROI (*region of interest*) com razão gaussiana mais próxima possível de 1 e menor desvio padrão da área líquida do pico, para cada uma das amostras e dos padrões utilizados.

Para a calibração em eficiência foram utilizadas fontes padrões de ²²⁶Ra (C/02/A09 IRD) e ²²⁸Ra (C/01/A09 IRD), certificadas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). As condições físicas padronizadas para realização das medidas foram: (a) tempo das aquisições em 14.400 segundos; (b) padrões posicionadas diretamente no detector, 0 cm, sem interposição de barreiras; (c) tempo morto ajustado em função dos níveis de radiação das fontes; (d) temperatura do laboratório padronizada em aproximadamente 26°C; (e) umidade em torno de 46%.

Na elaboração da curva de calibração em eficiência em energia, foram selecionadas algumas transições gama específicas, conforme descrito na Tabela 11, utilizando-se como critério de escolha, as probabilidades de emissão pelos núcleos de cada isótopo do rádio e descendentes, assim como, regiões com menor possibilidade de interferência.

Tabela 11 - Fotopicos de interesse para ^{226}Ra e ^{228}Ra .

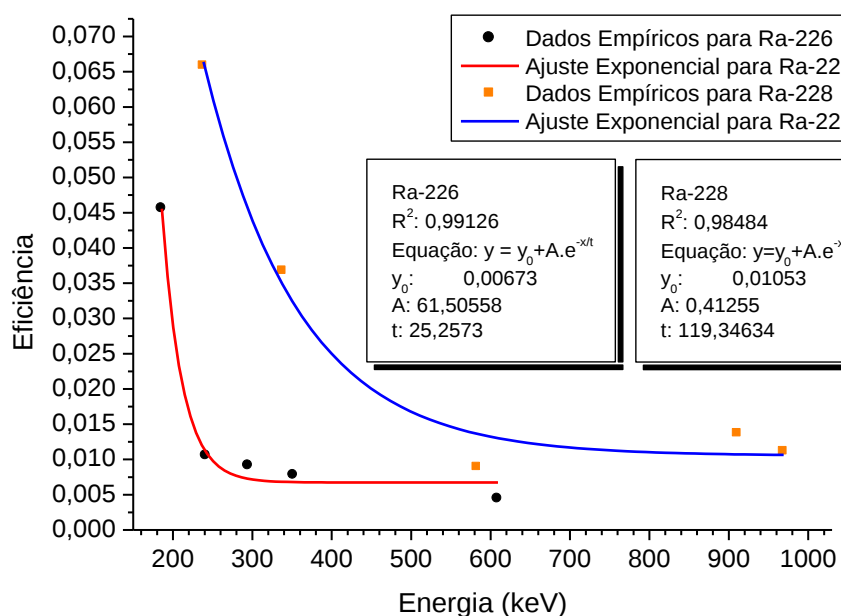
Ra-226					
$E_{teórica}$ (keV)	$E_{experimental}$ (keV)	γ	Emissor	ε	Resolução
186,10	186,22	0,035	^{226}Ra	0,04557	0,01139
241,98	242,17	0,075	^{214}Pb	0,01051	0,00880
295,21	295,67	0,185	^{214}Pb	0,00910	0,00769
351,92	352,66	0,358	^{214}Pb	0,00774	0,00651
609,31	611,18	0,448	^{214}Bi	0,00438	0,00460
Ra-228					
$E_{teórica}$ (keV)	$E_{experimental}$ (keV)	γ	Emissor	ε	Resolução
238,63	238,82	0,433	^{212}Pb	0,06580	0,00909
338,33	338,97	0,113	^{228}Ac	0,03669	0,00659
583,19	584,86	0,852	^{208}Tl	0,00887	0,00480
911,21	914,49	0,266	^{228}Ac	0,01367	0,00390
968,97	972,51	0,162	^{228}Ac	0,01113	0,00371

E: energias; γ : probabilidade de emissões gama; ε : eficiência.

Fonte: Próprio autor.

Após as aquisições, os espectros foram analisados, as eficiências determinadas para cada energia e os resultados plotados em um programa estatístico para elaboração de modelo semi-empírico que explica o comportamento das eficiências em função da energia gama do radionuclídeo. Na Figura 14 estão relacionados os dados empíricos e o modelo de ajuste adotado para definir a curva de eficiência em energia para os padrões de ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Figura 14 - Curvas de eficiência em energia.



Fonte: Próprio autor.

O ajuste e modelagem permitiram obter a Equação 11, utilizada para determinar as eficiências ajustadas em energia.

$$y = y_0 + A \cdot e^{-x/t} \quad (11)$$

Nesta equação, y representa a eficiência em energia a ser determinada; x a energia da transição gama de interesse e y_0 , A , t , os parâmetros de ajustes, onde os valores para os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra são apresentados na Figura 14.

Atribuindo-se os parâmetros obtidos através do programa estatístico na Equação 11, foram obtidos os algoritmos representados pelas Equações 12 e 13, que permitiram os cálculos das eficiências ajustadas, considerando as faixas de energia de interesse, com relação ao ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente.

$$\varepsilon_{Ra-226} = 0,00673 + 61,50558 \cdot e^{-E/25,2573} \quad (12)$$

$$\varepsilon_{Ra-228} = 0,01053 + 0,41255 \cdot e^{-E/119,34634} \quad (13)$$

A curva de eficiência em energia é de suma importância quando se pretende realizar medidas quantitativas em amostras contendo radionuclídeos. De acordo com Santos Júnior e colaboradores (2009), o gráfico que representa as curvas de eficiência, tem como parâmetro as eficiências de contagens determinadas em função do radionuclídeo emissor gama e das energias características.

Essas curvas podem ser consideradas o ponto de partida na determinação das eficiências de contagens, e com base nestas, as atividades específicas dos radionuclídeos estudados foram determinadas conforme Equação 14, a partir da comparação da atividade medida de um radionuclídeo filho, presente na amostra, assumindo-se o estado de equilíbrio radioativo.

$$A = \frac{\int_{a=u}^i X_a - BG}{\varepsilon \gamma t v} \quad (14)$$

Onde: A indica a atividade específica do radionuclídeo analisado em Bq/L; u corresponde ao canal inicial da região de interesse do fotopico, i indica o canal final da região de interesse do fotopico, X_a representa a contagem em cada canal e BG (background); ε representa a eficiência ajustada; γ está associado à probabilidade de emissão gama; t o tempo e v o volume da amostra.

Convém salientar que, foi subtraída das medidas empíricas, a atividade do fundo radioativo (branco), bem como, amostras e branco, foram submetidas à contagem por um período de 86.400 s, obedecendo à mesma geometria de detecção.

Os erros na determinação das atividades específicas dos radionuclídeos estudados estão principalmente associados à incerteza na determinação das áreas dos picos presentes nos espectros das amostras e radiação de fundo, conforme apresentado na Equação 15 (HANAN *et al.*, 2013).

$$\delta_n = \sqrt{\frac{r_{oy}}{t_o} + \frac{r_{sy}}{t_s}} \quad (15)$$

Considerando que: r_{oy} , r_{sy} correspondem às taxas de contagens líquida na linha gama (y) para o background e amostra, respectivamente; t_o é o tempo de contagem real do background; e t_s o tempo de contagem para a amostra.

Na determinação do limite de detecção (**LD**) foram realizadas medidas intercaladas da radiação de fundo. Definidas as contagens do background, os limites de detecção foram estabelecidos a um nível de confiança de 95% a partir da Equação 16, reformulada de Currie (1968).

$$LD = 2,71 + 4,66\sqrt{N_{BG}} \quad (16)$$

Convém ressaltar que, nesta equação, N_{BG} indica o número de contagens para o espectro do background. As atividades mínimas detectáveis (MDA) das medidas de raios gama foram calculadas pela Equação 17 (Currie, 1968).

$$MDA = \frac{LD}{\epsilon \gamma t v} \quad (17)$$

Nesta equação, **LD** representa o limite de detecção; ϵ a eficiência no fotopico; γ a probabilidade de emissão gama; t tempo e v volume.

Na determinação da concentração em atividade dos radioisótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , foram inicialmente escolhidos vários picos em função de suas probabilidades de emissão gama. Em seguida, foram observados nos espectros, os picos presentes nos padrões e radiação de fundo, e assim, foram selecionados aqueles que apresentaram os menores níveis de interferência.

Entre as transições gama normalmente utilizadas para a determinação indireta do ^{226}Ra e do ^{228}Ra , foi possível perceber que nas amostras analisadas, para a determinação do ^{226}Ra as

energias de 351,92 keV e 609,31 keV apresentaram pequenas discrepâncias em suas atividades. O mesmo sendo observado na determinação do ^{228}Ra para as energias de 911,21 keV e 968,97 keV, o que possibilitou quantificar os isótopos selecionando os fotopicos com menor margem de erro nas regiões de interesse.

5.3.3 Determinação das doses efetivas

Para o cálculo das doses efetivas foram adotadas estimativas da ingestão de água com base nos critérios estabelecidos pela WHO (2011), que está de acordo com *Food and Nutrition Board* (2004), e refere-se a uma estimativa mais realista da taxa média anual de consumo de água para diferentes faixas etárias da população, focando o clima tropical do nordeste brasileiro. Convém destacar que foi estimado um consumo médio anual de 256 L para crianças com idade inferior a 1 ano, 475 L para faixa etária de 1 a 2 anos, 584 L para faixa etária de 2 a 7 anos, 804 L para faixa etária de 7 a 12 anos, 986 L para faixa etária de 12 a 17 anos, e de 1.168 L para maiores de 17 anos.

A Equação 18 representa a expressão utilizada para o cálculo da dose efetiva interna anual total devido a ingestão de água, que inclui a contribuição de todos os núclídeos radioativos, exceto o ^{222}Rn e seus produtos de decaimento.

$$\dot{H} = \sum A_r C_s W_a \quad (18)$$

Nesta equação, $\dot{H}$ (mSv/a) corresponde a taxa de dose efetiva anual total, A_r (Bq/L) a atividade específica do radionuclídeo; C_s (mSv/Bq) o coeficiente de dose específico do radionuclídeo em função da faixa etária (ICRP, 2012) e W_a (L/a) a taxa de consumo médio anual de água.

Na Tabela 12 estão indicados os valores dos coeficientes de dose efetiva comprometida para membros do público que foram compilados da ICRP-119 e adotados para calcular a dose efetiva anual em relação aos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Tabela 12 - Coeficientes de dose por ingestão de água para membros do público (Sv/Bq) em função da faixa etária.

ISÓTOPO	FATOR POR FAIXA ETÁRIA (10^{-6})					
	≤ 1	1 - 2	2 - 7	7 - 12	12 - 17	> 17
^{226}Ra	4,7	0,96	0,62	0,80	1,5	0,28
^{228}Ra	30	5,7	3,4	3,9	5,3	0,69

Fonte: ICRP - 67.

5.3.4 Risco acumulativo para carcinoma e carcinoma ósseo devido à incorporação de ^{226}Ra e ^{228}Ra

No presente estudo, o risco acumulativo para carcinomas foi estimado levando em consideração uma expectativa de vida no Brasil de 70 anos. Para a incidência de carcinoma, apenas a ingestão durante 60 anos foi considerada efetiva, uma vez que o período mínimo de latência para a ocorrência deste tipo de câncer é de 10 anos. Para a incidência de sarcomas ósseos, assumiu-se a ingestão durante 65 anos, tendo em vista que, neste caso, o período de latência é de 5 anos (Rowland *et al.*, 1978).

A ingestão foi convertida em incorporação do rádio na corrente sanguínea através de um fator de absorção gastrointestinal de 21% (ICRP 119, 2012). Além disso, o consumo diário foi assumido como sendo de 3,2 L, respeitando as recomendações estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011).

Com base nestas considerações, para a avaliação do risco foi considerado o método proposto por Jacomino *et al.*, (1996), para estimar a incidência de osteosarcoma e carcinoma de crânio, promovidas pela ingestão de água, considerando a incorporação de rádio no sangue, e ponderando a atividade do ^{228}Ra em 2,5 vezes em relação a ^{226}Ra para a incidência de osteosarcoma. De acordo com os autores, as relações que proporcionam ajustes aceitáveis aos dados epidemiológicos em relação ao sarcoma e carcinoma de crânio estão, respectivamente, descritas nas Equações 19 e 20.

$$I_s = 2,7 \cdot 10^{-10} D_i \quad (19)$$

Sendo: I_s - Incidência anual excessiva para sarcoma ósseo ($\text{pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$); D_i - $(A_{^{226}\text{Ra}} + 2,5 A_{^{228}\text{Ra}})$ incorporada no sangue em Becquerel (Bq).

$$I_c = 4,3 \cdot 10^{-10} D_i \quad (20)$$

Onde: I_c - Incidência anual excessiva para carcinoma de crânio ($\text{pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$); D_i - $A_{^{226}\text{Ra}}$ ingerida em Becquerel (Bq).

Convém observar que na Equação 20, apenas a atividade do ^{226}Ra foi considerada, uma vez que a incidência de carcinomas está consideravelmente associada a acumulação e decaimento do ^{222}Rn nas cavidades do crânio.

5.3.5 Determinação da concentração de metais

Para determinação dos metais dissolvidos, as amostras foram armazenadas em recipientes de polipropileno, previamente descontaminados com solução de ácido nítrico 10% v/v durante 12 horas e lavados com água ultra-pura. As amostras foram filtradas através de membranas de celulose de 0,20 μ m, acidificadas com ácido nítrico a 2% v/v e mantidas sobre refrigeração (4 a 8°C) até o momento da análise com espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

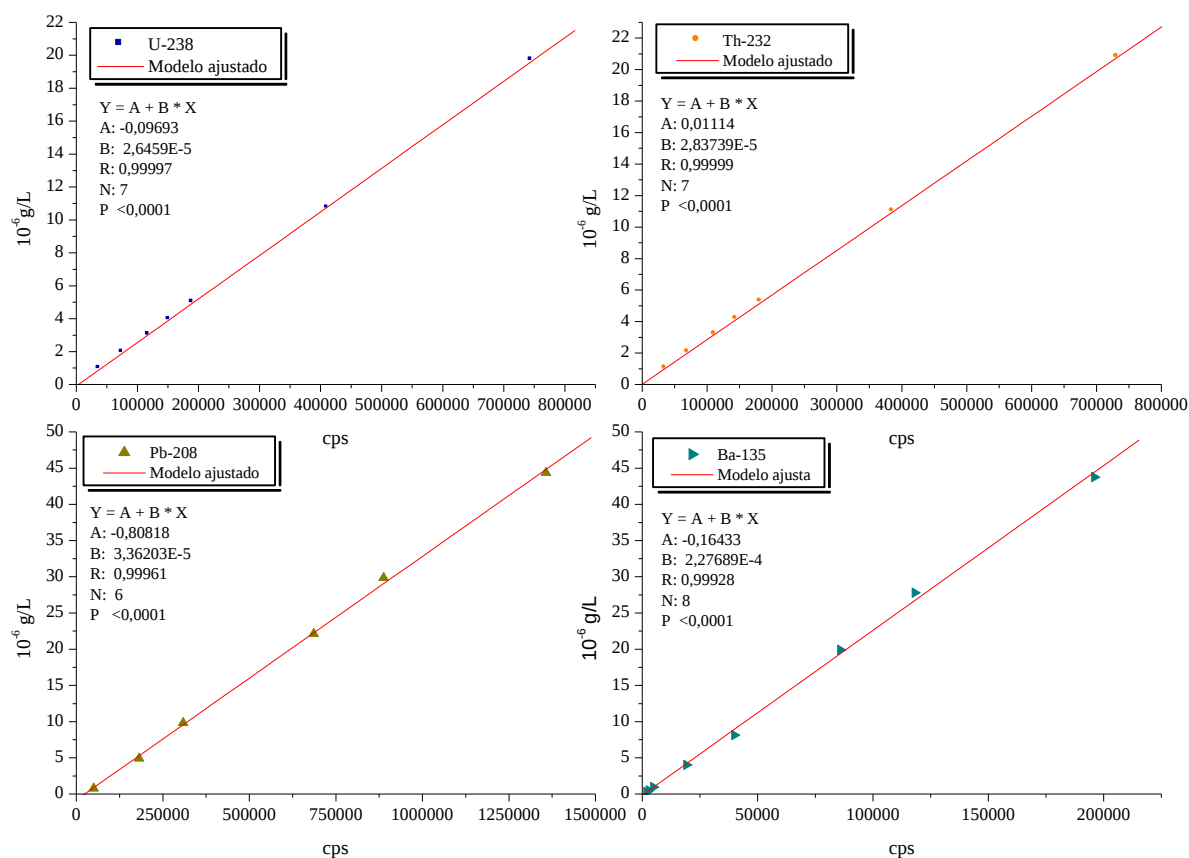
Os ácidos (HNO₃ e HCl) usados na lavagem dos materiais, preservação e digestão das amostras, foram purificados em um destilador de ácidos *sub-boiling distillacid*. A água utilizada na preparação de todas as soluções de trabalho foi obtida através de um sistema de purificação Milli-Q (Gradiente, modelo A10), com resistividade de 18,2 M Ω cm⁻¹. Os recipientes utilizados foram descontaminados, balões volumétricos, béqueres e tubos foram lavados com extran 2%, e imersos em uma solução de 10% (v/v) de HNO₃ por 24h e em seguida, enxaguados de 3 a 5 vezes com água ultrapura e secos em capela antes do uso.

