



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

LINO ANGEL VALCÁRCEL ROJAS

**QUALIDADE QUÍMICA E RADIOLÓGICA DE FONTES DE ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO DO SERIDÓ ORIENTAL NO RIO GRANDE DO NORTE -
BRASIL**

Recife

2020

LINO ANGEL VALCÁRCEL ROJAS

**QUALIDADE QUÍMICA E RADIOLÓGICA DE FONTES DE ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO DO SERIDÓ ORIENTAL NO RIO GRANDE DO NORTE -
BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior

Coorientador: Prof. Dr. José Antonio Corcho Alvarado

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

R741q Rojas, Lino Angel Valcárcel.
Qualidade química e radiológica de fontes de água para consumo humano do seridó oriental no Rio Grande do Norte – Brasil / Lino Angel Valcárcel Rojas – Recife, 2020.
140 f.: figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.
Coorientador: Prof. Dr. José Antonio Corcho Alvarado.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2020.
Inclui referências.

1. Tecnologias Energéticas e Nucleares. 2. Água. 3. Dose. 4. Ingestão. 5. Qualidade. 6. Radionuclídeos. 7. Salinidade. 8. Saúde. I. Santos Junior, José Araújo dos (Orientador). II. Alvarado, José Antonio Corcho (Coorientador). III. Título.

UFPE

621.4837 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-188

LINO ANGEL VALCÁRCEL ROJAS

**QUALIDADE QUÍMICA E RADIOLÓGICA DE FONTES DE ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO DO SERIDÓ ORIENTAL NO RIO GRANDE DO NORTE -
BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em: 18/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Alex Souza Moraes (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Alberto Antônio da Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco - Campus Ipojuca

Prof. Dr. Jairo Dias Bezerra (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco - Campus Barreiro

A minha família, especialmente minha esposa Marvic e nossas filhas Sofia e Patricia, meus pais Nancy e Roberto, a meu irmão Rober e sua esposa Idalmis, também a minha prima Tamara, minha sogra Marta e seu esposo Roberto. A la memoria de mi hijo Robertico y de mi Madre. Dedicó.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Academia Mundial de Ciências (The World Academy of Science-TWAS) pela outorga da bolsa de doutorado, processo nº. CNPq/TWAS 190692/2015-4.

Ao Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior, meu orientador, pela atenciosa orientação e contribuições valiosas para o desenvolvimento da pesquisa. Sem a sua ajuda, sacrifício e esforço, este trabalho não teria sequer começado. Agradeço especialmente pela confiança, compreensão e amizade.

Ao meu coorientador Dr. José Corcho Alvarado pela contribuição para o desenvolvimento da pesquisa, incluindo a realização de grande parte das determinações analíticas no Spiez Laboratory na Suíça. Obrigado pela amizade de tantos anos.

Aos professores Dr. Romilton dos Santos Amaral, Dr. Elvis Joacir De Fraça, Dr. Alex Souza Moraes e Dr. Ricardo Oliveira pela participação e acompanhamento nas diferentes das etapas do processo acadêmico, a saber: comitê de acompanhamento, seminário I, exame de qualificação, Seminário II e defesa da tese.

A todos os colegas do Grupo de Radioecologia (RAE), por compartilhar a experiência diária e contribuir a superar dificuldades e atingir objetivos.

Ao Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) e o Laboratório de Biomassa do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela infraestrutura disponibilizada, bem como, ao Laboratório de Química Ambiental do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco pela realização de análises de metais em água.

Ao grupo de cubanos em Recife, sempre dispostos a ajudar.

Aos meus colegas do Laboratório de Análises Química do CEADEN em Cuba, pela amizade e experiência de trabalho, especialmente ao Dr. Juan Estevez Alvarez (*in memoriam*).

As instituições: Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), a Pró-Reitoria para Assuntos de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESQ) da UFPE, ao Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da UFPE, bem como, ao Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) pelo apoio.

Agradeço especialmente a minha família, fonte de apoio e inspiração de todos meus projetos.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para fazer este trabalho, meu muito obrigado.

RESUMO

As fontes de água da região Seridó Oriental no Rio Grande do Norte constituem um sistema muito vulnerável, sob influência de fatores naturais e antropogênicos. Com base neste ponto de vista, recursos hídricos da região Seridó Oriental foram investigados para obter informação sobre suas condições atuais e adequação para uso doméstico. A água não tratada, de açudes e poços, foi caracterizada em termos de parâmetros físicos, químicos e radiológicos, conforme estabelecido no padrão de potabilidade adotado pelo Ministério de Saúde no Brasil. Amostras de água tratada também foram analisadas para avaliar a sua qualidade e eficiência dos sistemas de tratamento. A interpretação geoquímica dos resultados demonstrou elevada salinidade das águas não tratadas (71% água salobra) com predomínio de águas cloretadas-sódicas (64%), bem como, a influência dos fatores naturais na composição química da água. Variáveis do padrão organoléptico (STD, Na⁺, Cl⁻, dureza, Fe, Al e Mn) apresentaram valores acima do recomendado. Foi detectada a presença dos metais pesados Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, em quantidades variáveis, porém, abaixo do limite recomendado. No entanto, concentrações de Ba, Se e U ultrapassaram o valor limite em várias amostras. A caracterização isotópica sugere que os radioisótopos ²³⁸U, ²³⁴U e ²²⁶Ra são os principais responsáveis pela atividade alfa total nas águas, sendo o ²²⁶Ra de maior relevância para a atividade nos açudes e os isótopos de U para às águas de poço. A razão ²³⁵U/²³⁸U indica que o urânio tem sua origem apenas de fontes naturais, bem como, os valores de ²³⁴U/²³⁸U e ²²⁶Ra/²³⁸U caracterizaram, em várias amostras, a ausência de equilíbrio secular. Valores de dose efetiva anual, acima de 0,1 mSv·a⁻¹ (e ainda superiores a 1,0 mSv·a⁻¹) foram estimadas para crianças menores de um ano (média de 0,54 mSv·a⁻¹ e faixa de 0,08 a 1,9 mSv·a⁻¹), pelo consumo de água procedente da maioria das fontes estudadas, com valores mais elevados para às de poço. Assim, as estimativas de dose indicaram um incremento no risco radiológico, caso a água dos mananciais seja consumida nas condições atuais. No geral, os resultados mostram que essas águas somente devem ser usadas para consumo humano se receber um tratamento adequado. Encontrou-se que, a qualidade da água potável é insuficiente, conforme indicaram os valores elevados de numerosos parâmetros de qualidade. O resultado demonstra que, o sistema de tratamento baseado na desinfecção usando apenas cloro não é suficiente para melhorar as características da água quando consideradas diversas variáveis químicas e especialmente às radiológicas.

Palavras-chave: Água. Dose. Ingestão. Qualidade. Radionuclídeos. Salinidade. Saúde.

ABSTRACT

Water resources of Seridó Oriental region in Rio Grande do Norte constitute a vulnerable system, under the influence of natural and anthropogenic factors. Based on this premises, local water sources were investigated to get information about their current conditions and suitability for domestic use. Samples of raw water from dams and wells were characterized in terms of physical, chemical and radiological parameters, as indicated in the national drinking water quality standard. Samples of treated water were also analyzed to asses their quality and evaluate the efficiency of the water treatment system. Geochemical interpretation of the results showed that most water (71%) are brackish, caused by natural factors. Organoleptic variables (STD, Na^+ , Cl^- , hardness, Fe, Al and Mn) showed values above the maximum allowed limit. Heavy metals (Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn) were detected in variable quantities, but always below the recommended limit, meanwhile Ba, Se and U concentrations exceeded the limit value in several samples. Natural isotopes of uranium and ^{226}Ra are the main contributors for gross alpha activity, being ^{226}Ra responsible for the largest alpha activity in dams, and ^{238}U and ^{235}U for groundwater. The isotopic ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ indicates that uranium comes only from natural sources, as well as the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ values showed the absence of secular balance in several samples. Annual effective dose values higher than the WHO reference of $0.1 \text{ mSv}\cdot\text{y}^{-1}$ (and even higher than the IAEA reference value of $1.0 \text{ mSv}\cdot\text{y}^{-1}$) were found for the <1 year age-group (mean $0.54 \text{ mSv}\cdot\text{y}^{-1}$, range $0.08\text{-}1.9 \text{ mSv}\cdot\text{y}^{-1}$), considering the water consumption of most studied water sources, although higher values were calculated for groundwater. Dose estimation pointed out there is an increased health risk if water from springs is consumed under current conditions. Overall, the results showed that water from those sources should be used for human consumption only after receiving proper treatment. Analysis of drinking water samples revealed that their quality is insufficient, indicated by elevated values of several water quality parameters. The results demonstrated that chlorine disinfection-based treatment system is not suitable for improving water characteristics when considering several chemical variables and especially the ones related with the radiological quality.

Keywords: Dose. Health. Ingestion. Quality. Water. Radionuclides. Salinity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentrações típicas de elementos em água subterrânea e impactos na saúde.	21
Figura 2 - Porosidade secundária nas rochas ígneas e metamórficas.....	30
Figura 3 - Mapa de potenciais hídricos do Nordeste.....	32
Figura 4 - Diagrama geral das técnicas espectrométricas.	42
Figura 5 - Comparação da sensibilidade das técnicas EM-PIA, EAA-FG e EEA-PIA.	43
Figura 6 - Taxa de contagem e tempo entre a preparação e medição da amostra.	47
Figura 7 - Comportamento da atividade específica com a $T_{1/2}$ para alguns radionuclídeos.....	48
Figura 8 - Localização dos municípios selecionados para o estudo.	51
Figura 9 - Mapa geológico simplificado da região Seridó Oriental.	54
Figura 10 - Fluxograma indicando etapas do plano de amostragem.	55
Figura 11 - Localização dos pontos de amostragem e sistemas de tratamento.	56
Figura 12 - Precipitação mensal acumulada, para o período de janeiro a agosto de 2017.....	58
Figura 13 - Registros da temperatura no período de janeiro a agosto de 2017.	59
Figura 14 - Massa do resíduo e eficiência EA_m , para emissões alfa e beta.....	66
Figura 15 - Distribuição dos resultados dos parâmetros medidos <i>in loco</i>	75
Figura 16 - Valores de pH nas amostras de água analisadas.	76
Figura 17 - Valores de condutividade elétrica nas amostras analisadas.....	77
Figura 18 - Representação de dados individuais para íons majoritários.	79
Figura 19 - Conteúdo dos cátions majoritários nas amostras de água bruta.....	80
Figura 20 - Conteúdo dos ânions majoritários nas amostras de água bruta.	82
Figura 21 - Correlação dos STD e teores de Na, Mg, cloreto e bicarbonato.....	84
Figura 22 - Diagrama de Piper das águas para os íons majoritários.....	85
Figura 23 - Diagrama de Gibbs para as amostras de água.....	86
Figura 24 - Comportamento para os diferentes elementos traço nas amostras de água.	90
Figura 25 - Concentração dos elementos traços nas amostras.....	91
Figura 26 - Representação dos dados coletados para Ba, Al, Fe e Mn.	94
Figura 27 - Concentração de Ba, Al, Fe e Mn nas amostras de água.	95
Figura 28 - Gráficos de valores individuais dos parâmetros radiológicos das amostras.....	101
Figura 29 - Valores do índice Alfa Total nas amostras de água.....	102
Figura 30 - Concentração de atividade de ^{235}U , ^{238}U , ^{234}U e ^{226}Ra nas amostras de água.	104
Figura 31 - Atividade alfa total medida e calculada.....	104
Figura 32 - Valores do índice Beta Total nas amostras de água.....	106

Figura 33 - Valores de Atividade Beta Total e Residual nas amostras de água.....	107
Figura 34 - Distribuição das razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas amostras de água.....	108
Figura 35 - Comportamento dos isótopos ^{234}U e ^{226}Ra versus ^{238}U nas águas de açude e poço.....	109
Figura 36 - Distribuição dos valores de dose efetiva para as diferentes faixas etárias.....	113
Figura 37 - Contribuição dos diferentes radionuclídeos para a dose total.	114
Figura 38 - Distribuição dos parâmetros com alterações nas amostras.....	115
Figura 39 - Dendrograma resultante da Análise de Cluster Hierárquica.....	117
Figura 40 - Comparação das medidas de nitrato e Ba nas águas bruta e tratada.....	120
Figura 41 - Comparação da qualidade organoléptica das águas bruta e tratada.....	122
Figura 42 - Comparação da atividade α total e β residual nas águas bruta e tratada.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Urânio, Tório e Potássio nos principais tipos de rochas dos aquíferos.	22
Tabela 2 - Radionuclídeos naturais na água de aquíferos com diferente formação rochosa.	23
Tabela 3 - Níveis e FCD para radionuclídeos mais comuns na água de consumo humano.	40
Tabela 4 - Comparação entre a espectrometria α e EM-PIA na medição de radionuclídeos.	49
Tabela 5 - Informação relativa à amostragem.	57
Tabela 6 - Características das fontes utilizadas na determinação dos pontos de operação.	62
Tabela 7 - Resultado das medidas de <i>background</i>	63
Tabela 8 - Resultado da determinação da eficiência de medição.	64
Tabela 9 - Características das soluções-padrão para curva de autoabsorção.	65
Tabela 10 - Estatística descritiva dos parâmetros medidos durante a amostragem.	74
Tabela 11 - Estatística descritiva dos íons majoritários.	78
Tabela 12 - Estatística descritiva de elementos traços.	88
Tabela 13 - Resumo estatístico das medidas de Ba, Al, Fe e Mn nas amostras de água.	93
Tabela 14 - Comparação das concentrações de elementos traços com dados da literatura.	97
Tabela 15 - Comparação dos resultados nas amostras de água superficial.	98
Tabela 16 - Estatística descritiva dos diferentes parâmetros radiológicos.	99
Tabela 17 - Concentração de atividade dos isótopos estudados e relações isotópicas.	103
Tabela 18 - Valores de atividade e soma para os radionuclídeos estudados.	112
Tabela 19 - Valor médio dos parâmetros derivados da análise de cluster.	118