A análise e determinação das concentrações dos metais dissolvidos em água foram realizadas na Seção de Análises Radiométricas (SECARA) do Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB), do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE), onde o preparo das soluções e a manipulação das amostras foram realizados em sala limpa. Em todos os procedimentos analíticos, foram utilizadas soluções multielementares (tune, padrões de calibração, padrões de verificação de calibração e padrões internos, com certificados de análises), ácidos destilados e gás argônio.

A quantificação dos metais de interesse, U, Th, Ba e Pb, foi realizada utilizando um ICP-MS modelo NEXION 300 D (Perkin-Elmer, Norwak, CT), cujas curvas de calibração, conforme Figura 15, foram elaboradas a partir de soluções padronizadas e certificadas de ²³⁸U, ²³²Th, ¹³⁵Ba, ²⁰⁸Pb.

O equipamento operou com argônio de alta pureza (99,999%, White Martins, Brasil). Foi utilizado um nebulizador concêntrico e câmara de nebulização do tipo ciclônica. A radiofrequência (RF) selecionada foi de 1.100 watts no modo pulso e as lentes operando entre 6 e 9 V.

Figura 15 - Curvas de calibração para o ICP-MS



Fonte: Próprio autor

Os resultados das amostras de água foram obtidos usando 50 varreduras de leitura e 3 replicatas. A vazão de gás no nebulizador foi otimizada para 0,5 a 0,8 L min⁻¹ e a bomba peristáltica operou em uma rotação de 20 rpm. Na Tabela 13 são resumidas algumas características da instrumentação utilizada.

Embora o equipamento utilizado disponha de cela de reação dinâmica (DRC-ICP-MS) para remover interferências poliatômicas, foi utilizado o modo padrão com a válvula de DRC vetada. Os limites de detecção do método (LDM) com 95% de significância estatística foram determinados preparando-se 7 (sete) brancos, os quais foram medidos de maneira intercalada durante as leituras das amostras.

Tabela 13 - Instrumentação e parâmetros otimizados para o método proposto.

INSTRUMENTAÇÃO	NEXION 300 D (Perkin Elmer)
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Tocha, bicoinjeter	Quartzo
Lentesiônicas	6 - 9 V
Potência de Radio Frequência (RF)	1100 W
Vazão do gás de Nebulização	0,5 a 1,0 L min ⁻¹
Vazão do gás do plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,2 L min ⁻¹
Isótopos	U, Th, Ba, Pb.
INTERFACE	CONES DE NÍQUEL
Cone de amostragem	1,1 mm de diâmetro do orifício
Skimmer	0,9 mm de diâmetro do orifício
ICP-MS	
Tempo de integração	2000 ms
Replicatas	3
Leituras	1
Vazão	1,0 mL min ⁻¹

Fonte: Próprio autor.

Considerando a normativa DOQ-CGCRE-008, o limite de detecção foi calculado a partir da Equação 21, com resultados variando entre 0,0013 a 0,0485µg/L.

$$LD = X + ts \quad (21)$$

O Limite de Quantificação (LQ) dos analitos foi determinado a partir da Equação 22 adotada no DOQ-CGCRE-008.

$$LQ = X + 10s \quad (22)$$

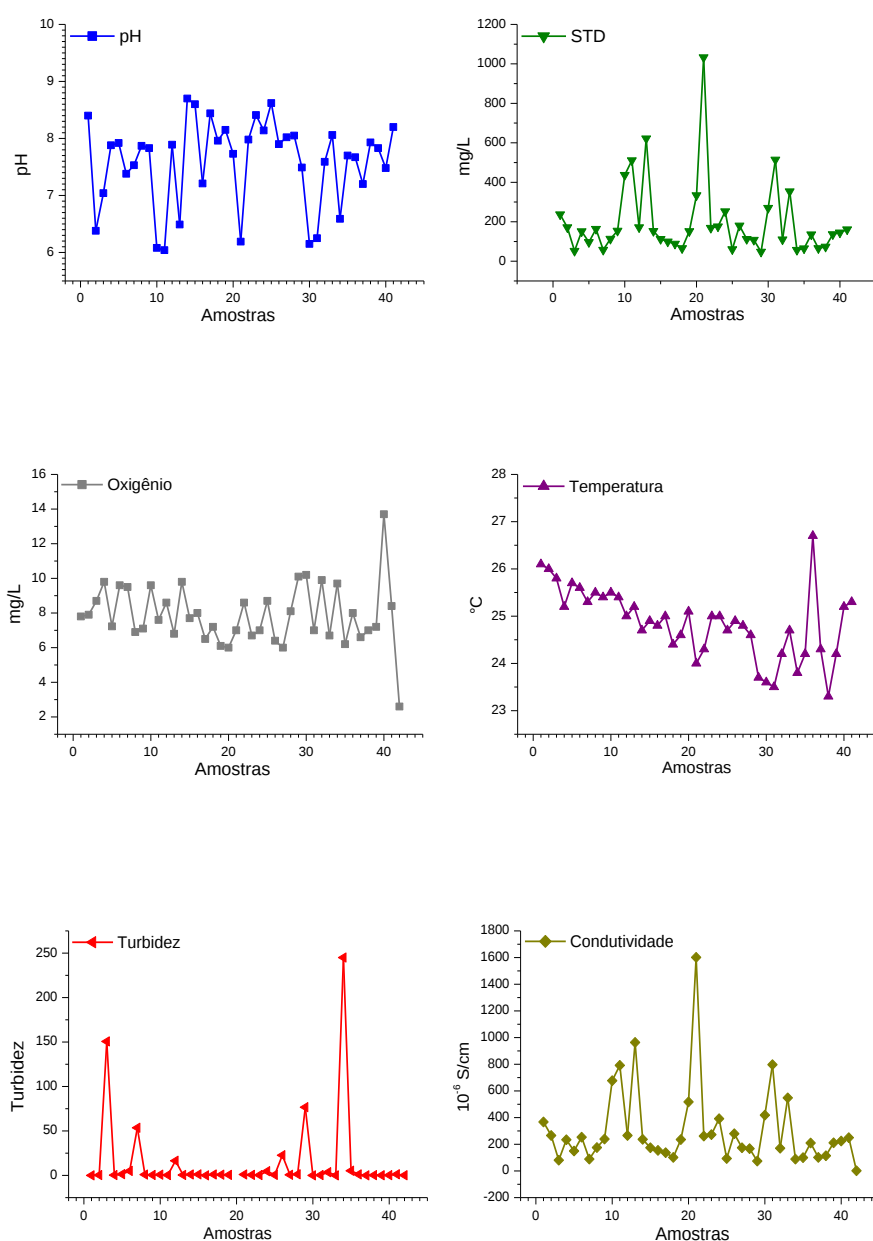
Assumindo que X corresponde a média dos valores dos brancos, e s representa o desvio padrão dos brancos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Os resultados das análises físico-químicas para as amostras de água estão descritos na Figura 16, onde pode ser observado valores gerais referentes aos parâmetros de pH, turbidez, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos.

Figura 16 - Parâmetros Físico-Químicos da água.



Fonte: Próprio autor

A amplitude de variação observada pode ser justificada, conforme afirma Casali (2008), pela composição química das águas quando influenciadas por contaminantes e formação geológica. Dessa forma pode ser evidenciado através da Figura 16, que a composição das águas sofreu alterações, indicando que ocorreram flutuações em suas qualidades.

O pH das amostras analisadas variaram entre 6,04 e 8,70, com média de $(7,58 \pm 0,76)$. De acordo com Chakrabarti e colaboradores (2011), o pH influencia tanto no equilíbrio geoquímico, quanto na solubilidade de muitas espécies incluindo metais na água subterrânea. Além disso, os autores afirmam que a condição de pH básico ($\text{pH} > 7$) promove a precipitação de hidróxidos, diminuindo a mobilidade dos elementos associados. Convém destacar que mais de 75% das amostras analisadas apresentaram valores de pH superiores a 7.

Ainda em relação aos dados do pH foi possível perceber um equilíbrio entre as concentrações de dióxido de carbono (CO_2), íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), uma vez que essas espécies exercem um efeito tampão sobre o pH, razão pela qual pode ser observada uma flutuação do pH nas águas analisadas entre 6,04 e 8,70, com predominância de íons bicarbonato nessa faixa de valores. Outro aspecto a ser observado, refere-se aos valores do pH dessas águas, que estão dentro dos limites da Portaria N° 2914/11, que estabelece valores entre (6,0 - 9,5) como sendo considerados adequados ao consumo humano.

As estimativas dos Sólidos Totais Dissolvidos (STD) variaram de 47,94 a 1.032,82 mg/L, com média de $(199,19 \pm 190,30)$ mg/L. Além disso, é possível inferir que 90,24% das amostras analisadas são consideradas como potáveis, uma vez que apresentam valores para STD inferiores a 1.000 mg/L, que é o valor máximo permitido pela Portaria N° 2914/11. O coeficiente de variação de 95,54% para média amostral possibilita evidenciar que existiram variações na constituição de cátions e ânions, proporcionando alterações na composição físico-química das amostras avaliadas.

Os valores de condutividade elétrica variaram de 74,30 a 1.601,28 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os pontos de maiores valores de condutividade elétrica também foram os que apresentaram maiores valores de sólidos totais dissolvidos. Neste sentido, quanto mais sólidos dissolvidos presentes na água, maior será a condutividade elétrica, conforme constatado na Figura 16.

Cabe ressaltar que a condutividade elétrica não apresenta um valor máximo determinado pela Portaria Nº 2.914/11, porém, com mais de 75% das amostras apresentando valores inferiores a 280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ percebe-se que este é um valor baixo, de acordo com estudos realizados em águas subterrâneas (ALMEIDA, 2012).

Em relação ao oxigênio dissolvido (OD), tais valores nas amostras ficaram entre 6,00 a 13,70 mg/L, com média de $(7,99 \pm 1,57)$ mg/L. De acordo com o Portaria Nº 2.914/11, em qualquer amostra, o oxigênio dissolvido não pode ser inferior a 6 mg/L. Neste aspecto, todas as amostras atendem ao critério mínimo estabelecido pela Portaria, inferindo-se sobre as mesmas, uma baixa incidência de microorganismos decompositores, que geralmente estão associados a contaminação do aquífero através do depósito de esgoto doméstico e/ou industrial.

Para utilização de água subterrânea com a finalidade do consumo, a Portaria Nº 2.914/11 estabelece que o valor máximo permitido para turbidez deve ser de 0,5 uT. Quando se considerou turbidez abaixo de 0,5 uT foi observado um elevado percentual de amostras que estão em conformidade com a resolução (63,4%).

A turbidez da água dos poços analisados variou de 0,14 a 244,95 uT, com uma média amostral de 17,14 uT. Dentre as amostras analisadas, 36,6% ficaram fora do padrão de potabilidade. Vale salientar que, geralmente, as águas subterrâneas têm baixos valores de turbidez, devido ao efeito filtro do solo. Entretanto, em alguns casos, águas ricas em ferro podem apresentar uma elevação na turbidez quando em contato com o oxigênio do ar.

Em relação à temperatura, as amostras analisadas apresentaram uma média de 24,86°C, variando de 23,30 a 26,70°C. Para melhor compreensão das faixas de temperatura das águas subterrâneas das regiões estudadas, optou-se por seguir a convenção de Custódio e Llamas (1996), onde as águas são consideradas: hipotermal ($T < 25^{\circ}\text{C}$); mesotermal ($25^{\circ}\text{C} < T < 35^{\circ}\text{C}$); termal ($35^{\circ}\text{C} < T < 45^{\circ}\text{C}$); e hipertermal ($T > 45^{\circ}\text{C}$). Dessa forma, segundo a classificação mencionada, dentre as 41 amostras analisadas, 19 (dezenove) são hipotermas, e 22 (vinte e duas) mesotermas. A variação encontrada pode ser justificada pelas diferentes profundidades dos poços e o grau geotérmico, pois, em aquíferos freáticos, poços mais profundos tendem a apresentar temperatura mais elevada em relação a poços menos profundos.

6.2 ANÁLISES DOS METAIS

Os resultados obtidos em relação a determinação das concentrações dos metais dissolvidos em amostras oriundas de águas subterrâneas são apresentados a seguir. Na Tabela 14 podem ser observados dados descritivos que sintetizam os resultados da determinação das concentrações de urânio natural, tório, chumbo total e bário nas amostras de água investigadas. Todos os valores encontrados foram determinados levando-se em consideração os limites de detecção instrumental (LD) para cada metal. Os desvios foram calculados para uma faixa de 95% de confiança.

Tabela 14 - Estatística descritiva da concentração dos metais.

METAL	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	Média $\pm$ Desvio	Mediana	Mínimo - Máximo
Pb	15,42 $\pm$ 13,06	17,20	0,29 - 50,10
U	43,84 $\pm$ 79,04	6,39	0,04 - 360,40
Ba	202,13 $\pm$ 269,52	123,00	11,04 - 1311,20
Th	0,40 $\pm$ 0,70	0,15	0,05 - 2,1

Fonte: Próprio autor

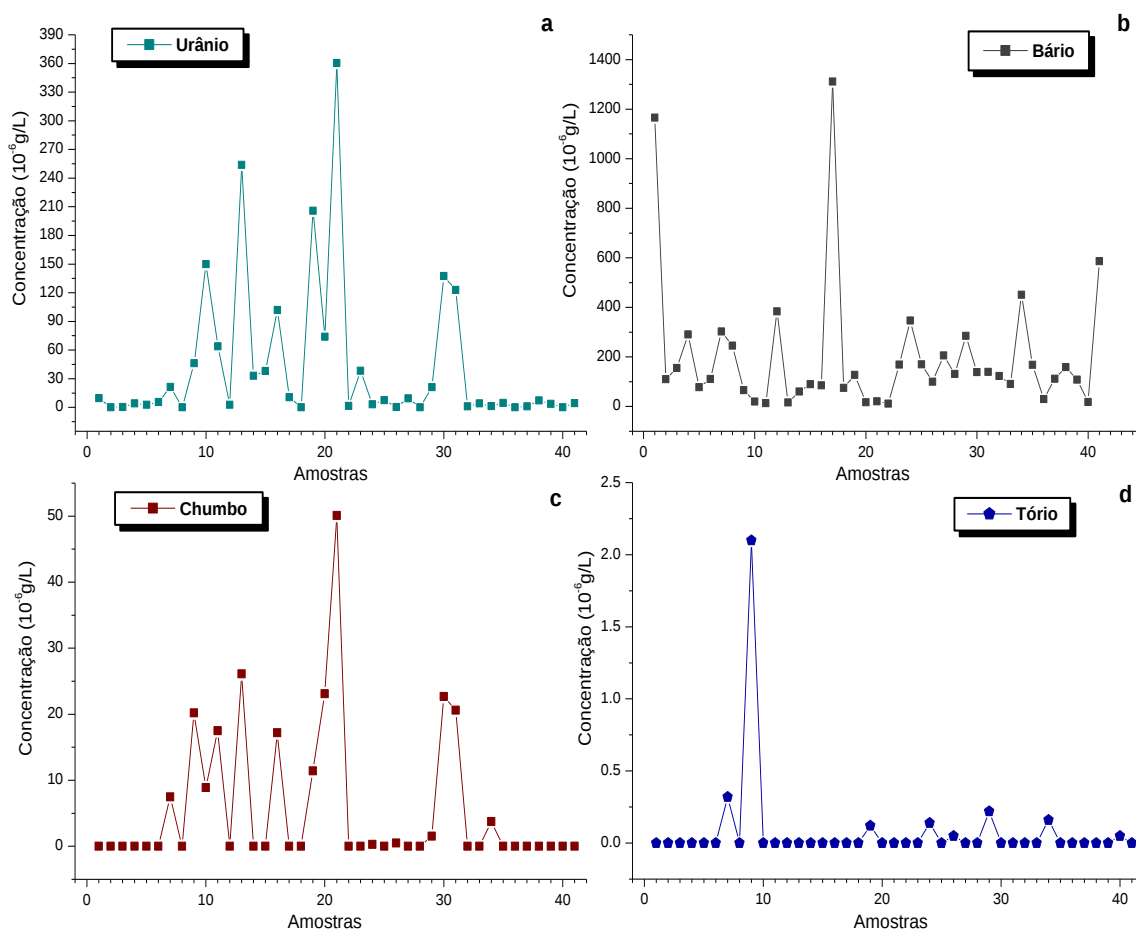
Analizando os resultados apresentados na Tabela 14 e comparando com os valores determinados pela Portaria N° 2.914/11, pode ser observado que não são estabelecidos limites de tolerância para o tório. Além disso, apenas 19,51% das amostras apresentaram concentrações superiores ao limite de detecção do ICP-MS, com média amostral de 0,40 $\mu\text{g/L}$ e concentrações com valores mínimos e máximos de 0,05 e 2,1 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Esse fato pode ser explicado pela baixa solubilidade do tório na água, permitindo que este elemento fique retido, preferencialmente, na fase sólida ou na interface sólido - água. Além disso outro aspecto que também ser considerado são as concentrações de tório na rocha quando comparadas com as do urânio.