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	JUSTIFICATIVA	15
3	OBJETIVO GERAL	16
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
4	REVISÃO DE LITERATURA	17
4.1	ÁGUA E SAÚDE	17
4.2	VIGILÂNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA.....	18
4.3	CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS DE ÁGUA.....	18
4.3.1	Características hidrodinâmicas	19
4.3.2	Propriedades físicas e químicas da água	19
4.3.3	Radioatividade natural na água	20
4.3.3.1	Urânio	23
4.3.3.2	Rádio.....	25
4.3.3.3	Potássio.....	26
4.4	SISTEMAS AQUÁTICOS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	27
4.4.1	Reservatórios artificiais	27
4.4.2	Águas subterrâneas	29
4.5	NORMAS SANITÁRIAS	33
4.5.1	Aspectos químicos e organolépticos	33
4.5.2	Aspetos Radiológicos	38
4.6	MÉTODOS DE ANÁLISE.....	41
4.6.1	Determinação de metais traços	41
4.6.2	Medida da radioatividade	44
4.6.2.1	Determinação da atividade alfa e beta total.....	45
4.6.2.2	Determinação de radionuclídeos específicos.....	47
5	MATERIAL E MÉTODOS	51
5.1	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	52
5.1.1	Solos	52
5.1.2	Hidrografia	52
5.1.3	Aspectos geológicos	53
5.2	INFORMAÇÕES SOBRE LOCAIS DE COLETA E CONDIÇÕES CLIMÁTICAS DURANTE A AMOSTRAGEM	55

5.3	COLETA, ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS E MEDIDAS “IN LOCO”.....	60
5.4	ANÁLISE DAS AMOSTRAS.....	61
5.4.1	Determinação das concentrações da atividade alfa e beta total	61
5.4.1.1	Estabelecimento da tensão de trabalho.....	61
5.4.1.2	Medição da radiação de fundo.....	62
5.4.1.3	Calculo da eficiência de detecção.....	63
5.4.1.4	Correção da eficiência para o efeito de autoabsorção	64
5.4.1.5	Determinação da atividade alfa e beta total.....	66
5.4.1.6	Cálculo da Atividade Mínima Detectável (AMD)	68
5.4.2	Determinação dos radionuclídeos	68
5.4.2.1	Calculo da dose efetiva.....	68
5.4.3	Caracterização química	69
5.4.3.1	Determinação dos metais na água	69
5.4.3.2	Determinação dos ânions.....	70
5.5	ANÁLISE DOS RESULTADOS	70
5.5.1	Avaliação da efetividade dos sistemas de tratamento	72
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA BRUTA	73
6.1.1	Resultados das medições “in loco”	73
6.1.2	Componentes majoritários	78
6.1.3	Componentes minoritários e traços	88
6.1.4	Caracterização radiométrica das amostras de água	99
6.1.4.1	Avaliação do estado de equilíbrio radioativo na série do urânio.....	107
6.1.4.2	Cálculo de dose.....	111
6.2	RESUMO DA AVALIAÇÃO DOS PADRÕES DE POTABILIDADE CONSIDERADOS	115
6.3	CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS POR MEIO DA ANÁLISE DE CLUSTER HIERÁRQUICA (AHC).....	116
6.4	AVALIAÇÃO DA EFETIVIDADE DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO	119
6.4.1	Substâncias químicas de risco para a saúde.....	119
6.4.2	Características organolépticas.....	121
6.4.3	Aspectos radiológicos	123
7	CONCLUSÕES.....	125
	REFERÊNCIAS.....	127

1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água em quantidade e qualidade adequada é vital para a sobrevivência de todos os organismos vivos e o bom funcionamento dos ecossistemas, comunidades e economias. O abastecimento de água, em quantidade e qualidade adequadas, tornou-se um grande desafio, levando em conta a escassez desse recurso e a crescente deterioração sofrida pelas fontes de abastecimento disponíveis (UNEP, 2010).

Os requisitos básicos e essenciais que garantem a segurança da água potável constituem a estrutura ideal para o fornecimento permanente da água para consumo (WHO, 2011). Assim, esta estrutura inclui aspectos legais estabelecidos por uma autoridade competente (padrão de qualidade da água), sistemas de gestão adequados (infraestrutura adequada para o tratamento, monitoramento, planejamento regulares, gerenciamento eficaz) e um sistema de vigilância independente.

No Brasil, o Ministério da Saúde estabelece os requisitos para controle e vigilância da qualidade da água de consumo humano e seu padrão de potabilidade. A normativa vigente (PORTARIA, 2017) regula o nível máximo permitido para produtos químicos que representam riscos para a saúde tais como: metais pesados, radioatividade alfa e beta total e radionuclídeos específicos, as características organolépticas adequadas para o consumidor, além da qualidade microbiológica.

Teoricamente, a água fornecida deveria receber tratamento adequado e sua qualidade ser controlada pela entidade responsável da sua gestão. No entanto, ações de controle e vigilância da qualidade da água de consumo e das fontes de fornecimento, são praticamente inexistentes na região. Muitos municípios e localidades não dispõem de pessoal e de laboratórios capazes de realizar análises para avaliar a qualidade da água, tendo dificuldades em cumprir as exigências da Portaria, especialmente aquelas relativas ao padrão radiológico (MS, 2006). Nas águas é avaliado, quase exclusivamente, o padrão microbiológico, conforme mostram relatórios das empresas que fornecem água tratada na região, por exemplo; a Companhia de Águas e Esgoto do Rio Grande do Norte (CAERN, 2018).

Quando considerada a disponibilidade de água, pode-se dizer que no geral, a situação das fontes de água doce no Brasil é favorável. Porém, em várias regiões do país, os recursos hídricos são limitados e as suas características têm sido drasticamente afetadas (MS, 2006). Essa situação desfavorável, presente principalmente em estados inseridos em áreas do semiárido brasileiro, resulta no aumento dos desafios para a manutenção sustentável da vida das comunidades.

O Estado do Rio Grande do Norte apresenta poucas fontes de abastecimento de água, uma vez que aproximadamente 91% do seu território faz parte do semiárido brasileiro, sendo caracterizado por um baixo regime de chuvas e altas taxas de evapotranspiração que resultam em um balanço hídrico desfavorável (SUDENE, 2019).

A região Seridó Oriental, composta por dez municípios localizados no sul e centro do estado de Rio Grande do Norte, exemplifica a situação descrita acima, onde alguns destes são considerados de alta probabilidade para desertificação (SUDENE, 2019), causada por eventos climáticos extremos e agravada pelo uso inadequado dos recursos naturais.

O ambiente físico da região é caracterizado pela presença dominante de solos rasos, com baixa capacidade de retenção de água (BARBOSA, 2012). Aquíferos do tipo cristalino predominam, com rochas de baixa porosidade e fraco potencial de armazenamento, fazendo com que as fontes de águas subterrâneas sejam limitadas (MALTCHIK, 2006). O baixo índice de precipitações e as altas temperaturas condicionam o regime fluvial intermitente.

Neste contexto, a prática de represar os rios tem sido utilizada, conseguindo armazenar água para a estação seca (ANA, 2012). No entanto, períodos prolongados de seca têm contribuído para aumentar a concentração de nutrientes e poluentes nos açudes, situação que é agravada pela baixa taxa de renovação e alto tempo de residência das águas nos reservatórios (ESKINAZI-SANTANNA, 2007). Assim, os fatores mencionados indicam que as fontes de água constituem um sistema natural muito vulnerável e destacam a importância de avaliar suas condições.

2 JUSTIFICATIVA

A avaliação da qualidade da água nos municípios da região Seridó Oriental do Rio Grande do Norte baseia-se quase que exclusivamente na medição de parâmetros microbiológicos (CAERN, 2017). A qualidade organoléptica é parcialmente avaliada por meio de poucas variáveis (turbidez e cor), desconsiderando outros que possam também indicar que a água enviada ao consumidor seja de qualidade adequada para consumo.

Informações atualizadas e detalhadas sobre os parâmetros químicos e radiológicos que também caracterizam a qualidade da água são praticamente nulas ou não disponíveis, embora exista informação acerca da presença de Materiais Radioativos de Ocorrência Natural na região e áreas circunvizinhas (RODRIGUEZ, 2019; SANTOS JÚNIOR, 2017; PETTA, 2009, MOURA, 2009). Assim, a ausência de dados sobre os níveis de radionuclídeos, metais tóxicos, e outras substâncias de interesse, estabeleceu um quadro desfavorável para avaliar a qualidade real da água na região.

Dessa situação, deriva-se a hipótese de que as atuais características físico-químicas dos recursos hídricos da região Seridó Oriental são tais que, a capacidade dos sistemas de tratamento implementados não é suficiente para fornecer um produto com a qualidade requerida, resultando na distribuição de água para os municípios da região com potencial risco à saúde da população local, justificado pelos elevados níveis de radioatividade natural e metais pesados.

3 OBJETIVO GERAL

Fornecer informação atualizada sobre a situação das fontes de abastecimento de água potável em termos físico-químicos e radiológicos e do gerenciamento desses recursos nos municípios da região Seridó Oriental, no Estado do Rio Grande do Norte, Brasil.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar a caracterização física, química e radiológica das fontes de fornecimento de água nas condições bruta e tratada nos municípios da região em estudo.
2. Avaliar a qualidade radiológica, química e organoléptica das águas analisadas segundo padrão de potabilidade estabelecido na normativa de qualidade da água do Ministério de Saúde.
3. Estimar as doses por ingestão a partir dos resultados das concentrações de atividade dos radionuclídeos específicos e nível de consumo de água.
4. Avaliar a eficiência dos sistemas de tratamento com base nos padrões químicos, radiológicos e organolépticos de potabilidade da água, comparando a água tratada com a que chega à estação de tratamento.

4 REVISÃO DE LITERATURA

O acesso à água potável é uma questão importante do ponto de vista sanitário e de desenvolvimento nos níveis nacional, regional e local. A disponibilidade desse recurso é de grande relevância para a saúde, um dos direitos humanos básicos e um elemento efetivo das políticas proteção à saúde. A seguir, são apresentados diferentes aspectos relacionados à qualidade da água e seu impacto na saúde, critérios para garantir a segurança em seu consumo, bem como o estado das fontes de água em áreas específicas do Brasil.

4.1 ÁGUA E SAÚDE

A água é essencial para a vida e todas as pessoas devem ter um suprimento satisfatório, ou seja, em quantidade suficiente, segura e acessível. Melhorar o acesso à água potável pode trazer benefícios tangíveis para a saúde, portanto, todos os esforços devem ser feitos para tornar a segurança da água a maior possível (WHO, 2011; UNEP, 2010).

Embora seja absolutamente necessária para a vida, a água pode ser veículo para várias doenças. Estas foram classificadas de acordo com os seguintes critérios: doenças transmitidas pela água, dependentes de hábitos higiênicos, aquelas produzidas pelo contato com a água contaminada e doenças transmitidas por vetores cujo habitat está relacionado à água. No primeiro caso, as doenças transmitidas pela água são decorrentes da presença de patógenos ou agentes químicos causadores de enfermidades, os quais são ingeridos quando a água é consumida. A maioria dos patógenos envolvidos é proveniente de fezes humanas, daí o nome "doenças fecais-oraís". As principais doenças são cólera, febre tifoide, shigelose, disenteria amebiana, hepatite A e vários tipos de diarreias (GUNTHER, 1986).

A presença de substâncias químicas na água pode ter efeitos negativos na saúde do indivíduo, dependendo do tipo e dos níveis em que ela é encontrada. Por exemplo, a doença conhecida como metemoglobinemia associa-se à presença de nitritos e nitratos na água, sendo mais recorrente em recém-nascidos (WHO, 2011; WARD, 2018). Além disso, sob certas condições, nitratos e nitritos podem levar à formação de compostos N-nitrosos, sendo a eles atribuídas propriedades carcinogênicas e teratogênicas (WARD, 2018). Outro exemplo é a fluorose, doença que causa danos aos dentes e ossos, resultado do consumo prolongado de água com excesso de flúor. Situação semelhante ocorre com o arsênio, que pode causar hiperpigmentação, ceratose, doenças vasculares periféricas, neuropatias e câncer de pele (GHOSH, 2019).

4.2 VIGILÂNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA

A água doce é um recurso limitado, essencial para a agricultura, indústria e a própria existência dos organismos vivos (TIZIANO, 2017). Inúmeros fatores naturais e humanos podem afetar a qualidade da água de consumo. Entre os naturais, os mais importantes são os geológicos, hidrológicos e climáticos (LINTERN, 2018).

A influência desses fatores é geralmente maior quando a quantidade da água disponível é baixa e, portanto, esse recurso, já limitado, deve ser aproveitado ao máximo. Um exemplo é o problema de salinidade que ocorre frequentemente em regiões áridas e semiáridas, bem como, em áreas costeiras (JONES, 2018).

Ultimamente tem se intensificado o número de atividades humanas que influenciam o ambiente de forma negativa, causando impactos nos ecossistemas terrestres, no ambiente marinho, na atmosfera e na água doce (STEPHEN, 2016, NATHANIAL, 2016; GARCIA, 2017). O aumento das atividades socioeconômicas (processos de urbanização, as operações industriais e produção agrícola) chegou ao ponto em que, além de interferirem nos processos naturais dentro da própria bacia (BOEMERA, 2017), já produzem impactos globais sobre os recursos hídricos (BERGLUND, 2015).

O resultado tem sido o desenvolvimento de inter-relações muito complexas entre os fatores socioeconômicos e as condições naturais da bacia. Esta situação reflete a importância de realizar avaliações abrangentes e precisas das tendências da qualidade da água, com o objetivo de alertar sobre a necessidade imperativa de abordar as consequências das ameaças atuais e futuras de poluição, bem como, fornecer a base para a execução de ações em todos os níveis (CHAPMAN, 1996). Dados confiáveis acerca dos diversos parâmetros de qualidade se constituem em base indispensável para tais avaliações.

4.3 CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS DE ÁGUA

Os corpos de água podem ser totalmente caracterizados por três elementos: hidrológico, físico-químico e biológico. Sempre que possível, a melhor avaliação da qualidade da água é realizada avaliando esses componentes.