Convém destacar que um percentual considerável das amostras (80,49%), conforme observado na Figura 17d, apresentaram valores para concentrações, abaixo do limite de detecção. No entanto isso não implica que o elemento não esteja presente nas amostras, mas que suas concentrações estão abaixo do limite de detecção do equipamento, que foi de 0,027 $\mu\text{g/L}$ para o tório. Dificuldades na quantificação desse metal são esperadas, tendo em vista que uma das principais características do tório, no ambiente aquático, refere-se à sua mobilidade, sendo removido desse ambiente por precipitação, sorção da superfície mineral ou complexado com a matéria orgânica.

No que se refere ao bário pode ser observado na Figura 17b que, embora o valor médio de 202,13 $\mu\text{g/L}$ esteja bem abaixo do valor máximo permitido (700 $\mu\text{g/L}$), existem amostras que excederam o valor apontado pela Portaria em aproximadamente 2 vezes. Como já descrito na revisão de literatura, a ocorrência de bário em água subterrânea, pode variar de 50 a 1.000 $\mu\text{g/L}$.

Os valores elevados de bário na área estudada podem estar relacionados à dissolução de barita e/ou feldspatos potássicos que são ricos em bário. Tal hipótese pode ser reforçada em trabalhos desenvolvidos por Barcha (1980) e Savazzi (2008), onde foram observados valores de bário que variaram de 1.000 a 5.000 $\mu\text{g/L}$ em regiões com elevados teores de barita e feldspatos potássicos.

Figura 17-Concentração dos metais nas amostras analisadas.



Fonte: Próprio autor

A concentração do chumbo em 16 (dezesesseis) dos 41 (quarenta e um) pontos amostrados, manteve-se abaixo de 0,070 µg/L (limite de quantificação). As concentrações variaram entre 0,29 e 50,10 µg/L, com valor médio de 15,42 µg/L. Conforme pode ser verificado na Figura 17c, 9 (nove) pontos, cerca de 22% das concentrações obtidas, ficaram acima do limite estabelecido pela Portaria N° 2.914/11, que é de 10 µg/L.

Nesse contexto, diante das elevadas concentrações obtidas para o chumbo, e sua relevante toxicidade, esses pontos devem ser monitorados com o objetivo de mapear geoquimicamente sua distribuição e concentração no tempo e espaço, tendo como linha base os dados obtidos neste estudo. A origem do chumbo nesses poços deve, portanto, ser investigada, assim como, sua localização em relação às fontes potenciais de poluição. Além disso, convém observar, que trata-se de uma região anômala em radionuclídeos naturais, muito provavelmente as elevadas concentrações de chumbo podem ser atribuídas aos teores de urânio e tório existentes em solos e rochas, pois 98,4% de todo chumbo do planeta é proveniente das séries radioativas naturais (MAGILL *et al.*, 2012).

Esses valores baixos para o chumbo encontrados nas amostras de água, justifica-se pelo fato de que normalmente a maior parte do chumbo fica retida nos sedimentos, e muito pouco é transportado para as águas subterrâneas, dado que o chumbo tem a tendência de formar compostos de baixa solubilidade com uma grande quantidade de ânions, normalmente encontrados em águas subterrâneas, tais como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e fosfatos, que possuem baixa solubilidade e tendem a precipitar. Entretanto, de acordo com Oliveira e colaboradores (2006), a concentração do chumbo nas águas, dependem do pH e do total de sais dissolvidos.

O valor máximo permitido para a concentração de urânio em águas utilizadas para consumo humano definido pela Portaria N° 2914/11 é de 30 µg/L. Conforme mostrado na Tabela 15, as concentrações de urânio variaram de 0,04 a 360,40 µg/L, com média amostral de 43,84 µg/L. Na Figura 17a pode ser observado que 12 (doze) dos 41 (quarenta e um) pontos monitorados apresentaram concentrações superiores a 30 µg/L. Convém destacar que, um deles apresentou concentração de urânio com valor de 360,40 µg/L, o que é cerca de 12 (doze) vezes maior que o valor máximo permitido. Em escala global, as concentrações de urânio geralmente variam de 0,1 a 10 µg/L em águas subterrâneas (WU *et al.*, 2014). Contudo, estudos apresentando níveis diferenciados de urânio em águas subterrâneas, tais como Nelson e colaboradores (2015) e Stromman e colaboradores (2013), tem se tornado cada vez mais frequentes na literatura.

Um programa de avaliação da qualidade da água realizado pelo "*National Uranium Resource*" analisou 55.000 amostras de águas subterrâneas nos Estados Unidos, apresentando como resultado um teor médio de urânio de 4,8 µg/L, com uma variação de 0,01 a 946 µg/L (USGS, 2006). Outro estudo realizado com 5.474 amostras de água de torneira de vários países europeus, apresentou uma concentração média de urânio de 2,2 µg/L e valores acima de 30 µg/L foram relatados na Alemanha, França, Suécia e Suíça (EFSA, 2009).

Para Bonotto (2008) os teores de urânio em águas subterrâneas variam de acordo com a litologia do local, e valores acima 4 µg/L são considerados como anômalos. Nessa perspectiva, 61% dos pontos analisados neste estudo podem ser considerados como anômalos.

Estudo desenvolvido por Salonen e colaboradores (2002) determinou as atividades de ^{238}U e outros radionuclídeos em diferentes poços espalhados pela Finlândia. Os resultados indicaram que as maiores atividades para ^{238}U foram encontradas em águas de poços sob influência de rochas graníticas. Convém ressaltar que, de acordo com o mapeamento geológico do Departamento Nacional de Produção Mineral, a área de estudo contemplada nesta pesquisa é caracterizada pela ocorrência de rochas com níveis mais acentuados de urânio, tais como, as graníticas e pegmatitos graníticos.

Na Tabela 15 pode ser observado os resultados dos testes estatísticos de correlações de Pearson (r), a um nível de confiança de 95%, entre as concentrações dos metais, pH e sólidos totais dissolvidos.

Tabela 15 - Coeficientes de correlação entre concentração dos metais, pH e STD.

	Urânio	Tório	Bário	Chumbo	pH	STD
Urânio	1,0000					
Tório	-0,0004	1,0000				
Bário	-0,2371	-0,0575	1,0000			
Chumbo	0,8824	0,2084	-0,2553	1,0000		
pH	-0,5156	0,0469	0,3142	-0,5966	1,0000	
STD	0,8090	-0,0737	-0,2004	0,8115	-0,5603	1,0000

Legenda: STD - sólidos totais dissolvidos

Fonte: Próprio autor.

Através da matriz de correlação pode ser observada a relação entre as variáveis selecionadas. Dentro desse contexto, infere-se que 24% dos coeficientes de correlação apresentam valores significativos em nível de 5% de probabilidade pela correlação Pearson, demonstrando um baixo índice de correlação entre as variáveis de qualidade de água

selecionadas. Tal fato demonstra que apenas algumas variáveis estudadas compartilham fatores comuns.

Baseando-se nos resultados das correlações de Pearson, mostradas na Tabela 15, pode-se concluir que os metais urânio e chumbo, possuem correlação significativa entre si, indicando que possuem perfis de distribuição semelhantes ao longo dos pontos de coleta. Os metais tório e bário não apresentaram correlação com nenhum dos outros metais estudados, demonstrando possuir comportamento aleatório aos demais metais.

Conforme estudo desenvolvido por Diop e colaboradores (2014), o pH é um parâmetro de grande influência sobre os processos que envolvem a disponibilidade dos metais, dessa forma, a análise dos resultados das correlações apresentadas na Tabela 15, indicam que o pH se correlacionou de forma negativa e moderada com urânio e chumbo. Provavelmente essa correlação deva-se a ambientes levemente ácidos, com predominância de íons (HCO_3^-) e uma média mobilidade para os metais avaliados (urânio e chumbo). Entretanto, seria necessário um monitoramento mais contínuo para verificar se o pH pode atingir valores mais baixos a ponto de permitir liberação dos metais do sedimento à coluna de água.

Os sólidos totais dissolvidos podem demonstrar prováveis fontes de metais, devido à erosão e lixiviação do solo. Ao realizar a correlação entre a concentração dos metais e os resultados de sólidos totais dissolvidos, verifica-se uma forte e positiva correlação da ordem de 0,8090 e 0,8115 para urânio e chumbo, respectivamente. Segundo Anjos (2003), a água é o maior vetor de transporte de metais na litosfera, na qual, os sólidos presentes nas águas subterrâneas podem conduzir expressivas quantidades de metais, proporcionando a interação com o compartimento hidrológico e com os ciclos biogeoquímicos.

6.3 ANÁLISES RADIOMÉTRICAS

Neste tópico são apresentados os resultados da análise radiométrica envolvendo atividades alfa e beta total, atividades específicas para ^{226}Ra e ^{228}Ra , razão $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$, doses efetivas por ingestão, e estimativa para risco estocástico de carcinoma de crânio e osteosarcoma em amostras de águas subterrâneas. Na Tabela 16 pode ser observado os dados empíricos referentes às contagens alfa e beta total, além da caracterização em termos de concentrações em atividade para isótopos do rádio, especificamente, ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Tabela 16 - Dados referentes a análise radiométrica.

Amostra	Alfa/Beta total (Bq.L ⁻¹)		Atividade (Bq.L ⁻¹)	
	α	β	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra
W01	< LD	3,99 ± 0,10	0,56 ± 0,02	0,50 ± 0,01
W02	0,12 ± 0,03	2,70 ± 0,09	0,44 ± 0,01	0,34 ± 0,01
W03	< LD	1,46 ± 0,05	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,01
W04	< LD	0,43 ± 0,04	0,63 ± 0,04	0,08 ± 0,01
W05	< LD	0,58 ± 0,04	0,36 ± 0,05	0,09 ± 0,01
W06	0,29 ± 0,02	0,90 ± 0,05	0,66 ± 0,01	0,10 ± 0,01
W07	0,22 ± 0,04	1,72 ± 0,07	0,18 ± 0,03	0,09 ± 0,02
W08	< LD ¹	0,15 ± 0,04	0,49 ± 0,05	0,05 ± 0,01
W09	0,38 ± 0,05	1,15 ± 0,06	0,63 ± 0,06	0,09 ± 0,03
W10	0,95 ± 0,08	2,55 ± 0,10	1,80 ± 0,15	0,25 ± 0,04
W11	0,63 ± 0,07	1,46 ± 0,07	2,23 ± 0,01	0,17 ± 0,03
W12	< LD	1,57 ± 0,07	0,67 ± 0,01	0,13 ± 0,01
W13	0,59 ± 0,06	5,25 ± 0,13	1,52 ± 0,02	1,27 ± 0,16
W14	0,46 ± 0,06	1,24 ± 0,07	0,63 ± 0,03	0,09 ± 0,02
W15	0,36 ± 0,05	0,80 ± 0,06	0,44 ± 0,07	0,08 ± 0,01
W16	0,17 ± 0,04	2,56 ± 0,09	0,22 ± 0,03	0,23 ± 0,04
W17	< LD	0,60 ± 0,04	0,33 ± 0,06	0,08 ± 0,01
W18	0,10 ± 0,03	0,56 ± 0,04	0,24 ± 0,05	0,07 ± 0,01
W19	0,12 ± 0,03	0,85 ± 0,05	0,62 ± 0,09	0,09 ± 0,02
W20	0,22 ± 0,04	2,04 ± 0,08	0,78 ± 0,03	0,71 ± 0,05
W21	1,19 ± 0,09	8,93 ± 0,16	3,77 ± 0,18	1,01 ± 0,02
W22	< LD	0,15 ± 0,02	0,78 ± 0,15	0,02 ± 0,01
W23	0,23 ± 0,04	1,20 ± 0,06	0,70 ± 0,08	0,12 ± 0,02
W24	< LD	0,49 ± 0,04	1,15 ± 0,01	0,05 ± 0,01
W25	0,29 ± 0,04	0,63 ± 0,05	0,20 ± 0,02	0,07 ± 0,01
W26	< LD	0,30 ± 0,03	0,83 ± 0,04	0,03 ± 0,01
W27	0,19 ± 0,04	0,58 ± 0,05	0,50 ± 0,04	0,03 ± 0,01
W28	< LD	0,52 ± 0,10	0,46 ± 0,03	0,05 ± 0,01
W29	< LD	0,45 ± 0,06	0,17 ± 0,04	0,05 ± 0,01
W30	0,61 ± 0,06	2,63 ± 0,09	1,07 ± 0,02	0,19 ± 0,03
W31	0,88 ± 0,08	3,01 ± 0,10	2,10 ± 0,05	0,31 ± 0,01
W32	< LD	0,71 ± 0,05	0,48 ± 0,02	0,04 ± 0,01
W33	< LD	3,26 ± 0,10	0,92 ± 0,03	0,67 ± 0,04
W34	0,08 ± 0,03	0,89 ± 0,05	0,19 ± 0,02	0,07 ± 0,01
W35	0,14 ± 0,03	0,90 ± 0,05	0,23 ± 0,01	0,07 ± 0,01
W36	< LD	0,64 ± 0,04	0,58 ± 0,05	0,05 ± 0,01
W37	< LD	0,34 ± 0,03	0,28 ± 0,02	0,03 ± 0,01
W38	0,29 ± 0,04	0,90 ± 0,06	0,30 ± 0,01	0,05 ± 0,01
W39	0,10 ± 0,03	0,63 ± 0,05	0,60 ± 0,03	0,04 ± 0,01
W40	0,14 ± 0,03	0,44 ± 0,04	0,63 ± 0,01	0,05 ± 0,01
W41	< LD	1,11 ± 0,06	0,57 ± 0,05	0,17 ± 0,01
LD	0,03 ± 0,002	0,06 ± 0,01	0,20 ± 0,009	0,02 ± 0,001

Legenda: LD (limite de detecção)

Fonte: Próprio autor

Os resultados observados na Tabela 16, são referentes às concentrações em atividade encontradas em poços utilizados para complementação dos recursos hídricos disponibilizados para população, sobretudo, em períodos onde é necessário um enfrentamento sistemático da crise hídrica. Observando os resultados obtidos é possível verificar que algumas concentrações descritas para alfa total são inferiores ao limite de detecção (0,03 Bq/L). Estudos desenvolvidos por Souza e colaboradores (2005); Silva Filho e colaboradores (2013) e Polkowska - Montrekn e colaboradores (2015), também relataram dificuldades na detecção de baixas concentrações em atividade para emissões do tipo alfa, tendo como ponto de interseção para causa/efeito, o fenômeno de auto-absorção. Contudo, a técnica utilizada foi eficiente considerando o objetivo que se destinou de avaliar a adequação das águas analisadas ao padrão radiológico estabelecido na Portaria Nº 2.914/11 do Ministério da Saúde.

Os resultados da Tabela 16 foram sumarizados na Tabela 17, com parâmetros estatísticos descritivos para os 41 pontos de fornecimento de água que foram monitorados. Na mesma tabela, também pode ser observado os resultados da razão entre as concentrações em atividade para ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Tabela 17 - Dados da estatística descritiva em relação às atividades específicas.

Atividade (Bq.L⁻¹)	Média ± Desvio	Mediana	25% - 75%	Min – Máx
Alfa total	0,36 ± 0,30	0,26	0,14 - 0,49	0,08 - 1,19
Beta total	1,49 ± 1,64	0,90	0,58 - 1,72	0,15 - 8,93
^{226}Ra	0,73 ± 0,69	0,58	0,33 - 0,78	0,09 - 3,77
^{228}Ra	0,19 ± 0,27	0,09	0,05 - 0,17	0,02 - 1,27
$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0,31 ± 0,11	0,17	0,11 - 0,32	0,03 - 1,56

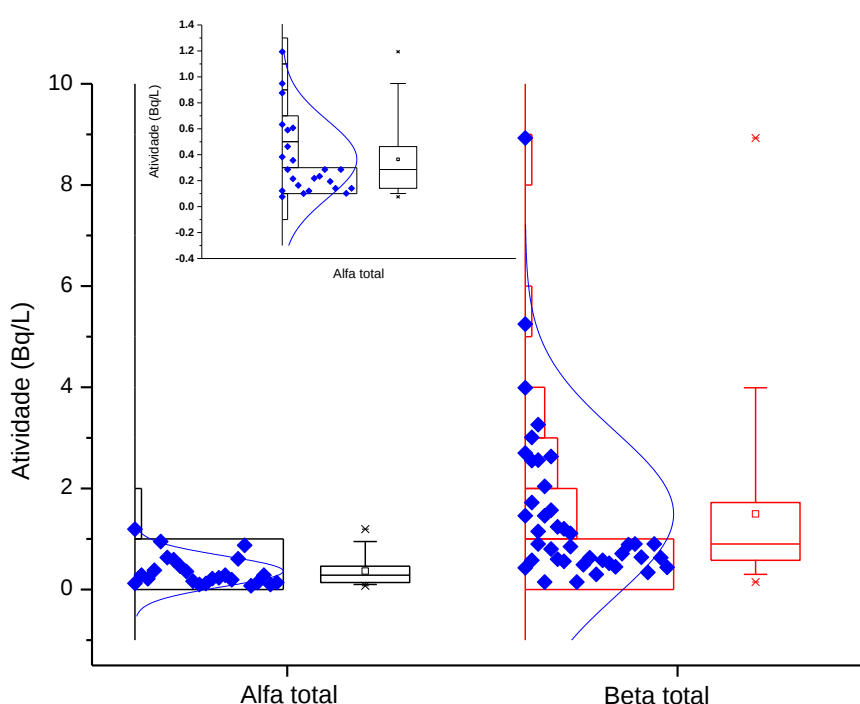
Fonte: Próprio autor.