4.3.1 Características hidrodinâmicas

Todos os corpos de água doce estão interligados, da atmosfera para o mar, através do ciclo hidrológico (APPELO, 2005). As águas doces do interior aparecem na forma de rios, lagos ou águas subterrâneas. Estão inter-relacionadas e podem influenciar umas às outras diretamente ou através de etapas intermediárias. Cada um dos três tipos principais de corpos de água tem propriedades hidrodinâmicas diferentes (CHAPMAN, 1996).

Os rios são caracterizados pela corrente unidirecional, com velocidade de fluxo média relativamente alta, variando de 0,1 a 1,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. O fluxo do rio é altamente variável no tempo, dependendo da situação climática e do padrão de drenagem.

Os lagos apresentam velocidade média-baixa na faixa de 0,001 a 0,01 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (valores na superfície). Portanto, os tempos de residência da água variam de um mês a várias centenas de anos. Muitos lagos têm períodos alternados de estratificação e mistura vertical, cuja periodicidade é regulada pelas condições climáticas e profundidade do lago.

As águas subterrâneas são caracterizadas por um padrão de fluxo bastante estável, em termos de direção e velocidade. As velocidades médias comumente encontradas nos aquíferos variam de 10^{-10} a 10^{-3} $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e são amplamente governadas pela porosidade e permeabilidade do material geológico. Como consequência, a mistura é bastante pobre e, dependendo das características hidrogeológicas locais, a dinâmica da água subterrânea pode ser altamente diversificada.

Existem outros corpos de água, constituindo formas de transição e que demonstram características de mais de um dos três tipos básicos descritos acima, sendo caracterizados pela combinação particular de características hidrodinâmicas (CHAPMAN, 1996). Os reservatórios, por exemplo, apresentam características intermediárias entre rios e lagos. A hidrodinâmica dos reservatórios é muito influenciada pelo regime de gerenciamento operacional do recurso hídrico.

4.3.2 Propriedades físicas e químicas da água

Cada corpo de água doce possui um padrão individual de características físicas e químicas que são determinadas, em grande parte, pelas condições climáticas, geomorfológicas e geoquímicas predominantes na bacia de drenagem e no aquífero subjacente. Algumas características, como sólidos totais dissolvidos (STD), pH e condutividade, fornecem uma classificação geral dos corpos de água de natureza similar (APELO, 2005).

Na maioria das águas subterrâneas, a composição química é representada principalmente pelos cátions Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e pelos ânions Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} e nas áreas agrícolas podem ocorrer quantidades notáveis de NO_3^- e PO_4^{3-} (APPELO, 2005). Outros constituintes, geralmente presentes em quantidades menores são Fe, Mn, F, Br, Si, Sr e Ba. Também é possível encontrar uma série de elementos, cuja concentração é da ordem de alguns $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou inferior, por exemplo, U, Cd, Pb, Cr, Se, Zn, elementos terras raras e outros.

Sabe-se que, uma variedade de elementos é essencial para a vida (AL-FARTUSIE, 2017). Na Figura 1 apresenta-se uma compilação destes (EDMUNDS, 1996). Além de C, H, N e O, que são componentes principais nas estruturas celulares, existem os chamados macro nutrientes (Na, K, Mg, Ca, S, P, Cl, Si e Fe) e os micronutrientes (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Se, F, I). Embora essencial para os organismos vivos, uma parte considerável desses elementos pode ser tóxica se forem incorporados em grandes quantidades.

Certos elementos radioativos, principalmente de origem natural, podem ser encontrados em águas naturais. Normalmente os níveis são baixos (CARVALHO, 2008), embora a presença de Materiais Radioativos de Ocorrência Natural (NORM) possa levar ao aumento da sua concentração em águas que estão em contato com esses materiais. Por outro lado, algumas atividades humanas (mineração, tratamento de resíduos, etc.), contribuem para mobilizar materiais radioativos, produzindo os chamados Materiais Radioativos de Ocorrência Natural Tecnologicamente Aumentado (TENORM) que também podem aumentar a concentração de radionuclídeos naturais em a água.

4.3.3 Radioatividade natural na água

Todas as águas contêm radionuclídeos, pelo menos aqueles de ocorrência natural, embora os níveis possam variar consideravelmente, conforme mostrado no estudo realizado por Carvalho (2008) em amostras de grande parte da rede de abastecimento em Portugal. Os autores reportam níveis muito baixos nas águas superficiais, encontrando valores superiores aos limites recomendadas em numerosas amostras de fontes subterrâneas. Os resultados da caracterização radiológica da água de superfície da bacia de Ebro (PUJOL, 2000), também mostrou concordância com a presença de radionuclídeos em baixas concentrações nas águas superficiais.

Figura 1 - Concentrações típicas de elementos em água subterrânea e impactos na saúde.

		1 ng·L ⁻¹		1 µg·L ⁻¹		1 mg·L ⁻¹				
		< 0,00001	0,00001 - 0,0001	0,0001 - 0,001	0,001 - 0,01	0,01 - 0,1	0,1 - 1	1 - 10	10 - 100	> 100
Nb	Cs	Rb	Li	P	Sr	Mg	Na	HCO ₃ ⁻		
Ru	Zr	La	Ba	B	F	K	Ca			
Rh	Rh	V	Cu	Br		Si	SO ₄ ²⁻			
Pd	Mo	Se	Mn	Fe			Cl ⁻			
In	Ag	As	U	Zn			NO ₃ ⁻			
Hf	Be	Cd	I							
Ta	Th	Co								
Re	Ce	Ni								
Os	(ETR)	Cr								
Ir	Hg	Pb								
Pt	Sc	Al								
Po	Sb	Y								
Au	Sn									
	Te									
	Tl									
	Bi									
	W									
	Ga									
	Ge									

ELEMENTOS ESSENCIAIS

Elementos considerados essenciais para a saúde humana e animal

Elementos provavelmente essenciais para a saúde

Elementos não essenciais

ELEMENTOS TÓXICOS

Elementos considerados tóxicos ou indesejáveis em quantidades excessivas e para os quais foi fixada uma concentração máxima admissível pela CCE

Outros elementos considerados indesejáveis em excesso, para os quais não é estabelecido um limite legal pela CCE

CCE: Comissão da Comunidade Europeia
 Fonte: adaptado de Edmunds (1996)

A composição química da água subterrânea e seus níveis de radioatividade são determinados pela composição mineralógica do material rochoso do aquífero e das condições físico-química do sistema (GASCOYNE, 1992). Uma compilação de dados da literatura, sobre os teores de U, Th e K nos principais tipos de rochas que constituem as formações de aquíferos são apresentados na Tabela 1 (CHAU, 2011).

Tabela 1 – Urânio, Tório e Potássio nos principais tipos de rochas dos aquíferos.

Tipo de rocha	Urânio (mg·kg⁻¹)	Tório (mg·kg⁻¹)	Potássio (%)
Crosta continental	2,7	9,6	2,1
Rochas Ígneas			
Ígneas ácidas	4	13	2,8
Ígneas intermédias	1,5	4,4	2
Ígneas básicas	1,1	3,9	1,4
Basalto	0,1-1	0,2-5	0,83
Gnaisse	0,8-9,4	12,7-56,6	2,5-5,5
Granito	1-13	17,1-139	1,4-6,4
Rochas sedimentares			
Arenitos	0,68-3,1	1,7-11,6	0,03-2,39
Calcário	1,3	0,5	3
Xistos pretos	1,7-6,6	9,5-15,1	1,4-3,96
Depósitos de fosfato	77-143	1,74	1,21-12

Fonte: adaptado de Chau (2011).

Processos como a lixiviação e dissolução influenciam na incorporação de radionuclídeos na água. Um efeito físico, o processo de recuo que tem lugar após o decaimento alfa, desempenha um papel importante. Este processo faz com que o núcleo formado seja deslocado da posição original em relação ao seu antecessor no cristal, facilitando a mobilidade para fase aquosa. Além disso, a mobilidade e retenção dos radionuclídeos na água são regulados por processos de troca iônica, sorção e coprecipitação, fortemente influenciados pelas condições redox e pH do sistema (CHAU, 2011).

Na Tabela 2 é detalhado uma compilação de dados da literatura sobre os níveis de concentração de atividade observados para ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ⁴⁰K em águas subterrâneas provenientes de aquíferos com tipos específicos de rocha em várias regiões do planeta.

Tabela 2 - Radionuclídeos naturais na água de aquíferos com diferente formação rochosa.

Formação rochosa	^{238}U (mBq·L ⁻¹)	^{226}Ra (mBq·L ⁻¹)	^{228}Ra (mBq·L ⁻¹)	^{40}K (mBq·L ⁻¹)
Granito	0 - 5.300	0 - 4.900	0 - 1.620	
Granito/Basalto	7,4 - 3.700		37 - 148	11 - 37.000
Granito/Xisto preto	6,75 - 3.273			
Gnaisse	0,1 - 80	2 - 492	10 - 1.500	
Rochas cristalinas		0,74 - 962	1,1 - 666	
Arenitos		1,1 - 444	0,73 - 444	
Arenitos/calcário/xistos	3,7 - 18.500	30 - 1.490	37 - 222	14 - 260
Calcário	0,014 - 0,132			
Rochas fosfáticas	1,44 - 138	74 - 30.808		

Fonte: adaptado de Chau (2011).

As amplas faixas de concentração de atividade dos radioisótopos em questão são evidentes. Para um determinado tipo de rocha (por exemplo, granito e arenito), a atividade pode variar de valores abaixo dos limites de detecção para vários Bq·L⁻¹. Em geral, não há relação aparente entre o tipo de rocha ou sedimento que constitui a formação que contém a água e os níveis de concentração de atividade dos radionuclídeos discutidos.

De qualquer forma, pode-se observar que, no caso de rochas ígneas e metamórficas, a água de aquíferos graníticos apresenta os maiores valores extremos para os isótopos ^{238}U , ^{226}Ra e ^{228}Ra , enquanto o ^{40}K é notável em águas em contato com granito/basalto. Em aquíferos formados por rochas sedimentares, são destacados valores extremos de ^{238}U nas águas de arenitos/calcário/xistos e ^{226}Ra na água em contato com rochas fosfáticas (CHAU, 2011).

4.3.3.1 Urânio

O urânio natural é composto por três isótopos, ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , sendo eles responsáveis por 48,2%; 2,3% e 49,5% da radioatividade natural do elemento, respectivamente (NRC, 2018). A sua concentração na crosta terrestre varia de 2 a 4 mg·kg⁻¹ (ATSDR, 2013). Os isótopos ^{238}U e ^{235}U são precursores de duas das séries de decaimento, responsáveis pela formação de outros radionuclídeos, embora os mais relevantes sejam os da série do ^{238}U , devido sua maior abundância isotópica. De fato, ^{234}U é um dos produtos de decaimento desta última série, assim como, o ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po e ^{210}Pb . Informações acerca das séries radioativas naturais são encontradas em abundância na literatura, por exemplo, NRC (1999).

O urânio é encontrado amplamente disperso em águas subterrâneas devido à sua relativa alta mobilidade, meia-vida longa e abundância relativa do elemento (ZAPECZA, 1988). O ciclo geoquímico do urânio natural começa com a degradação química das rochas na zona oxidada da superfície da terra. Seus níveis na água dependem de fatores tais como a sua disponibilidade na rocha, a quantidade do elemento nas rochas, pH, condição redox e a presença e concentração de espécies químicas que podem formar complexos solúveis (CHAU, 2011).

O urânio pode existir em seis estados de oxidação, mas apenas os estados +4 e +6 têm suficiente estabilidade, sendo os mais importantes. Sob condições redutoras, a forma dominante em solução é U(IV), para um grande intervalo de pH. A espécie química é relativamente estável e forma hidróxidos, fluoretos hidratados e fosfatos, de baixa solubilidade. Assim, é absorvido nas partículas em suspensão, sobre a superfície de minerais, sendo combinado com a matéria orgânica. Estes processos, portanto, diminuem a mobilidade de U(IV) em ambientes aquáticos. Sob condições oxidantes, a presença de U(IV) em água é limitada a valores de pH abaixo de 4 (MARLAP, 2004; CHAU, 2011).

A espécie U(VI) tem maior mobilidade em ambientes aquáticos, onde geralmente aparece na forma de íon UO_2^{2+} . A sua capacidade de formar complexos altamente solúveis com carbonatos e fosfatos, permite que seja transportado por longas distâncias nas águas subterrâneas (MARKICH, 2002). A formação destes complexos ocorre essencialmente a pH entre 6 e 8, valores típicos para a maioria dos aquíferos.

O grau de mineralização da água também influencia na presença de certas espécies de urânio e suas proporções relativas. Seus complexos, carbonatos com sulfatos e cloretos só desempenham um papel fundamental em concentrações suficientemente elevadas destes ânions. A concentração de U(VI) é controlada por meio de processos de troca catiônica e adsorção em soluções com uma força iônica baixa (KIM, 1986). A importância destes processos em água altamente mineralizada diminui devido à competição com cátions majoritários (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) pelos sítios de troca de íons. Por causa disto, a mobilidade dos íons UO_2^{2+} nas águas subterrâneas com elevado teor de sal, aumenta de forma significativa. Em presença de íons complexantes, tais como carbonatos, a eficácia da adsorção de urânio é grandemente reduzida (CHAU, 2011).

Na natureza, os isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U podem ser encontrados em relações variáveis. As razões isotópicas de urânio têm sido usadas como um indicador para avaliar a origem do elemento e as causas associadas à sua variação no ambiente.

A abundância original (ou valor original) da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, estabelecida no estágio inicial de formação da terra, declinou desde então devido ao fenômeno de decaimento

radioativo. Atualmente, estima-se que o valor da razão, em massa, tanto em minerais quanto na hidrosfera, seja igual a 0,007252 (razão de atividade -0,0467) (LIU, 2011). Desvios desse valor são reportados em depósitos naturais de urânio, como Oklo, Gabão, onde a ocorrência de reações de fissão consumiu o isótopo físsil ^{235}U , diminuindo o valor da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (BROSS, 1972). Desvios no valor da razão podem indicar a contribuição do urânio de fontes antropogênicas e são indicativos de atividades ilegais ou não autorizadas.