Através da análise dos dados pode ser constatada uma grande variação nos valores de concentração em atividade para emissões alfa e beta total. Dentre as amostras analisadas, a concentração máxima para emissões alfa foi de 1,19 Bq/L e o valor médio 0,36 Bq/L. Em relação às emissões beta, os valores médio e máximo foram de 1,49 e 8,93 Bq/L, respectivamente.

A Portaria Nº 2.914/11, em seu artigo 38, indica os níveis de triagem que conferem potabilidade da água do ponto de vista radiológico, cujos valores de concentrações em atividade não devem exceder 0,5 Bq/L para atividade alfa total e 1Bq/L para beta total. Nesse sentido, pode ser inferido em função das médias, que as amostras provenientes dos pontos monitorados não atendem aos critérios de potabilidade especificados para as emissões beta total.

Na distribuição de frequência das concentrações mostradas na Figura 18, os resultados indicam que cerca de 80% dos pontos estão acima do limite de detecção, 0,03 Bq/L para medidas alfa e 0,06 Bq/L para medidas beta. Além disso, pode ser observada uma assimetria positiva para contagens alfa e beta total, caracterizadas por uma elevada concentração de valores abaixo de 0,26 Bq/L e 0,90 Bq/L que correspondem aos valores das medianas para as medidas alfa e beta, respectivamente.

Figura 18 - Distribuição de frequência para medidas alfa e beta totais.



Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 18 podem ser observados valores médios em relação as atividades alfa e beta total em matriz semelhante a analisada, nesse caso, a água subterrânea. A comparação entre as variações e as médias evidenciam que as atividades mensuradas podem ser consideradas diferenciadas quando comparadas a outras regiões do planeta.

Os estudos desenvolvidos por Jobbágy e colaboradores (2011) e Turhan e colaboradores (2013), ambos em águas subterrâneas, determinaram valores médios para as atividades alfa total de 0,189 Bq/L e 0,192 Bq/L, respectivamente. Convém observar que o valor médio determinado para atividade alfa total apontado nesse estudo é de 0,36 Bq/L, portanto, cerca de 02 (duas) vezes maior que os elencados nos estudos supracitados. Em

relação a atividade beta total o valor médio apontado no presente estudo de 1,49 Bq/L, é consideravelmente mais elevado que os valores apontados na Tabela 18.

Tabela 18 - Comparação entre atividades alfa e beta total.

Local	Alfa total (Bq/L)		Beta total (Bq/L)		Referência
	Variação	Média	Variação	Média	
São Paulo (Brasil)	0,001 - 0,428	0,055	0,12 - 0,86	0,28	Bonotto <i>et al.</i> (2009)
Delta Steel (Nigéria)	0,0064 - 0,0182	0,0135	0,046 - 0,126	0,092	Ogundare <i>et al.</i> (2015)
Balaton Upland (Hungria)	0,026 - 1,729	0,189	0,033 - 2,015	0,209	Jobbágy <i>et al.</i> (2011)
Cappadocia (Turquia)	0,08 - 0,38	0,192	0,12 - 3,47	0,579	Turhan <i>et al.</i> (2013)
Presente estudo	0,08 - 1,19	0,36	0,15 - 8,93	1,49	

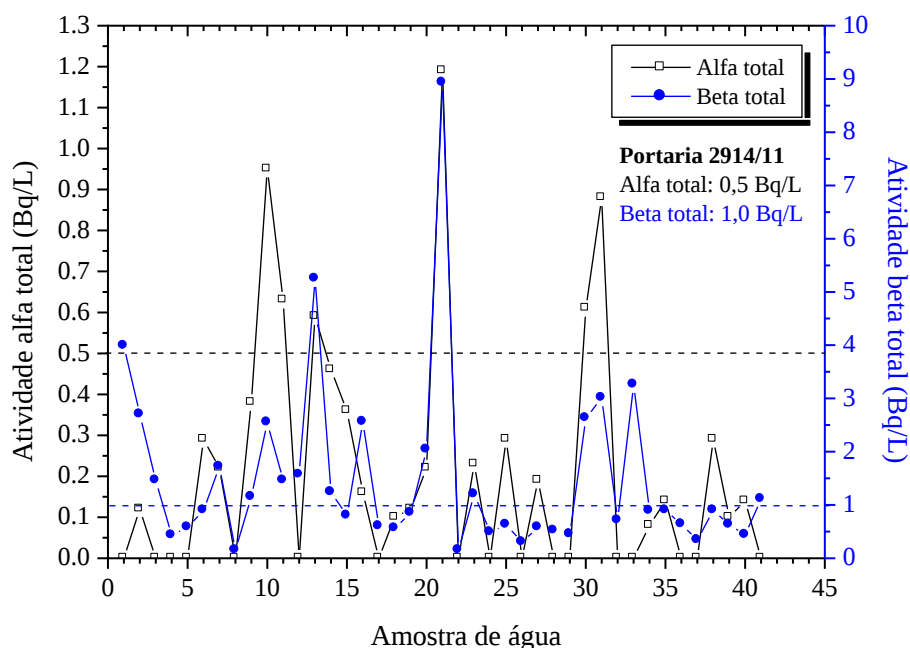
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 19 pode ser observado os níveis de radioatividade alfa e beta total. O valor de referência adotado pela Portaria N° 2.914/11 para radioatividade alfa total foi excedido em 6 (seis) pontos amostrados, com resultados compreendidos entre 0,59 e 1,19 Bq/L. Em relação a radioatividade beta total, 18 (dezoito) pontos apresentaram concentrações em atividade superiores ao valor de referência. Convém destacar que existem pontos que chegam a exceder em várias vezes os valores de referência, tais como, os valores discrepantes (*outliers*) de 1,19 Bq/L para atividade alfa e 8,83 Bq/L para atividade beta.

Especificamente para as concentrações em atividade beta total, cujos valores excederam o valor de referência em até cerca de 9 vezes, não se deve assumir inicialmente uma inadequação aos critérios de potabilidade, uma vez que de acordo com Bonotto e Bueno (2008), essas determinações normalmente incluem a contribuição do ^{40}K , um radioisótopo emissor beta de ocorrência natural e de grande relevância radioecológica.

A Portaria N° 2.914/11 estabelece que, caso os níveis de triagem citados sejam superados, deve ser realizada análise específica para os radionuclídeos presentes e o resultado deve ser comparado com os valores máximos permitidos, estabelecidos no Anexo IX da Portaria, que são de 1 Bq/L e de 0,1 Bq/L para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. Além disso, dados sobre concentração em atividade para ^{226}Ra e ^{228}Ra , em águas subterrâneas na região nordeste são relativamente escassos, sendo as determinações geralmente realizadas apenas quando existe a possibilidade de contaminação devido à mineração de urânio ou utilização de fertilizantes fosfatados.

Figura 19 - Atividades alfa e beta total em amostras de água da área de estudo



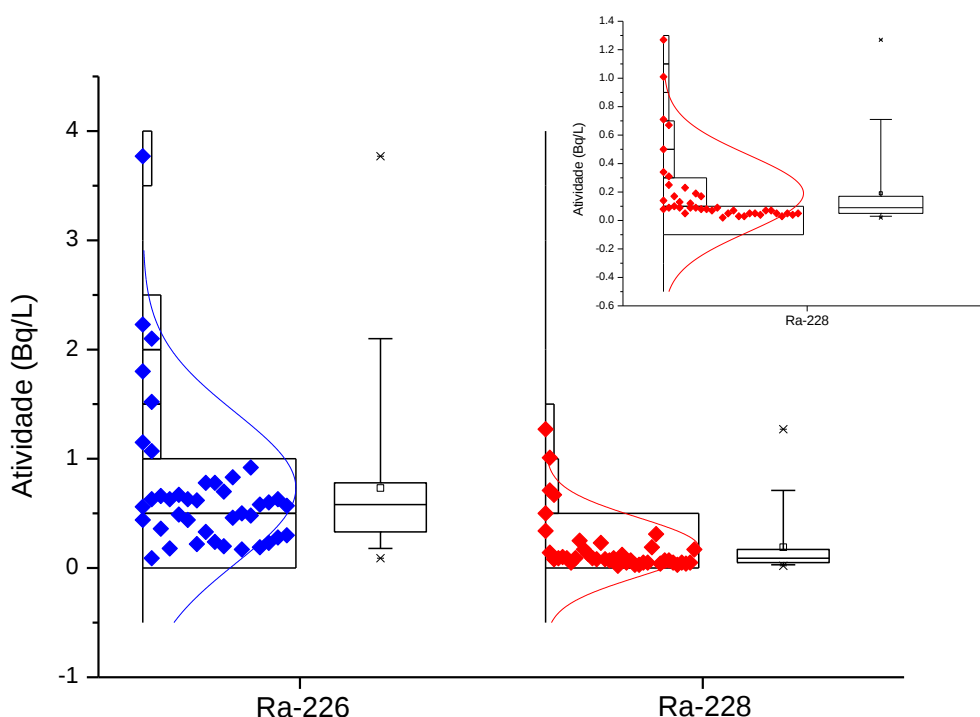
Fonte: Próprio autor

Neste contexto e considerando os resultados apresentados na Tabela 17, observa-se que as concentrações em atividade para ^{226}Ra variaram de 0,09 a 3,77 Bq/L, e as concentrações em atividade de ^{228}Ra variaram de 0,02 a 1,27 Bq/L. Também pode ser notado que as dispersões dos valores médios das concentrações em atividade para ^{226}Ra e ^{228}Ra foram bastante representativos, em torno de 95% e 142%, respectivamente, semelhante ao comportamento observado na distribuição de frequências das concentrações alfa e beta total.

Ainda em relação as concentrações em atividade para os isótopos do rádio, pode ser observado que as maiores concentrações tanto para ^{226}Ra quanto para o ^{228}Ra , foram evidenciadas nas amostras W10, W11, W13, W21, W30 e W31. Esses poços estão localizados em 02 (dois) municípios, a saber: São José do Sabugi (PB) e Santana do Seridó (RN). Essas altas concentrações podem estar relacionadas ao alto teor salino que normalmente acabam facilitando a lixiviação do rádio. Também deve ser observado que o pH tem um impacto direto no comportamento de adsorção do rádio, onde valores baixos, como os determinados nas amostras supracitadas, fazem com que o rádio na forma de Ra^{2+} não seja fixado nos grãos minerais da rocha, permanecendo móvel na água subterrânea.

A Figura 20 detalha a distribuição de frequência para as atividades dos isótopos do rádio, mostrando assimetria positiva para os valores das concentrações específicas. Com valores de "outliers" que correspondem a 3,77 Bq/L para ^{226}Ra e 1,27 Bq/L para ^{228}Ra . A variabilidade observada nas concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra , pode estar relacionada ao fato de se ter avaliado um grupo heterogêneo de amostras de água subterrânea, originárias de unidades geológicas bastante diferentes dentro da área de estudo, além de outros fatores, tais como, as diferenças no comportamento geoquímico dos radionuclídeos, a pouca solubilidade do tório em relação ao urânio, e o fato de serem originados a partir de séries de decaimento diferentes.

Figura 20 - Distribuição de frequência em atividades para Ra-226 e Ra-228.

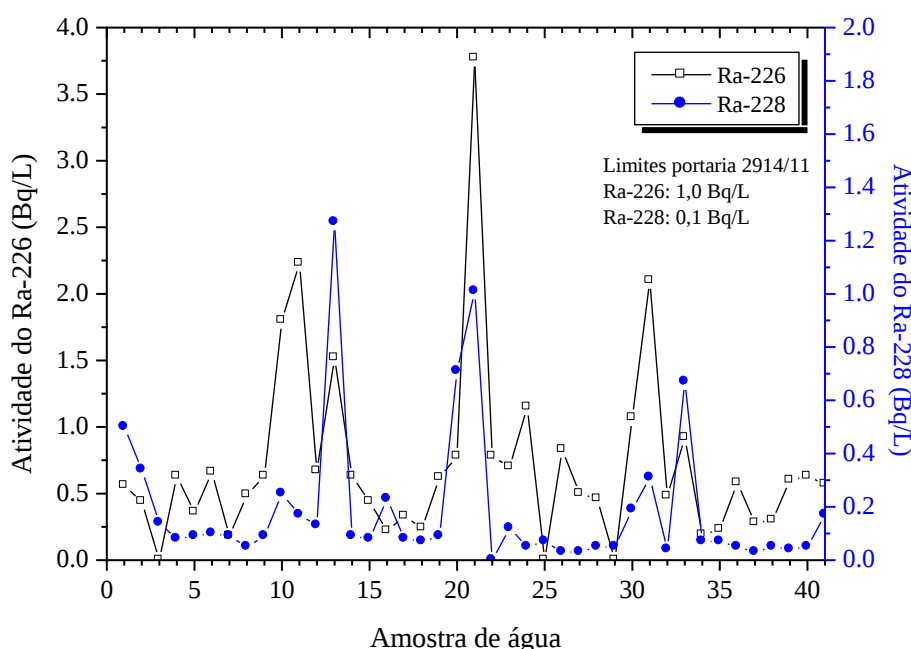


Fonte: Próprio autor.

Analisando a Figura 21, e considerando o atendimento aos limites estabelecidos, é possível observar que, para vários pontos monitorados, as concentrações em atividade para ^{226}Ra e ^{228}Ra , excederam os valores máximos permitidos (VMP). Dentre as amostras

analisadas, 7 (sete) apresentaram valores superiores ao VMP para ^{226}Ra , com concentrações variando de 1,15 a 3,77 Bq/L. Em relação ao ^{228}Ra , o VMP foi excedido em 15 (quinze) amostras, apresentando concentrações que variaram de 0,12 a 1,27 Bq/L. Dessa forma, pode ser inferido que 54% das amostras analisadas não atenderam as prerrogativas de potabilidade descritas no anexo IX da Portaria N° 2.914/11. Além disto, foram observados pontos que excedem, aproximadamente, em 4 e 13 vezes, os VMP estabelecidos para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente.

Figura 21. Atividades do Ra-226 e Ra-228 em amostras de água da área de estudo.



Fonte: Próprio autor

A Figura 21 permite observar que as concentrações de ^{226}Ra presentes nas águas subterrâneas estudadas neste trabalho, foram superiores as do ^{228}Ra , exceto nas amostras W03 e W16. Estes dados podem estar relacionados com a lixiviação preferencial do ^{226}Ra para a solução, em função do dano causado as estruturas cristalinas dos materiais, provocados pelos recuos alfa ao longo da série de decaimento do ^{238}U . Outro aspecto a ser considerado é a diferença entre as meias-vidas físicas dos isótopos. Em uma região onde não exista grandes concentrações de tório, ou um aporte contínuo de ^{228}Ra ao sistema, em cerca de 60 anos (tempo total equivalente a dez meias-vidas), este radioisótopo apresentará concentrações ínfimas, demonstrando uma concentração significativamente reduzida em relação ao ^{226}Ra , cujo o tempo de meia-vida é de 1.602 anos.

Na Tabela 19 podem ser observados alguns estudos relacionados a caracterização de isótopos do rádio em água, particularmente, para os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra . Assim como inferido para as determinações alfa e beta total as águas subterrâneas da região estudada, nesta pesquisa, apresentam níveis de concentração em atividade que podem considerados como diferenciados em relação a outras regiões do planeta.

Tabela 19 - Comparação entre atividades para isótopos do rádio.

Local	^{226}Ra (Bq/L)		^{228}Ra (Bq/L)		Referência
	Variação	Média	Variação	Média	
Polônia	0,013 - 0,530	-	0,051 - 0,392	-	Chau <i>et al.</i> (2009)
França	0,002 - 0,005	-	0,002 - 0,007	-	Porras <i>et al.</i> (2017)
EUA	-	0,15	-	0,42	Landsberg e George (2013)
Alemanha	-	0,056	-	0,046	Beyermann <i>et al.</i> (2010)
Brasil	-	0,45	-	0,014	Godoy <i>et al.</i> (2006)
Presente estudo	0,09 - 3,77	0,73	0,02 - 1,27	0,19	

Fonte: Próprio autor

No município de Santa Luzia - PB, distante aproximadamente 45 km da área de estudo do presente estudo, Pastura e Colaboradores (2011) analisaram amostras de águas subterrâneas utilizadas para abastecimento público. O estudo evidenciou que, dentre as amostras analisadas, as concentrações em atividade apresentaram variações de (0,05 - 0,07) Bq/L e (0,14 - 0,17) Bq/L para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente.