Os isótopos ^{234}U e ^{238}U estão em equilíbrio secular quando o urânio está alojado em um sistema fechado, no qual não há entrada ou remoção dos isótopos. Nestas condições, a razão de atividade (RA) dos radionuclídeos será igual a 1 (PRINCE, 1972). No entanto, é usual que a razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se afaste do seu valor de equilíbrio.

Foi observado que, em águas superficiais e subterrâneas, geralmente, os valores de RA são maiores que 1 (RIOTE, 1999, PLATER, 1992). O efeito de recuo que ocorre durante o decaimento alfa é considerado o principal processo responsável pelo desequilíbrio isotópico do urânio. Após a emissão da partícula alfa pelo núcleo ^{238}U ligado à rocha, o produto secundário ^{234}Th se move da posição original do ^{238}U . O ^{234}U formado, resultado do decaimento subsequente do ^{234}Th (através do ^{234}Pa e $^{234\text{m}}\text{Pa}$) pode ser lixiviado mais facilmente da matriz de rocha que o ^{238}U .

4.3.3.2 Rádío

O rádio é o elemento mais pesado do grupo dos elementos alcalinos terroso. São conhecidos 20 isótopos, todos radioativos. Quatro desses isótopos ocorrem na natureza, ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra , sendo os dois últimos, mais importantes em consequência das maiores meias-vidas físicas, a abundância dos seus progenitores e a radiotoxicidade (AKYIL, 2002).

O ^{226}Ra é um emissor alfa ($T_{1/2} = 1.600$ anos) e o ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ anos) emissor beta, fazem parte das séries do ^{238}U e do ^{232}Th , respectivamente. A ampla dispersão destes dois elementos nos diversos compartimentos do ecossistema faz com que o rádio se encontre amplamente distribuído na natureza. Nas rochas e depósitos sedimentares, o rádio aparece, principalmente, como óxido ou hidróxido composto.

A química do rádio é relativamente simples, sendo apenas conhecido o estado de oxidação +2. O elemento forma sais insolúveis com sulfatos, carbonatos e cromatos. Os sais de ácidos fortes, tais como HCl e HNO_3 são bastante solúveis (MARLAP, 2004).

Pelo fato de se encontrar ao nível de traços, o seu comportamento é regulado por coprecipitação e adsorção. A migração do rádio na água subterrânea é favorecida com a

diminuição do pH, o aumento da concentração de metais bivalentes e o estabelecimento de condições redutoras do meio (LANGMUIR, 1985).

A presença de isótopos de rádio nas águas subterrâneas é controlada por três principais processos: a lixiviação das rochas, os fenômenos de sorção/dessorção controlados pelos parâmetros físico-químicos da água e o efeito de recuo do núcleo filho no decaimento alfa. Assim, a concentração de atividade do rádio nas águas subterrâneas reflete, em grande parte, o tipo de rocha que é parte do aquífero e sua condição química (SZABO, 2012).

Lopez (2008), encontrou concentrações relativamente baixas de ^{226}Ra e ^{228}Ra , menos de $1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, em aquíferos existente em rochas intrusivas. Shabana e Kinsara (2004) reportaram níveis elevados de urânio em aquíferos graníticos, enquanto o conteúdo de rádio foi alto em aquíferos de arenito. Kleinschmidt e colaboradores (2011) encontraram concentrações de rádio em amostras coletadas de aquíferos em rochas vulcânicas (rochas fraturadas), com valor maior do que em sistemas sedimentares.

As propriedades geoquímicas do rádio são semelhantes às do bário. Por conseguinte, quando ambos estão presentes em águas subterrâneas, a presença de sulfato pode causar a coprecipitação do rádio e levar ao aumento dos níveis da radioatividade do precipitado. Esta situação é frequente na extração de petróleo, onde ocorre a formação de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ sobre as paredes interiores de tubos, formando parte da borra (PARANHOS, 2005).

4.3.3.3 Potássio

O potássio é um dos principais elementos formadores de rocha na crosta terrestre. Sua concentração varia de menos de 1% em calcário até 6,4% em alguns granitos. A concentração média na crosta terrestre foi estimada em aproximadamente 2,1% como detalhado na Tabela 1. O potássio pode ser encontrado em uma variedade de minerais, geralmente na forma de aluminossilicatos e feldspatos (CHAU, 2011).

Embora o potássio apareça em rochas e sedimentos em maior proporção comparada ao urânio, seu isótopo radioativo ^{40}K representa apenas 0,012% do potássio natural. É um radionuclídeo primordial com tempo de meia vida física de $1,25 \times 10^9$ anos. No decaimento do radionuclídeo podem ser produzidos dois isótopos estáveis, ^{40}Ca formado no decaimento beta e ^{40}Ar formado a partir do processo de captura eletrônica com emissão gama.

Durante os processos de intemperismo, o potássio se dissolve facilmente na água e sua concentração pode variar amplamente, dependendo das condições específicas do aquífero e do

teor de potássio nas rochas. Nas águas, a concentração de atividade de ^{40}K pode ser calculada, levando em consideração sua abundância no potássio natural (CHAU, 2011).

4.4 SISTEMAS AQUÁTICOS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

O Brasil é um país com abundantes recursos hídricos, possuindo uma quantidade significativa de fontes de água doce, onde se estima cerca de 12% das reservas de água do mundo. Também possui grandes reservas de águas subterrâneas. No entanto, esse recurso está distribuído de forma heterogênea em todo o território nacional.

As águas superficiais do Nordeste estão em cinco regiões hidrográficas: São Francisco, Parnaíba, Atlântico Nordeste Ocidental, Atlântico Nordeste Oriental e Atlântico Leste, sendo as duas primeiras as mais importantes (ANA, 2012).

As baixas taxas pluviométricas, bem como, a irregularidade do regime hídrico dos rios, contribuem para a disponibilidade hídrica superficial reduzida da região Nordeste. A situação é agravada pelos altos níveis de evapotranspiração, superiores a precipitação. Para garantir a oferta de água, vem sendo implementada a prática comum de construir açudes, uma forma de armazenar a água para períodos de seca e regularizar as vazões dos rios (ANA, 2012).

As diferentes características hidrogeológicas das regiões do Brasil promovem condições para a existência de inúmeros aquíferos. No Nordeste, são conhecidos três domínios hidrogeológicos, dentre os quais está o Sistema Fraturado do Semiárido, ocorrendo nas regiões de rochas cristalinas, com potencial hídrico fraco, decorrente das características climáticas e geológicas da região.

4.4.1 Reservatórios artificiais

Esses reservatórios são cúmulos de água resultante da construção de estruturas físicas (barragens) que represam um curso de água (ANA, 2017). A gestão destes sistemas de água é realizada de acordo com necessidades específicas, seja no caso de uma comunidade quando se trata de pequenos reservatórios ou grandes regiões (caso de reservatórios cujo objetivo principal é a geração de eletricidade). Seus múltiplos usos incluem o fornecimento de água potável e outros usos domésticos, fornecimento para a indústria e sistemas de refrigeração, geração de eletricidade, irrigação agrícola, regulação do rio e controle de enchentes, uso comercial e recreativo, navegação, canalização (CHAPMAN, 1996; USP, 2019).