Conforme pode ser observado através de uma análise comparativa com os estudos acima destacados, os valores médios de 0,73 Bq/L para ^{226}Ra e 0,19 Bq/L para ^{228}Ra podem ser considerados bastante diferenciados. A atividade para o ^{226}Ra , no presente estudo, é cerca de 2 (duas) vezes maior que a média estimada no Brasil, considerando-se os valores relados por Godoy e colaboradores (2006). Além disso, a atividade para o ^{228}Ra é aproximadamente 4 (quatro) vezes maior que o valor médio observado na Alemanha através da pesquisa de Beyermann e seus colaboradores (2010). Entretanto, deve ser observado que em regiões da Polônia e em Santa Luzia na Paraíba, Brasil, os estudos apontaram valores aproximados, ou em alguns casos, superiores aos apresentados no presente estudo.

A análise dos resultados da razão isotópica $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ apresentados na Tabela 17, indicam que, na maior parte das águas subterrâneas estudadas, o isótopo ^{226}Ra predomina em relação ao ^{228}Ra . De acordo com a literatura, as razões em atividade para $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ podem apresentar valores que variam de 0,07 à 41, onde as concentrações de ^{226}Ra são predominantes na água subterrânea em relação ao ^{228}Ra quando nas proximidades do ponto de amostragem existe uma mineralização de urânio. Consequentemente, todas as águas

amostradas para as quais os valores da razão $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ apresentaram valores inferiores a 1, podem indicar uma proximidade aos afloramentos uraníferos.

Com a finalidade de avaliar os comportamentos geoquímicos dos radionuclídeos estudados, correlacionou-se as concentrações em atividade do ^{226}Ra e do ^{228}Ra com alguns parâmetros físico-químicos, e com as atividades alfa e beta total determinadas nas mesmas amostras. A análise estatística multivariada para uma correlação de Pearson, a um nível de significância de 95%, cujos valores estão elencados na Tabela 20, apresentou fortes correlações entre: ^{226}Ra e pH; (^{226}Ra , ^{228}Ra , alfa, beta) e sólidos totais dissolvidos.

Tabela 20 - Análise estatística multivariada para parâmetros radiométricos e físico-químicos.

	N (pares)	r (Pearson)	IC 95%	IC 99%	R ²	GL	p-valor
Alfa/ ^{226}Ra	41	0,82	0,69 – 0,90	0,63 – 0,92	0,68	39	< 0,0001
Alfa/pH	41	-0,60	-0,77 – -0,37	-0,81 – -0,28	0,37	39	< 0,0001
Alfa/STD	41	0,79	0,64 – 0,88	0,57 – 0,90	0,63	39	< 0,0001
^{226}Ra /pH	41	-0,71	-0,74 – -0,31	-0,79 – -0,72	0,32	39	0,0001
^{226}Ra /STD	41	0,96	0,93 – 0,98	0,91 – 0,98	0,93	39	< 0,0001
Beta/ ^{228}Ra	41	0,87	0,77 – 0,93	0,72 – 0,94	0,76	39	< 0,0001
Beta/pH	41	-0,51	-0,70 – -0,23	-0,75 – -0,14	0,26	39	0,0007
Beta/STD	41	0,85	0,74 – 0,92	0,69 – 0,93	0,74	39	< 0,0001
^{228}Ra /pH	41	-0,38	-0,62 – -0,08	-0,68 – 0,02	0,14	39	0,0135
^{228}Ra /STD	41	0,79	0,63 – 0,88	0,57 – 0,90	0,62	39	< 0,0001

Legenda: IC (intervalo de confiança); r (correlação de Pearson); R² (Correlação linear); GL (graus de liberdade); p-valor (probabilidade de significância); STD (sólidos totais dissolvidos).

Fonte: Próprio autor

Os dados numéricos apontados pelas correlações estabelecidas na Tabela 18, denotam que valores baixos para o pH da água favorecem o aumento da concentração dos radionuclídeos na matriz, particularmente, para o ^{226}Ra , sugerindo um aumento da lixiviação desse isótopo, a partir do mineral de origem, em função da diminuição do pH. Consequentemente, pode ser inferido que os processos que influenciam a transferência dos radionuclídeos para a solução se relacionam com algumas das propriedades físico-químicas analisadas. Essa hipótese também pode ser reforçada em função das fortes correlações estabelecidas entre os STD e as concentrações em atividade.

Alguns autores estudaram os efeitos dos teores de sólidos totais dissolvidos em relação às concentrações em atividade para isótopos do rádio. Em um estudo desenvolvido por Oliveira e colaboradores (2001), foram analisadas águas subterrâneas do estado de São Paulo. Os pesquisadores obtiveram boa correlação ($r = 0,82$) entre concentrações de ^{226}Ra e os STD. Em outra pesquisa correlata, Beyermann et al. (2010), investigou 564 amostras de água de

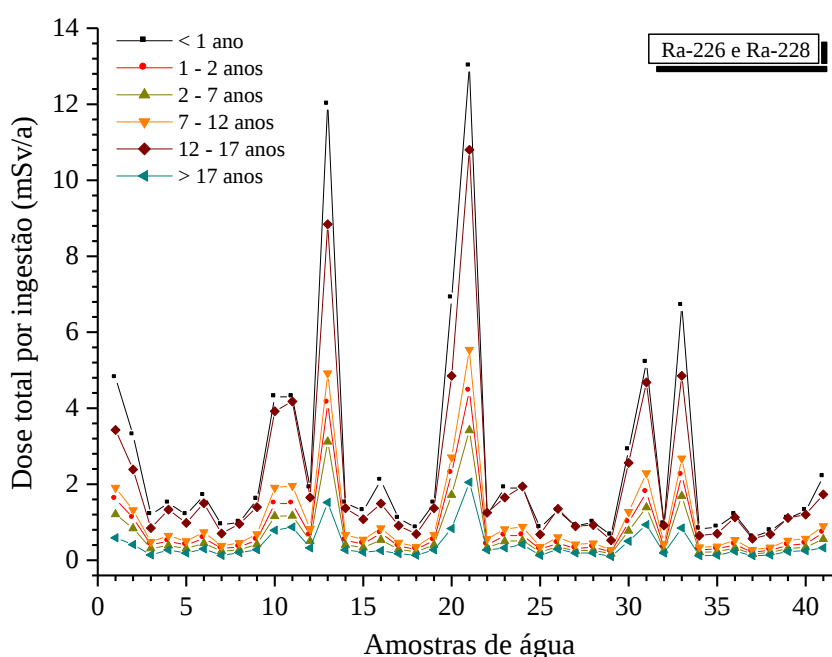
diferentes regiões da Alemanha, encontrando também fortes correlações entre ^{226}Ra ($r = 0,78$), ^{228}Ra ($r = 0,72$) e os sólidos totais dissolvidos.

6.3.1 Análise da dose efetiva anual por ingestão de água

Nesta pesquisa para se avaliar os efeitos adversos a saúde devido à ingestão dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nas águas estudadas, foram determinadas as doses efetivas anuais totais para ingestão, através da Equação 18. Conforme descrito na metodologia, a população foi subdividida em seis faixas etárias, os fatores de conversão de dose (Sv/Bq) foram extraídos da ICRP-67, e elencados na Tabela 12, assim como, para a estimativa de consumo diário de água, por faixa etária, foram adotadas as recomendações da WHO (2011).

De acordo com o observado na Figura 22, os resultados indicam que todos os valores estimados para as doses, exceto na amostra 29 para indivíduos com idade superior a 17 anos, estão acima de 0,1 mSv/a, valor de referência adotado pela *International Commission on Radiological Protection* (ICRP), acima do qual há uma real exposição aos efeitos provocados pelos radionuclídeos quando de sua ingestão.

Figura 22 - Dose efetiva para ingestão de água em seis faixas etárias diferentes



Fonte: Próprio autor.

A análise dos dados ainda denota que as doses mais elevadas foram observadas nas faixas etárias que compreendem crianças e adolescentes, o que os tornam grupos populacionais mais suscetíveis aos efeitos provenientes das exposições. Contudo, o nível de referência (0,1 mSv/a) é um valor atribuído para as doses acima da qual deve ser dada atenção especial. Quando este valor é alcançado, será requerida a implementação de uma monitoração sistemática para confirmação do resultado.

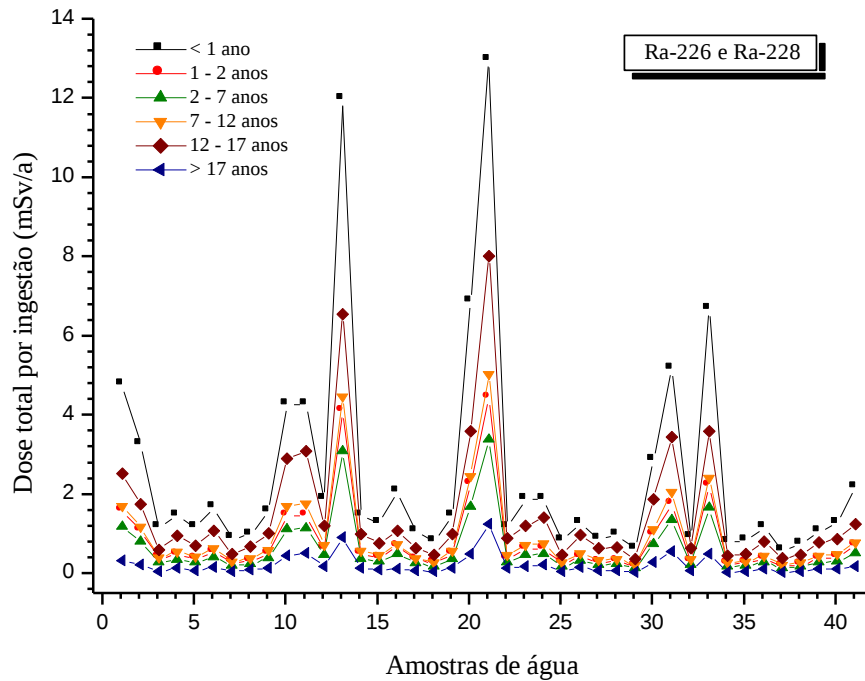
Além disso, as circunstâncias que influenciam a biocinética, a fisiologia e a citologia devem ser avaliadas cuidadosamente. Convém observar que os cálculos das doses sofrem influência direta da quantidade de água ingerida anualmente, consequentemente, considerando que as águas analisadas são provenientes de poços com baixa vazão (≤ 200 L/h), presume-se a impossibilidade de um fornecimento sistemático do recurso, provocando dessa forma, uma atenuação dos riscos apontados por este estudo em relação as doses efetivas anuais totais.

Conforme descrito na metodologia foram assumidos para o cálculo das doses valores médios definidos pela WHO que adota um consumo de 2,2 L/dia para uma faixa etária de 7 a 12 anos, 2,7 L/dia para uma faixa etária de 12 a 17 anos, e 3,2 L/dia para maiores de 17 anos. Valores estes, que dentro do contexto climático do semi-árido onde estão inseridas as áreas avaliadas nesta pesquisa podem ser considerados aceitáveis para uma estimativa de consumo diário de água.

Contudo, estimativas definidas através de estudos do IBGE assumem um consumo médio de 2L/dia, dessa forma, considerando que o volume de ingestão diário pode interferir no cálculo da dose, faz-se necessário um redimensionamento nos valores das doses, para as faixas etárias acima de 12 anos, conforme pode ser observado na Figura 23. A análise da Figura denota que mesmo com a redução da estimativa de consumo de água para 2L/dia, a maioria das amostras nas diferentes faixas etárias apresentaram valores superiores a 0,1 mSv/a. Dentre o conjunto de valores determinados para doses apenas as amostra W03, W07, W18, W25, W29, W34, W35, W37 e W38 apresentam valores inferiores a 0,1 mSv/a para uma faixa etária de idade superior a 17 anos.

Conforme afirmado anteriormente, mesmo considerando o consumo de 2L/dia, as faixas etárias que compreendem crianças e adolescentes também apresentaram valores diferenciados em suas doses efetivas anuais, com valores que superam o limite de referência em até 130 vezes como pode ser observado na amostra W21 para uma faixa etária correspondente a crianças com idade inferior a 1 ano.

Figura 23 - Ajuste para dose efetiva em função do consumo por faixa etária



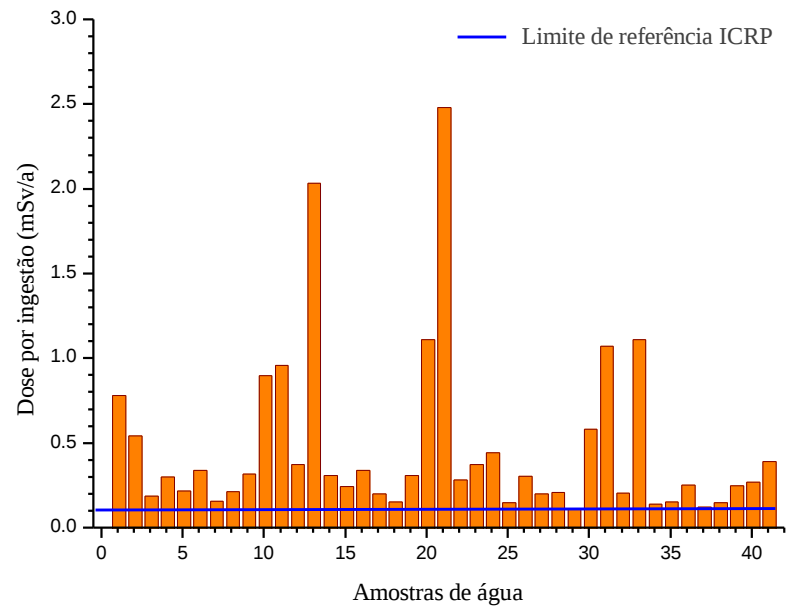
Fonte: Próprio autor

Em outra análise para os valores das doses foram determinadas doses totais por ingestão, através de uma ponderação com o número de anos por faixa etária conforme a Equação 23.

$$D_{ip} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i t_i}{\sum_{i=1}^n t_i} \quad (23)$$

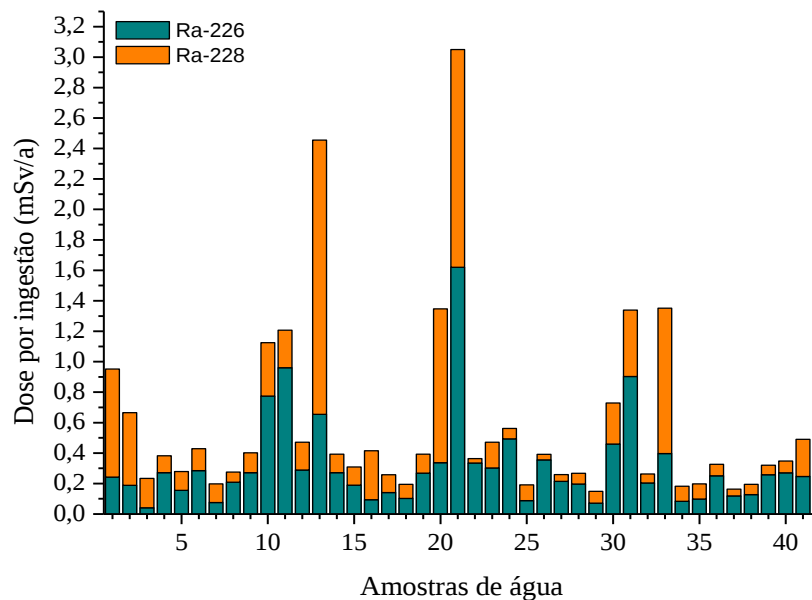
Onde D_{ip} corresponde a dose total por ingestão ponderada; D_n equivale a dose total por ingestão em função da faixa etária; e t_n a variação do tempo por faixa etária.

Os valores determinados a partir da ponderação, considerando uma expectativa de vida de 70 anos para população da área estudada, indicam que em todas as amostras o limite de referência estabelecido pela ICRP-103 de 0,1 mSv/a foi ultrapassado, conforme pode ser observado na Figura 24. Convém destacar que em algumas amostras (W13, W20, W21, W31 e W33) os valores das doses superaram em mais de 10 vezes o valor de referência para dose em relação a ingestão e/ou inalação de radionuclídeos.

Figura 24 - Dose efetiva total ponderada

Fonte: Próprio autor

Na Figura 25 pode ser observado uma comparação entre os valores das doses efetivas para ^{226}Ra e ^{228}Ra . A análise dos dados evidencia que em todos os pontos monitorados o somatório para as contribuições das doses são superiores ao valor de controle, dessa forma, pode ser inferido que as amostras de água monitoradas são inadequadas para o consumo sob o ponto de vista radiológico.

Figura 25 - Doses efetivas para ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Fonte: Próprio autor.

Alguns estudos epidemiológicos, destacados na Tabela 7, tem mostrado a incidência de mortalidade por alguns tipos de câncer em pessoas expostas a emissão alfa interna ao organismo. Nesse sentido deve-se enfatizar que, na maioria dos pontos monitorados, as contribuições em termos de doses provenientes do ^{226}Ra são superiores as do ^{228}Ra .

6.3.2 Análise das estimativas para o risco de câncer através da ingestão de água

Nesse item deve ser ressaltado que na determinação das estimativas assume-se que os indivíduos estejam consumindo água de cada poço isoladamente. Entretanto, deve ser observado que existem outras fontes de água, as quais podem moderar os teores dos isótopos do rádio, quando no fornecimento público.

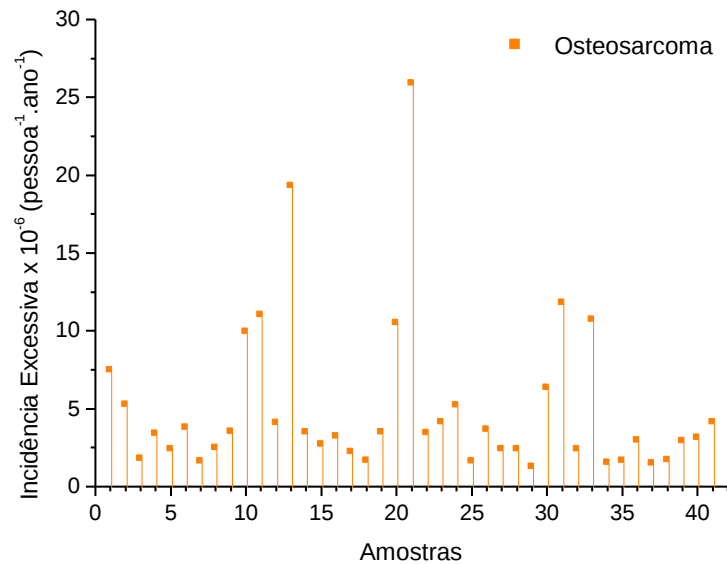
Estudo realizado por Gomes e colaboradores (2002) mostra os efeitos negativos que podem ser causados pela exposição excessiva às radiações ionizantes. Qualquer dose absorvida, inclusive aquelas provenientes de radiação natural, pode induzir câncer. Nesse sentido, os autores da pesquisa assumem que todas as pessoas podem estar sujeitas ao desenvolvimento de câncer em algum estágio da vida. Além disso, de acordo com a ICRP 60, a incidência excessiva à radiação ionizante ao longo da vida é um risco adicional submetido ao indivíduo caso esteja exposto a materiais cancerígenos.

Os fatores incidência excessiva anual para osteosarcoma (I_s) e incidência excessiva anual para carcinoma de crânio (I_c), avaliados no presente estudo, foram estimados utilizando-se o modelo proposto por Jacomino e colaboradores (1996). Os cálculos das estimativas foram realizados a partir das Equações 19 e 20, e os resultados para I_s e I_c das amostras analisadas são apresentados nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

Os valores estimados para o I_s apresentaram mínimo e máximo, nessa ordem, de $1,24 \cdot 10^{-6}$ e $25,8 \cdot 10^{-6}$ $\text{pessoa}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$, com média e desvio padrão de $(4,97 \cdot 10^{-6} \pm 5,00 \cdot 10^{-6})$ $\text{pessoa}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$. Para riscos calculados como lineares em baixas doses, a ICRP admite como níveis de risco aceitáveis valores da ordem de 10^{-5} que representam 10 casos de câncer por milhão de indivíduos. Dessa forma as amostras W10, W11, W13, W20, W21, W31e W33,

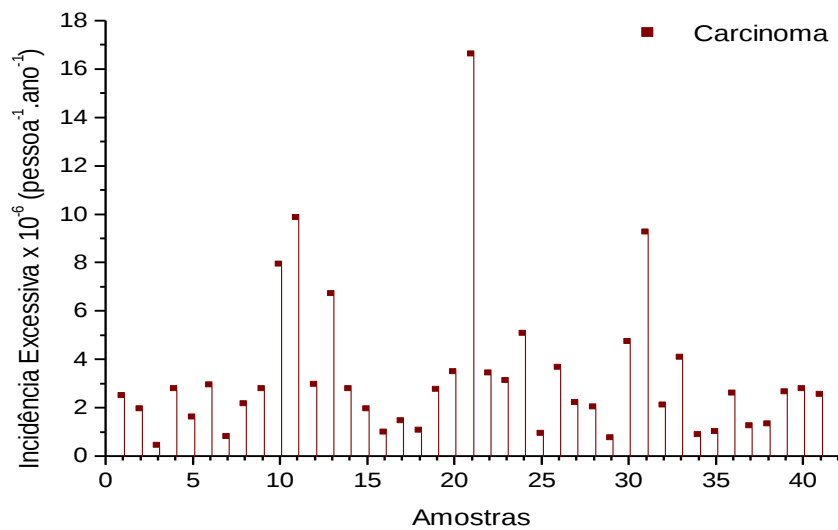
apresentam valores de incidência superiores aos aceitáveis pela ICRP em relação ao osteosarcoma.

Figura 26 - Incidência excessiva anual para sarcoma de osso ou osteosarcoma.



Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Incidência excessiva anual para carcinoma.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com dados apresentados pelo Instituto Nacional do Câncer (INCA), em estimativas de câncer 2015/2016, a incidência de fundo médio para região Nordeste do Brasil é de 2,86 casos de osteosarcoma por milhão de adolescentes e adultos entre 15 e 29 anos, durante o período de referência, o que corresponde a aproximadamente de 200 casos por milhão de pessoas, assumindo uma expectativa de vida de 70 anos (INCA, 2015).

Nesse sentido, pode ser constatado a partir do valor médio que a incidência excessiva anual para osteosarcoma apontada nesse estudo é aproximadamente 2 (duas) vezes superior a incidência de fundo para câncer ósseo estimada para a região Nordeste. Consequentemente, serão previstos 348 casos de osteosarcoma por milhão de pessoas, considerando uma ingestão diária de 3,2 L de água oriundas única e exclusivamente dos pontos monitorados, durante 70 anos, nesse contexto, podem ser esperados um excesso de 148 casos de osteosarcoma em relação à incidência de fundo estimada pelo INCA para região Nordeste.

Os resultados ainda mostram que no pior cenário ($25,8 \cdot 10^{-6}$ pessoa⁻¹.ano⁻¹), para a população que consome água proveniente exclusivamente do poço 21, são previstos 1.806 casos de osteosarcoma por milhão de pessoas, assumindo uma expectativa de vida de 70 anos, e um consumo sistemático do recurso, implicando em um excesso na incidência para osteosarcoma de 1.606 casos em relação ao fundo estimado para região Nordeste.

Na avaliação da incidência excessiva anual para carcinoma de crânio (I_c) foram observados os valores mínimo e máximo, nessa ordem, de $0,41 \cdot 10^{-6}$ e $16,6 \cdot 10^{-6}$ pessoa⁻¹.ano⁻¹, com média e desvio padrão de $(3,22 \cdot 10^{-6} \pm 3,04 \cdot 10^{-6})$ pessoa⁻¹.ano⁻¹. Além disso, pode ser evidenciado, que apenas a estimativa do poço 21, apresenta valor superior ao nível considerado aceitável, de $10 \cdot 10^{-6}$ pessoa⁻¹.ano⁻¹, recomendado pela ICRP - 67.

Considerando as Estimativas de Câncer 2015/2016 do INCA, estimam-se, para o Brasil, no ano de 2016, 15.490 casos novos de câncer da cavidade oral. Tais valores correspondem a um risco médio estimado de 77,40 casos novos a cada milhão pessoas. Convém destacar que o câncer de cavidade oral faz parte do conjunto de tumores que afetam a cabeça e o pescoço. Na região Nordeste em uma faixa etária entre 15 e 29 anos, a estimativa é de 25,7 casos de carcinomas de crânio por milhão de pessoas. Dessa forma, pode ser observado que as estimativas para carcinoma de crânio (I_c) determinadas, no presente estudo, são consideravelmente inferiores ao valor médio estimado pelo INCA. Consequentemente para o carcinoma de crânio, o número de casos estimados é significativamente inferior ao naturalmente esperado para a população.

Em uma análise semelhante à discutida para os casos de osteosarcoma, podem ser esperados, em média, 225 casos de carcinomas de crânio por milhão de pessoas para uma expectativa de vida de 70 anos. Dessa forma, para o pior cenário (amostra 21), com um valor para incidência excessiva de $16,6 \cdot 10^{-6}$ pessoa⁻¹.ano⁻¹, há uma estimativa de 1.162 casos de carcinomas de crânio em 1 milhão de habitantes.

Cabe ressaltar ainda que, as discussões supracitadas em torno das estimativas das incidências excessivas não devem ser tomadas como conclusivas, uma vez que são cercadas de incertezas. A principal fonte de incerteza na avaliação do risco de câncer devido à ingestão de rádio é a forma da curva dose-resposta para a indução de câncer. A previsão do número de casos de câncer induzidos por isótopos de rádio foi baseada numa curva dose-resposta linear. Contudo, se a curva dose-resposta verdadeira para a indução de câncer devido à ingestão de rádio a baixas doses for quadrática, o risco verdadeiro será uma ordem de grandeza inferior ao valor calculado.

Outra fonte de contribuição para a incerteza é a variabilidade dos parâmetros utilizados. Uma taxa de ingestão de água de 3,2 L/dia foi considerada, a incerteza acerca deste valor pode provocar erros significativos nos valores estimados para as incidências. A incerteza total na determinação dos radionuclídeos, incluindo as incertezas da técnica de medida e da variabilidade dos dados também deve ser observada. Estas considerações sugerem que o risco verdadeiro para o rádio pode estar superestimado.

7 CONCLUSÃO

Os parâmetros físico-químicos (pH, sólidos totais dissolvidos, condutividade, oxigênio dissolvido e temperatura) analisados apresentaram variações significativas, possivelmente justificadas pelas diferentes composições químicas das águas analisadas.

Dentre os metais investigados, as concentrações de urânio e chumbo são as que representam a maior preocupação, uma vez que os valores médios excedem os valores máximos permitidos adotados na Portaria N° 2914/11.

Dentre as 41 amostras de água analisadas um total de vinte e duas não atenderam as prerrogativas para qualidade radiológica das águas analisadas. Os valores máximos encontrados chegam a ser de 02 (duas) a 13 (treze) vezes superiores aos limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde, Organização Mundial da Saúde e pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica.

Os valores encontrados para as doses efetivas, em diferentes faixas etárias, provenientes da ingestão anual para ^{226}Ra e ^{228}Ra , se apresentaram bastante superiores ao valor de referência. Além disso, um excesso de 148 casos na taxa de incidência natural de osteosarcoma, devido à ingestão de rádio, podem ser esperados. Entretanto para o carcinoma de crânio, o número de casos estimados é inferior ao naturalmente esperado para a população.

Diante dos dados obtidos nesta investigação radiométrica, pode ser inferido, de um modo geral, que as concentrações de radionuclídeos determinadas foram elevadas, caracterizando a região como uma área com elevados valores de radiação de fundo. Diante da vulnerabilidade ambiental dos ambientes envolvidos, descritos anteriormente, essas áreas deverão ser monitoradas com atenção especial, para que se possa estabelecer um plano de periodicidade nas análises radiométricas, físicas e químicas dos diversos compartimentos ambientais, tais como: rocha, solo, águas, sedimentos e plantas.

Um dos objetivos alcançados pelo presente estudo foi a formação de um banco de dados que servirá para avaliações futuras das alterações ambientais causadas por ações antropogênicas relacionadas ao uso do solo e/ou exploração mineral, tendo em vista que as regiões monitoradas apresentam reservas minerais, principalmente de urânio, que futuramente podem ser economicamente viáveis.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C.; GONZÁLEZ, S.; MALLEA, M.; GONZÁLEZ, P.A recreational water quality index using chemical, physical and microbiological parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol.19(8), p.3400-3411, 2012.
- ALMEIDA, K. C. S.; OIKAWA, H.; OLIVEIRA, J.; DUARTE, C. L. Degradation of petroleum hydrocarbons in seawater by ionizing radiation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 270, p. 93-97, 2006.
- ALVES, E. C.; DA SILVA, C. F.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; DE SOUZA FILHO, E. E.; CARNIEL, A. Water quality evaluation of the Pirapo river basin-Maringa, Parana State, through physical, chemical and microbiologic parameters. *Acta Scientia Technology*, v.30(1), p.39-49, 2008.
- AMARAL, R. S.; MELO, N.;LIMA, R. A.; VALENTIM, E.; SILVEIRA, S. V. ;AMARAL, A. Evaluation of 226, 228Ra Levels from Public Drinking Water Supplies in the Area of Great Recife, Brazil. In: 11th International Congress of the International Radiation Protection Association, 2004, Madrid. 11th International Congress of the International Radiation Protection Association, 2004.
- AOUN, M.; EL SAMAD, O.; BOU KHOZAM, R. Assessment of committed effective dose due to the ingestion of ^{210}Po and ^{210}Pb in consumed Lebanese fish affected by a phosphate fertilizer plant. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 140, p. 25 - 29, 2015.
- ASIKAINEN, M., Radium content and the Ra-226/Ra-228 activity ratio in groundwater from bedrock, *Geochim.Cosmochim. Acta*, v.45, p.1375-1381, 1981.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1990. Toxicological Profile for Radium. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- AUVINEN, A.; KURTTIO, P.; PEKKANEN, J.; PUKKALA, E.; ILUS, T.; SALONEN, L.; Uranium and other natural radionuclides in drinking water and risk of leukemia: a case-cohort study in Finland. *Cancer Causes Control*, v.13(9), p.825-829, 2002.

AUVINEN A, SALONEN L, PEKKANEN J, PUKKALA E, ILUS T, KURTTIO P. Radon and other natural radionuclides in drinking water and risk of stomach cancer: a case-cohort study in Finland. *Int J Cancer*, v.114(1), p.109–113, 2005.

AXELSSON, A.; RINGBOM, A.; On the calculation of activity concentrations and nuclide ratios from measurements of atmospheric radioactivity. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 92, p. 12 - 17, 2014.

BAIRD, C. 2002. *Química Ambiental – Bookman*, 2 Ed. Porto Alegre. 622 p.

BARCHA, S.F.. Aspectos geológicos e províncias hidrogeológicas da Formação Bauru na região Norte-Occidental do Estado de São Paulo, São José do Rio Preto. 1980. Tese (Livre Docência) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BAREFOOT, R; VANLOON, J. Determination of platinum and gold in anticancer and antiarthritic drugs and metabolites. *Analytica Chimica Acta*. v.334(2), p.5-14, 1996.

BEAN JA, ISACSON P, HAUSLER WJ JR, KOHLER J.. Drinking water and cancer incidence in Iowa. I. Trends and incidence by source of drinking water and size of municipality. *Am J Epidemiol*, v.116(6), p.912–923, 1982.

BEEK, P. V.; SOUHAUT, M; REYSS, J. L. Measuring the radium quartet (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 101, p. 521 - 529, 2010.

BEYERMANN, M.; BUNGER, T.; SCHMIDT, K.; OBRIKAT, D. Occurrence of Natural Radioactivity in Public Water Supplies in Germany: ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Po and Gross α Activity Concentrations. *Radiation Protection Dosimetry*. v.141, p. 72-81, 2010.

BISWAS, A.; GUSTAFSSON, J.; NEIDHARDT, H.; HALDER, D.; KUNDU, A.; CHATTERJEE, D.; BERNER, Z.. Role of competing ions in the mobilization of arsenic in groundwater of Bengal Basin: Insight from surface complexation modeling. *Water Research*, v.55, p.30-39, 2014.

BONOTTO, D. M.; BUENO, T. O.. The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*. v.66, p. 1507– 1522, 2008.

BOWEN, J. M. H. 1979. Environmental Chemistry of the Elements. London, Academies Press, 1979, 273 p.

BRANCO, S. M. A. 1991. Água e o Homem. In: Porto, L.R., org. Hidrologia ambiental. São Paulo. EPUSP/ABRH, 1991. P. 3 – 25.

BRASIL. 2011. Ministério da Saúde, Portaria N° 2.914, Publicada em 12 de Março de 2011.

BROWN, N.; SHIELDS, R.; BROMAGE, N. The influence of water temperature on spawning patterns and egg quality in the Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus* L.). *Aquaculture*, v.261(3), p.993-1002, 2006.

<http://brooksapplied.com/services/interference-reduction-technology/spectral-interference-removal-icp-drc-ms/> > .Acesso em: 01, Novembro, 2017.

BUBB, J. M., LESTER, J. N. Anthropogenic Heavy Metal Inputs to Lowland River Systems, a case study: the river Stour, U.K. *Water. Air and Soil Pollution*, Dordrecht, v.78, p. 279 - 296, 1994.

BURNETT, W. C.; AGGARWAL, P. K.; AURELI, A.; BOKUNIEWICZ, H.; CABLE, J. E.; CHARETTE, M.; KONTAR, E.; KRUPA, S.; KULKARNI, K. M.; MOORE, W. S.; OLIVEIRA, J. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the Total Environment*, v. 367, p. 498-543, 2006.

BURNETT, W. C.; PETERSON, R.; MOORE, W. S.; OLIVEIRA, J. Radon and Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge - results from the Ubatuba, Brazil SGD Assessment Intercomparison. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 76, p. 501-511, 2008.

CALIN, M.; CALIN, M.; DONE, L.; DRUKER, A.; CALIN, A. Assessment of calibration parameters for gamma-ray spectrometry systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.v.288(2), p.547-552. 2011.

CAMARGO, I. M. C. Determinação da concentração dos Isótopos Naturais de Urânio e Tório em amostras de Água. 1994. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo, 1994.

CECH I, BURAU KD, WALSTON J. 2007. Spatial distribution of orofacial cleft defect births in Harris County, Texas, 1990 to 1994, and historical evidence for the presence of low-level radioactivity in tap water. *South Med J* 100(6):560–569.

CECH I, PATNAIK A, BURAU KD, SMOLENSKY MH. 2008. Spatial distribution of orofacial cleft defect births in Harris County, Texas, and radium in the public water supplies: a persistent association *Tex Med* 104(12):56–63.

CEMBER, H.; JOHNSON, T. E. *Health Physics*. 4 ed., McGrawHill, p.888, 2009.

CHAU, N. D.; MICHALEC, B. Natural radioactivity in Bottled Natural Spring, Mineral and Therapeutic Waters in Poland. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.279, p 121-129, 2009.

CHAKRABARTI, K.; CHAKRABARTI, A.; TRIPATHI, S.; DAS, B. Studies on Physico-Chemical and Microbiological Parameters of Water Samples Before and After Jute Retting. *Journal of Biological Sciences*, v.11(2), p 210-215, 2011.

CHINNAESAKKI, S.; BARA, S.; SARTANDEL, S.; TRIPATHI, R.; PURANIK, V. Performance of HPGe gamma spectrometry system for the measurement of low level radioactivity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.294(1), p.143-147, 2012.

CHKIR, N.; GUENDOOUZ, A.; ZOUARI, K.; HADJ AMMAR, F.; MOULLA, A.S. Uranium isotopes in groundwater from the continental intercalaire aquifer in Algerian Tunisian Sahara (Northern Africa). *Journal of Environmental Radioactivity*, v.100(8), p.649-656, 2009.

CHMIELEWSKA, I.; CHALUPNIK, S.; BONCZYK, M. Natural radioactivity in drinking underground waters in Upper Silesia and solid wastes produced during treatment. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 93, p. 96 - 100, 2014.

CHRISTENSEN, J. B.; CHRISTENSEN, T. H. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. *Water Research*, v.34(15), p.3743-3754, 2000.

COLLMAN GW, LOOMIS DP, SANDLER DP. 1988. Radon-222 concentration in groundwater and cancer mortality in North Carolina. *Int Arch Occup Environ Health* 61(1–2):13–18.

COLLMAN GW, LOOMIS DP, SANDLER DP. 1991. Childhood cancer mortality and radon concentration in drinking water in North Carolina. *Br J Cancer* 63(4):626–629.

COLLINS, S. M.; PEARCE, A. K.; REGAN, P. H.; KEIGHTLEY, J. D. Precise measurements of the absolute γ -ray emission probabilities of ^{223}Ra and decay progeny in equilibrium. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 102, p. 15 - 28, 2015.

CURRIE L. A.. Limits for qualitative detection and quantitative determination, application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*. v.40, p.586–93, 1968.

SITE CPRM. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. Disponível em: <<http://siagasweb.cprm.gov.br>> Acesso em: 23 de junho de 2017.

CRESSWELL, A. J.; SANDERSON, D. C. W. Evaluating airborne and ground based gamma spectrometry methods for detecting particulate radioactivity in the environment: A case study of Irish Sea beaches. *The Science of the Total Environment*, v.437, p.285-297, 2012.

CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M. R. Hidrologia Subterrânea. Ed. Omega. 2^a Ed. Barcelona: V.2, 2350p, 1996.

DABOUS, A.; OSMOND, J. Uranium isotopic study of artesian and pluvial contributions to the Nubian Aquifer, Western Desert, Egypt. *Journal Of Hydrology*. v.243(4), p.242-253, 2001.

DAVIDSON, M.R., DICKSON, B.L., A porous flow model for steady-state transport of radium in groundwaters, *Water Resour.Res.* 22 (1986) 34-44.

DICKSON, B.L., Radium isotopes in saline seepages, south-western Yilgarn, Western Australia, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (1985) 361-368.

DIMOVA, N.; KINOVA, L.; VELEVA, B.; SLACHEV, B. Radiochemical Procedures for Determination of Naturally Occurred Uranium Isotopes in Environmental Samples. *Geology and Geophysics*. v. 46, p. 241-246, 2003.

DIOP, C.; DEWAELE, D.; DIOP, M.; TOURE, A.; CABRAL, M.; CAZIER, F.; FALL, M.; DIOUF, A.; OUDDANE, B.. Assessment of contamination, distribution and chemical speciation of trace metals in water column in the Dakar coast and the Saint Louis estuary from Senegal, West Africa. *Marine Pollution Bulletin*. v. 86, p. 539 - 546, 2014.

DOLGINB, B.; BULATOVA, V.; JAPAROVA, J.; ELISHB, E.; EDRI, E.; SCHECHTER, I..Quantification of trace metals in water using complexation and filter concentration. *Talanta*. v. 81, p. 1482 - 1488, 2010.

EISENBUD, M.; GESELL, T. *Enviromental Radioactivity: From Natural, Industrial, and Military Sources*. New York: Academic Press, p. 656, 1997.

ERDMANN, D. E. Methods for the Determination of Inorganic Constituents in Water. *IEEE Transactions on Nuclear Science*.v.22(2), p.870-873, 1975.

ERDTMANN, G.; SOYKA, W. *The Gamma Rays of the Radionuclides: Tables for Appllied Gamma Ray Spectrometry*. New York: VerlagChemie, p.850, 1979.

FEIST, B.; MIKULA, B. Preconcentration of heavy metals on activated carbon and their determination in fruits by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Food Chemistry*, v.147, p.302-306, 2014.

FINKELSTEIN MM. 1994. Radium in drinking water and the risk of death from bone cancer among Ontario youths. *CMAJ* 151(5):565–571.

FINKELSTEIN MM, KREIGER N. 1996. Radium in drinking water and risk of bone cancer in Ontario youths: a second study and combined analysis. *Occup Environ Med* 53(5):305–311.

FONOLLOSA, E.; NIETO, A.; PENALVER, A.; AGUILAR, C.; BORRUL, F. Presence of radionuclides in sludge from conventional drinking water treatment plants. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 141, p. 24 - 31, 2015.

FOOD AND NUTRITION BOARD. (2004) *Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate*. Washington, DC: The National Academies Press.

FORTE, M.; ABBATE, G.; BADALAMENTI, P.; COSTANTINO, S.; LUNESU, D.; RUSCONI, R. Validation of a method for measuring ^{226}Ra in drinking waters by LSC. *Applied Radiation and Isotopes*.v.103, p. 143 - 150, 2015.

FUORTES L, MCNUTT LA, LYNCH C. 1990. Leukemia incidence and radioactivity in drinking water in 59 Iowa towns. *Am J Public Health* 80(10):1261–1262.

GILKESON, R.H., CARTWRIGHT, K., COWART, J.B., HOLTZMAN, R.B., Hydrogeologic and Geochemical Studies of Selected Natural Radioisotopes and Barium in Groundwater in Illinois, Rep. PB-83-258426, Water Resources Centre, University of Illinois, Urbana, IL (1983).

GODOY, J. M.; GODOY, M. L.; Natural Radioactivity in Brazilian Groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*. v.85, p. 71-83, 2006.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do Rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. *Revista Saúde e Ambiente*, v. 6, p. 24-30, 2011.

GONNEEA, M. E.; MULLIGAN, A. E.; CHARETTE, M. A.. Seasonal cycles in radium and barium within a subterranean estuary: Implications for groundwater derived chemical fluxes to surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.119, p.164-168, 2013.

GONZE, M.; MOURLON, C.; CALMON, P.; MANACH, E.; DEBAYLE, C.; BACCOU, J. Modelling the dynamics of ambient dose rates induced by radiocaesium in the Fukushima terrestrial environment. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 147, p. 1 - 13, 2015.

GUSE CE, MARBELLA AM, GEORGE V, LAYDE PM. 2002. Radium in Wisconsin drinking water: an analysis of osteosarcoma risk. *Arch Environ Health* 57(4):294–303.

HASAN, A. B.; KABIR, S.; REZA, A. H. M.; ZAMAN, M. N.; AHSAN, M. A.; AKBOR, M. A.; RASHID, M. M.. Trace metals pollution in seawater and groundwater in the ship breaking area of Sitakund Upazilla, Chittagong, Bangladesh. *Marine Pollution Bulletin*. v. 71, p. 317 - 324, 2013.

GOMES, H. A.; NOUAILHETAS, Y.; SILVA, N. C.; MEZRAHI, A.; BONACOSSA, E. A.; STACHETTI, G. R. Biological Response of *Tradescantia* Stamen-hairs to High Levels of Natural Radiation in the Poços de Caldas Plateau. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. v.45, p.301-307, 2002.

HANAN M. D.; WALEED M. A.. Validation of ^{226}Ra and ^{228}Ra Measurements in Water Samples Using Gamma Spectrometric Analysis. *Journal of Water Resource and Protection*. v.5, p.53-57, 2013.

HESS CT, WEIFFENBACH CV, NORTON SA. 1983. Environmental radon and cancer correlations in Maine. *Health Phys* 45(2):339–348.

HIRUNWATTHANAKUL P, SRIPLUNG H, GEATER A. 2006. Radium-contaminated water: a risk factor for cancer of the upper digestive tract. *Asian Pac J Cancer Prev* 7(2):295–298.

IAEA, 2010. Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples, nº IAEA/AQ/19.

SITE IBGE. Censo do IBGE. Disponível em: <<http://ibge.gov.br>> Acesso em: 23 de junho de 2017.

ICRP, 1990. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, v. 21 n. 1–3, publication 60.

ICRP - International Commission on Radiological Protection. 2007. Publication 100: Human Alimentary Tract Model for Radiological Protection. Oxford: Elsevier Sciences.

ICRP - International Commission on Radiological Protection. (1996). Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 5, compilation of ingestion and inhalation dose coefficients. ICRP Publication 72. Oxford, United Kingdom: Pergamon Press.

ICRP - International Commission on Radiological Protection. 2012. Publication 119: Compendium of dose coefficients based on ICRP publication 60. Oxford: Elsevier Sciences.

IKEM, A.; EGIEBOR, N. O.; NYAVOR, K. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 149, p. 51–75, 2003.

SITE IMPE. Evolução das chuvas. Disponível em: <<http://clima1.cptec.impe.br>> Acesso em: 23 de junho de 2017.

INMETRO, 2011. Orientação sobre validação de métodos analíticos, nº DOQ-CGCRE-008.

INCA, 2015. Estimativa 2016: incidência de câncer no Brasil / Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva – Rio de Janeiro: INCA, 2015.

JACOMINO, V. M. F.; BELLINTANI, S. A.; OLIVEIRA, J.; FIELDS, D. ;MAZZILLI, B.;SAMPA, M. H. O.; SILVA, B. Estimates of cancer mortality due to ingestion of mineral spring waters from a highly natural radioactive region of Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 33, p. 319-329, 1996.

JOHNSON, C.; ARMSTRONG, H.; WILSON, W. H.; BIEGALSKI, S. R. Examination of radioargon production by cosmic neutron interactions. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 140, p. 123 - 129, 2015.

JOHNSON, J.O., Determination of Ra-228 in Natural Waters, Water Supply Paper 1696-G, United States Geological Survey, Reston, VA (1971).

KAWAKAMI, H.; KUSAKABE, M. Surface water mixing estimated from ^{228}Ra and ^{226}Ra in the northwestern North Pacific. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 99, p. 1335 - 1340, 2008.

KERUR, B.; RAJESHWARI, T.; ANILKUMAR, S.; NARAYANI, K.; REKHA, A. Gamma spectrometric analysis of ore samples from Sandur of Bellary, Karnataka, India. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. v. 294(2), p. 191-196, 2012.

KHAN, A. J.; SEMKOW, T. M.; BEACH, S. E.; HAINES, D. K.; BRADT, C. J.; BARI, A.; SYED, U. F.; TORRES, M.; MARRANTINO, J.; KITTO, M. E.; MENIA, T. FIELMAN, E. Application of low-background gamma-ray spectrometry to monitor radioactivity in the environment and food. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 90, p. 251 - 257, 2014.

KJELLBERG S, WISEMAN JS. 1995. The relationship of radon to gastrointestinal malignancies. *Am Surg* 61(9):822–825.

KLUSON, J. In-situ gamma spectrometry in environmental. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 68(5), p. 529-535, 2010.

KNOLL, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. 4^a ed., New York: John Wiley & Sons, p. 860, 2010.

KORUN, K.; VODENIK, B.; ZORKO, B. Calculation of the decision thresholds in gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 94, p. 221 - 229, 2014.

KRACHLER, M.; VAN WINCKEL, S.; CARDINALE, M.; LYNCH, B.; MURAKAMI, T. Method development for the determination of alkali metals in samples from pyrochemical reprocessing using ICP-OES and comparison with sector field ICP-MS. *Microchemical Journal*. v. 105, p. 9-14, 2012.

KRAEMER, T.F., REID, D.F., The occurrence and behaviour of radium in saline formation water of the U.S. Gulf Coast region, *Isot. Geosci.* 2 (1984) 153-174.

KRIEGE, L.B., HAHNE, R.M., Ra-226 and Ra-228 in Iowa drinking water, *HealthPhys.* 43 (1982) 543-559.

KRONFELD, L.; GODFREY-SMITH, D.; JOHANNESSEN, D.; ZENTILLI, M. Uranium series isotopes in the Avon Valley, Nova Scotia. *Journal of Environmental Radioactivity*.v.73(3), p.335-352, 2004.

KUGLEROVA, L.; JANSSON, R.; AGREN, A.; LAUDON, H.; MALM-RENOFALT, B. Groundwater discharge creates hotspots of riparian plant species richness in a boreal forest stream network. *Ecology*.v.95(3), p.715-725, 2014.

KUMAR, A.; SINGH, S.; BAJWA, B.; MAHAJAN, S.; KALIA, R.; DHAR, S. Monitoring of TDS and conductivity in groundwater in the seismically active region in NW Himalayas, India. *Earthquake Science*, v.23(3), p.295-299, 2010.

KURTTIO P, AUVINEN A, SALONEN L, SAHA H, PEKKANEN J, MAKELAINEN I, et al. 2002. Renal effects of uranium in drinking water. *Environ Health Perspect* 110:337–342.

KURTTIO P, HARMOINEN A, SAHA H, SALONEN L, KARPAS Z, KOMULAINEN H, et al. 2006a. Kidney toxicity of ingested uranium from drinking water. *Am J Kidney Dis* 47(6):972–982.

KURTTIO P, KOMULAINEN H, LEINO A, SALONEN L, AUVINEN A, SAHA H. 2005. Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water. *Environ Health Perspect* 113:68–72.

KURTTIO P, SALONEN L, ILUS T, PEKKANEN J, PUKKALA E, AUVINEN A. 2006b. Well water radioactivity and risk of cancers of the urinary organs. *Environ Res* 102(3):333–338.

LAMONTAGNE, S.; TAYLOR, A. R.; HERPICH, D.; HANCOCK, G. J. Submarine groundwater discharge from the South Australian Limestone Coast region estimated using radium and salinity. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 140, p. 30 - 41, 2015.

LANDSBEGGER, S. G.; GEORGE, G.; An Evaluation of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in Drinking Water in Sveral Counties in Texas, USA. *Journal of Environmental Radioactivity*.v.12, p. 2-5, 2013.

- LARSON, K. A.; WEINCEK, J. M., Mercury removal from aqueous streams utilizing micro emulsion liquid membranes. *Environmental Progress*, v. 11, n. 2, p. 456-464, 1994.
- LASHEEN, Y. F.; SELIMAN, A. F.; ABDEL-RASSOUL, A. A. Simultaneous measurement of ^{226}Ra and ^{228}Ra in natural water by liquid scintillation counting. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 95, p. 86 - 97, 2007.
- LEE, S.; JHEONG, W.; SUH, C.; KIM, S.; LEE, J.; JEONG, Y.; KO, G.; JANG, K.; LEE, G.; PAIK, S. Nationwide Groundwater Surveillance of Noroviruses in South Korea. *Applied And Environmental Microbiology*, v.77(4), p.1466-1474, 2011.
- LÉPY, M. C.; PEARCE, A.; SIMA, O. Uncertainties in gamma-rayspectrometry. *Metrologia*.v.52(3), p.123-145, 2015.
- LEYBOURNE, M.; CAMERON, E..Source, transport, and fate of rhenium, selenium, molybdenum, arsenic, and copper in groundwater associated with porphyry-Cu deposits, Atacama Desert, Chile. *Chemical Geology*, v.247, p.208-228, 2008.
- LIN, J.; LI, F.; LIU, Q.; ZHANG, Y. Trace metal in surface water and groundwater and its transfer in a Yellow River alluvial fan: Evidence from isotopes and hydrochemistry. *Science of the Total Environment*, v.472, p.979-988, 2014.
- MAFRA, O. Y. Técnicas de Medidas Nucleares. 1 ed. São Paulo: Edgard Blucher, Editora da Universidade de São Paulo, p. 110, 1973.
- MAGILL, J.; PFENNIG, G.; DREHER, R.; SÓTI, Z.. Karlsruhe nuclide chart. 8 ed. Germany: European Commision, p. 1022, 2012.
- MANCINI, L. H.; BONOTTO, D. M. O ^{226}Ra em águas superficiais e subterrâneas do Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG). *Congresso da Internacional Sociedade Brasileira de Geofísica*, São Paulo, 1997. v. 2, p. 871 - 873.
- MAO Y, DESMEULES M, SCHAUBEL D, BERUBE D, DYCK R, BRULE D. 1995. Inorganic components of drinking water and microalbuminuria. *Environ Res* 71(2):135–140.
- MAYS CW, ROWLAND RE, STEHNEY AF. 1985. Cancer risk from the lifetime intake of Ra and U isotopes. *Health Phys* 48(5):635–647.

- MOSS ME, KANAREK MS, ANDERSON HA, HANRAHAN LP, REMINGTON PL. 1995. Osteosarcoma, seasonality, and environmental factors in Wisconsin, 1979–1989. *Arch Environ Health* 50(3):235–241.
- MARKAND, S.; BACHOON, D. S.; GENTIT, L.; SHERCHAN, S.; GATES, K. Evaluation of physical, chemical and microbiological parameters of water quality in the Harris Neck estuarine marshes along the Georgia coast. *Marine Pollution Bulletin*, v.62(1), p.178-181, 2011.
- MAXWELL, O.; WAGIRAN, H.; LEE, S. K.; EMBONG, Z.; UGWUOKE, P. E., Radioactivity level and toxic elemental concentration in groundwater at Dei-Dei and Kubwa areas of Abuja, north-central Nigeria. *Radiation Physics and Chemistry*, v.107, p.23–30, 2015.
- MAZZILLI, B.; CAMARGO, I. M. C.; OLIVEIRA, J.; NIERI NETO, A. ;SAMPA, M. H. O.; SILVA, B. Dose evaluation due to ingestion of natural radionuclides of the uranium series in spring waters. *Radiation Research*, v. 150, p. 250-252, 1998.
- MEDLEY, P.; MARTIN, P.; BOLLHOFFER, A.; PARRY, D. ^{228}Ra and ^{226}Ra measurement on a BaSO_4 co-precipitation source. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 96, p. 200 - 207, 2015.
- MICHEL, J., KING, P.T., MOORE, W.S., "Ra-228 and Ra-226 in drinking water: A new technique using gamma-ray spectroscopy and results from South Carolina", *Isotope Studies of Hydrological Processes* (PERRY, E.C., Jr., MONTGOMERY, C.W., Eds), Northern Illinois University Press, DeKalb, IL (1984) 83-90.
- NEGREL, P.; MILLOT, R.; ROY, S.; GUERROT, C.; PAUWELS, H.. Lead isotopes in groundwater as indicator of water-rock interaction (Masheshwaram catchment, Andhra Pradesh, India). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.73, p. A935-A935, 2009.
- NELSON, A. W. , KNIGHT, A. W.; EITRHEIM, E. S.; SCHULTZ M. K.. Monitoring radionuclides in subsurface drinking water sources near unconventional drilling operations: a pilot study. *Journal of Environmental Radioactivity*. v.142, p.24-28, 2015.
- NGUELEM, E. J. M.; DARKO, E. O.; NDONTCHUENG, M. M.; SCHANDORF, C.; AKITI, T. T.; MUHULO, A. P.; BAM, E. K. P. The Natural Radioactivity in Groundwater from Selected Areas in Greater Accra Region of Ghana by Gross alpha and Gross beta Measurements. *Radiation Protection and Environment*, v.36, p. 14-19, 2013.

NIEDZIELSKI, P.; SIEPAK, J.; SIEPAK, M..Total content of arsenic, antimony and selenium in groundwater samples from western Poland. *Polish Journal Of Environmental Studies*, v.10(5), p.347-350, 2001.

NRIAGU, J.; NAM, D.; AYANWOLA, T. A.; DINH, H.; ERDENECHIMEG, E.; OCHIR, C.; BOLORMAA, T.. High levels of uranium in groundwater of Ulaanbaatar, Mongolia. *Science of the Total Environment*. v. 414, p. 722 - 726, 2012.

OCHERI, M.; OGWUCHE, J..Lead in rural groundwater of Benue state, Nigeria. *Journal of Environmental Science and Water Resources*.v.1, p.115-119, 2012.

OLIVEIRA, J.; ELÍSIO, A. C. R.; TEIXEIRA, W. E.;PERES, A.C.; BURNETT, W. C.; POVINEC, P. P.; SOMAYAJULU, B. L. K.;BRAGA, E. S.;FURTADO, V. V.Isotope techniques for assessment of submarine groundwater discharge and coastal dynamics in Ubatuba coastal areas, Brazil. *Journal of Coastal Research*, v. SI39, p. 1084-1086, 2006.

OLIVEIRA, J.;MAZZILLI B.; COSTA, P.; TANIGAVA, P. A. Natural radioactivity in Brazilian bottled mineral waters and consequent doses. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 249, p. 173-176, 2001.

OLIVEIRA, J.;MAZZILLI, B.;SAMPA, M. H. O.; BAMBALAS, E. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 53, p. 99-109, 2001.

OLIVEIRA, J.; MOREIRA, S. R. D.;MAZZILLI, B. P.Natural radioactivity in mineral spring waters of a highly radioactive region of Brazil and consequent population doses. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 55, p. 57-59, 1994.

PANIZZON, J.; MACEDO, V.; MACHADO, V.; FIUZA, L. Microbiological and physical-chemical water quality of the rice fields in Sinos River's basin, Southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.185(3), p.2767-2775, 2013.

PASTURA, V. F. S.; CAMPOS, T. F. C.; SICHEL, S. E.; PETTA, R. A. Contaminação Radioativa Natural nas Águas de Consumo do Município de Santa Luzia (Paraíba, Brasil): Determinação das Doses Equivalentes Devido a Ingestão de Radionuclídeos das Séries de Urânio e Tório. In: VIII Congresso Ibérico de Geoquímica, 2011, Castelo Branco. Livro de Actas. Castelo Branco: Serviços Gráficos do Instituto Politécnico de Castelo Branco. v.1, p. 129-133; 2011.

PAUL, E.; TED, W. B.; IAN, M. C.; JAMES, C. H.; HARRY, S. M. Atmospheric plume progression as a function of time and distance from the release point for radioactive isotopes. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 148, p. 123 - 129, 2015.

PEARSON, A. J.; GAW, S.; HERMANSPAHN, N.; GLOVER, C. N. Natural and anthropogenic radionuclide activity concentrations in the New Zealand diet. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 145, p. 1 - 8, 2015.

PETERSEN NJ, SAMUELS LD, LUCAS HF, ABRAHAMSP SP. 1966. An epidemiologic approach to low-level radium 226 exposure. *Public Health Rep* 81(9):805–814.

PHILLIPS, D. H.; WATSON, D. B..Distribution of uranium and thorium in dolomitic gravel fill and shale saprolite. *Journal of Hazardous Materials*, v.285, p.474-482, 2015.

PIBIDA, L.; ZIMMERMAN, B.; FITZGERALD, R.; KING, L.; CESSNA, J. T.; BERGERON, D. E. Determination of photon emission probabilities for the main gamma rays of ^{223}Ra in equilibrium with its progeny. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 101, p. 15 - 19, 2015.

POLKOWSKA-MOTREKON, H.; FUKS, L.; KALBARCZYK, P.; DUDEK, J.; KULISA, K.; OSZCZAK, A.; ZUBA, M. Preparation of water samples for proficiency testing on radionuclides. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 103, p. 61 - 64, 2015.

POST, V. E. A. Electrical Conductivity as a Proxy for Groundwater Density in Coastal Aquifers. *Ground Water*, v.50, p.785-793, 2012.

POVINEC, P. P.; OLIVEIRA, J.; BRAGA, E. S.; COMANDUCCI, J. F.; GASTAUD, J.; GROENING, M.; PALOMO, I. L.; MORGENSTERN, U.; TOP, Z. Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal waters from Ubatuba inner shelf area, south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 76, p. 522-542, 2008.

QUEVAUVILLER, P.; THOMPSON, K. C., *Analytical Methods for Drinking Water*. 1 ed. Wiley, p. 200, 2005.

RANI, A.; MITTAL, S.; MEHRA, R.; RAMOLA, R. C. Assessment of natural radionuclides in the soil samples from Marwar region of Rajasthan, India. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 101, p. 122 - 126, 2015.

RAVICHANDRAN, K.; JAYPRAKASH, M..Seasonal variation on physico-chemical parameters and trace metals in groundwater of an industrial area of north Chennai, India. Indian Journal of Science and Technology, v. 4, p. 646 - 649, 2011.

REYES, E; MARQUES, L.S. Determinação dos radioisótopos ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas subterrâneas de poços perfurados nos granitóides de Morungaba em Valinhos (SP). In: XLII Congresso Brasileiro de Geologia, 2004, Araxá - MG. Anais do XLII Congresso Brasileiro de Geologia. Belo Horizonte :Sociedade Brasileira de Geologia, 2004. v. CDRom., 2004.

REYES, E.; MARQUES, L. S. Uranium series disequilibria in ground waters from a fractured bedrock aquifer (MorungabaGranitoids - Southern Brazil): Implications to the hydrochemical behavior of dissolved U and Ra. Applied Radiation and Isotopes. v. 66, p. 1531– 1542, 2008.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D..Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition.Washington, American Public Health Association, p.1504, 2017.

ROWLAND RE, STEHNEY AF, LUCAS HF. 1978. Dose-response relationship for female radium dial workers. Radiat Res 76:368–383.

SANTOS JÚNIOR, J. A. S.; AMARAL, R. S.; SILVA, C. M.; BEZERRA, J. D. Estudo Comparativo entre os Detectores HPGe e NaI(Tl) na Determinação de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em Amostras de Solo. Scientia Plena, v.5 (4), p. 16, 2009.

SAVAZZI, E. A. 2008. Determinação da Presença de Bário, Chumbo e Cromo em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. 74 p.

SEFERINOGLU, M.; DIRICAN, A.; ERDEN, P. E.; ERÇIN, D. Evaluation of uncertainty components associated with alpha-particle spectrometric measurements of uranium isotopes in water. Applied Radiation and Isotopes. v. 94, p. 355 - 362, 2014.

SELDEN AI, LUNDHOLM C, EDLUND B, HOGDAHL C, Ek BM, BERGSTROM BE, et al. 2009. Nephrotoxicity of uranium in drinking water from private drilled wells. Environ Res 109(4):486–494.

SEYLER, P. T.; BOAVENTURA, G. R.. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. Hydrological Processes, v. 17, p. 1345–1361, 2003.

SHAH, M. H.; IQBAL, J.; SHAHEEN, N.; KHAN, N.; CHOUDHARRY, M. A.; AKHTER, G.. Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. *Environ Monit Assess.* v. 184, p. 1243 - 1252, 2012.

SHUKTOMOVA, I. I.; RACHKOVA, N. R. Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in slightly mineralised natural waters. *Journal of Environmental Radioactivity.*v.102, p. 84-87, 2011.

SILVA FILHO, C. A.; FRANÇA, E. J.; SOUZA, E. M.; RIBEIRO, C. A.; SANTOS, T. O.; FARIAS, E. E. G.; ARRUDA, G. N.; SOUZA NETO, J. A.; HONORATO, E. V.; HAZIN, C. A. Radioactive risk evaluation of mineral water in the Metropolitan Region of Recife, Northeastern Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 295, p.1215-1220, 2013.

SINGH, V. P.; BADIGER, N. M.; VEGA-CARRILLO, H. R. Neutron kerma factors and water equivalence of some tissue substitutes. *Applied Radiation and Isotopes.* v. 103, p. 115 - 119, 2015.

SIVERS, M. V.; HOFMANN, M.; MANNEL, T.; FEILITZSCH, F. V.; OBERAUER, L.; POTZEL, W.; SCHONERT, S. Low-level γ -ray spectrometry at the underground laboratory Garching. *Applied Radiation and Isotopes.* v. 91, p. 49 - 56, 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. São Paulo: Bookman, p. 1026, 2009.

SOMVILLE, M.; DE PAUW, N. Influence of temperature and river discharge on water quality of the western scheldt estuary. *Water Research*, v.16(8), p.1349-1356, 1982.

SOUZA, F.; Marques, L. S.; REYES, E. Determinação das concentrações e razões isotópicas de urânio em águas subterrâneas extraídas de poços perfurados em rochas da Suíte Intrusiva de Itú..In: *International Nuclear Atlantic Conference*, 2005, Santos. *International Nuclear Atlantic Conference*, 2005. v. CD-ROM., 2005.

SOWMITHRA, K.; SHETTY, N. J.; HARINI, B. P.; JHA, S. K.; CHAUBEY, R. C. Effects of acute gamma radiation on the reproductive ability of the earthworm *Eiseniafetida*. *Journal of Environmental Radioactivity.* v. 140, p. 11 - 15, 2015.

STROMMAN G.; ROSSELAND B. O.; SKIPPERUD L.; BURKITBAEV, L.M.; URALBEKOV, C.; HEIER, L.S.. Uranium activity ratio in water and fish from pit lakes in

Kurday, Kazakhstan and Taboshar, Tajikistan. *Journal of Environmental Radioactivity*, v.123, p.71-81, 2013.

UEMOTO, M.; KOBAYASHI, T.; SASAKI, Y.; SHIMADA, K.; IZAWA, K.; HASEGAWA, S.; KOBAYASHI, J.; SAKURAI, F. U. Component analyses of silver brazing filler metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: a collaborative

UNITED SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATIONS (UNSCEAR). Exposures from natural radiation sources. United Nations, New York, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Documento EPA 815-F-00-007, 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Water quality standards handbook. Government Institutes. USA, 2014.

UNSWORTH, E. R.; COOK, J. M.; HILL, S. J. Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. v.442, p.141–146, 2001.

VARLEY, A.; TYLER, A.; SMITH, L.; DALE, P. Development of a neural network approach to characterise ^{226}Ra contamination at legacy sites using gamma-ray spectra taken from boreholes. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 140, p. 130 - 140, 2015.

VASILE, M.; BENEDIK, L.; ALTZITZOGLOU, T.; SPASOVA, Y.; ATJEN, U. W.; GONZALEZ DE ORDUNA, R.; HULT, M.; BEYERMANN, M.; MIHALCEA, I. ^{226}Ra and ^{228}Ra determination in mineral waters - Comparison of methods. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 68, p. 1236 - 1239, 2010.

VILOMET, J.; VERON, A.; AMBROSI, J.; MOUSTIER, S.; BOTTERO, J.; CHATELET-SNIDARO, L.. Isotopic tracing of landfill leachates and pollutant lead mobility in soil and groundwater. *Environmental Science & Technology*, v.37(20), p.4586-4591, 2003.

WHO (World Health Organization). 2011. Fourth Edition Guidelines For Drinking Water Quality. 3rd edition. Geneva: World Health Organization.

WITMANS, M. R.; MCDUFFIE, H. H.; KARUNANAYAKE, C.; KERRICH, R.; PAHWA P. 2008. An exploratory study of chemical elements in drinking water and non-Hodgkin's lymphoma. *Toxicol Environ Chem* 90(6):1227–1247.

WILLIAMS, A. R.; KIRCHMANN, R. J.. Radium: a historical introduction. In: The environmental behaviour of Radium. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310.vol.1.c. 1-1.Vienna, 1990.

WU, Y.; WANG, Y.; XIE, X.. Occurrence, behavior and distribution of high levels of uranium in shallow groundwater at Datong basin, northern China. *Science of the Total Environment*, v.472, p.809-817, 2014.

YADAV, D. N.; SARIN, M. M.. Ra–Po–Pb isotope systematics in waters of Sambhar Salt Lake, Rajasthan (India): geochemical characterization and particulate reactivity. *Journal of Environmental Radioactivity*. v. 100, p. 17 - 22, 2009.

YU, Y.; ZHANG, H.; LEMCKERT, C. Y. Salinity and turbidity distributions in the Brisbane River estuary, Australia. *Journal of Hydrology*, v.519, p.3338-3352, 2014.

ZAMORA ML, TRACY BL, ZIELINSKI JM, MEYERHOF DP, MOSS MA. 1998. Chronic ingestion of uranium in drinking water: a study of kidney bioeffects in humans. *ToxicolSci* 43(1):68–77.

ZAMORA ML, ZIELINSKI JM, MOODIE GB, FALCOMER RA, HUNT WC, CAPELLO K. 2009. Uranium in drinking water: renal effects of long-term ingestion by an aboriginal community. *Arch Environ Occup Health* 64(4):228–241.

ZENG, Z.; MI, Y.; MA, H.; CHENG, J.; SU, J.;YUE, Q. The characteristics of a low background germanium gamma ray spectrometer at China Jin Ping underground laboratory. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 91, p. 165 - 170, 2014.

ZHANG, Q. Development of a surrogate model for elemental analysis using a natural gamma ray spectroscopy tool. *Applied Radiation and Isotopes*. v. 104, p. 5 - 14, 2015.

ZRAEL, Y.; BOLTNEVA, L.; VAKULOVSKII, S.; NIKIFOROV, M. Airborne gamma-spectrometry and its potential. *Russian Meteorology And Hydrology*, v.39(8), p.507-513, 2014.