Os reservatórios variam em tamanho, desde pequenas lagoas até dimensões semelhantes aos grandes lagos. No entanto, em relação aos lagos naturais, a variabilidade no tipo de reservatório e morfologia são geralmente muito maiores. Essa característica de conjunto com a intervenção humana decorrente de seu manejo, faz com que a qualidade da água e o comportamento dos processos que nela ocorrem, sejam ainda mais variáveis do que pode ser considerado como limnologicamente normal (CHAPMAN, 1996; USP, 2019).

O regime hidrológico dos rios que originam os reservatórios é um importante fator natural que influencia a qualidade de suas águas, o que é muito perceptível quando os rios têm regime intermitente. Em períodos de seca, os reservatórios recebem pouca ou nenhuma entrada, deteriorando a qualidade da água à medida que a estação passa (CHAPMAN, 1996). Durante o período chuvoso, a melhoria gradual da qualidade ocorre com a contribuição da água doce. Durante este período pode ocorrer à renovação da massa de água, cuja frequência é determinada pelo tempo de permanência no reservatório.

Longos períodos de seca influenciam no manejo dos reservatórios, aumentando o tempo de permanência das águas. Para reservatórios alimentados por rios permanentes, o tempo de permanência é da ordem de 20 a 40 dias, enquanto aqueles que recebem a contribuição de rios temporários possuem tempo de residência variando entre 200 dias, produzindo renovação da massa de água, até valores maiores que 1.000 dias (ANA, 2012). Assim, Bouvy (1999) estimou o tempo de residência de aproximadamente 2 anos ao estudarem o reservatório da Ingazeira em Pernambuco, enquanto Eskinazi-Santanna (2007) relata valores de tempo de permanência superiores a um ano para vários reservatórios no Rio Grande do Norte (Passagem de Traíras, Sabugi, Armando Ribeiro Gonçalves, Itans, Gargalheiras).

Nestas condições existem variações na qualidade da água, intensificando o acúmulo de contaminantes e nutrientes no reservatório que se torna mais vulnerável aos processos de eutrofização (USP, 2019; BARBOSA, 2012, BOUVY, 1999).

A salinidade da água é um problema recorrente em numerosos reservatórios da região semiárida (ANA, 2017). Salinidade refere-se à quantidade de sais dissolvidos, sendo dominados pela presença dos chamados, íons majoritários, podendo ser estimada por meio de medidas de condutividade (APPELO, 2005). BOUVY (2000), ao estudar 39 reservatórios de Pernambuco, relatou valores entre 198 e 25.000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, para um total de 13 reservatórios com valores superiores a 2.000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nos Estados Unidos, por exemplo, a água potável tem de 30 a 1.500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (SWRCB, 2019). SOUZA (2000) reporta valores na faixa de 500 a 800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ em reservatórios do Rio Grande do Norte, monitorados no período de março a dezembro.

Em águas superficiais, a salinidade é o resultado de interações entre fatores naturais e associados às atividades humanas, que podem surgir naturalmente (salinidade primária) ou como resultado de diferentes tipos de usos da terra e da água (ARORA, 2017). Em geral, a salinidade e a composição química da água em um reservatório são determinadas por: (1) o desequilíbrio entre a evaporação e a entrada de água, geralmente devido ao rapto de água doce, mudanças climáticas e redução de chuvas que poderiam induzir um déficit hídrico e aumento da salinidade (COSTA, 2006, VENGOSH, 2003); (2) a composição química das águas que recebe; e (3) precipitação de minerais dentro do reservatório, uma vez que as concentrações de sais dissolvidos atingem níveis de saturação desses minerais (APPELO, 2005). Também pode ocorrer pela descarga de água subterrânea salina, neste caso, o equilíbrio entre as entradas de sal de água doce e de sub superfície influenciará a salinidade do reservatório (COSTELLOE, 2005).

Considerando o uso para consumo humano, a água com alta salinidade impacta negativamente na aceitação do usuário. Assim, é necessário realizar tratamentos para reduzir o teor de sais dissolvidos, especialmente aqueles que influenciam as condições de consumo, como o conteúdo de cloretos, sódio, sulfato.

Os reservatórios estão expostos à poluição das áreas urbanas. A baixa cobertura de saneamento e tratamento de resíduos é notável no Nordeste. Os efluentes domésticos das áreas urbanas, além de fornecer nutrientes que contribuem para a eutrofização, introduzem patógenos responsáveis por doenças transmitidas pela água (JANEIRO, 2002; TEIXEIRA 1993).

As atividades humanas relacionadas ao uso e ocupação do solo também contribuem para a contaminação dos reservatórios. Os metais pesados, naturalmente presentes no meio hídrico, podem ter sua concentração aumentada decorrente de processos naturais, quando por ação antrópica. O intemperismo e a lixiviação do solo são exemplos de processos naturais, amplificados pela remoção da cobertura vegetal. Exemplos de atividades antrópicas que geram contaminação da água com metais pesados são a extração e o beneficiamento de minerais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, etc (MUNIZ, 2006; RODGHER, 2013; FERRARI, 2017).

4.4.2 Águas subterrâneas

A pequena disponibilidade de água superficial, aliada às condições de pluviosidade reduzida e irregular, leva a uma grande dependência dos habitantes das regiões semiáridas em

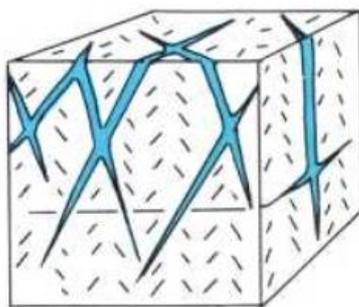
relação à água subterrânea. Segundo informação da CPRM (2001) estimava-se que, em toda a região nordeste, já existiam em torno de 150.000 poços tubulares perfurados.

No Rio Grande do Norte, com exceção das bacias hidrográficas do Leste, as demais bacias têm na perfuração de poços, a mais importante forma de suprimento hídrico para atendimento da demanda (TROLEI, 2018). O papel dominante dos recursos hídricos subterrâneos é claro e seu uso e proteção são, portanto, de importância fundamental para a vida humana e a atividade econômica da região.

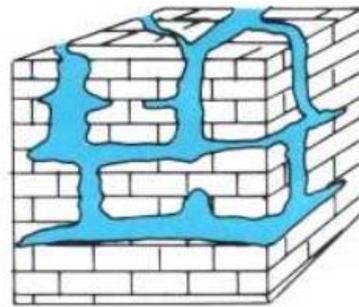
A maioria dos aquíferos regionais mais importantes do mundo é de origem sedimentar, um material com grande porosidade. Rochas ígneas e metamórficas são geralmente muito menos importantes como fontes subterrâneas (APPELO, 2005). Como resultado do seu método de formação, as rochas ígneas e metamórficas têm frequentemente uma porosidade (porosidade secundária) e permeabilidade inicial tão baixa que impedem a formação de aquíferos importantes.

A estrutura das rochas, modificadas por eventos geotectônicos, sofre alterações por exposição prolongada ao clima, produzindo juntas/fendas abertas, gerando porosidade e permeabilidade suficientes para permitir que rochas ígneas e metamórficas sejam chamadas de aquíferos. Na Figura 2 foi esquematizado um sistema rochoso com porosidade secundária.

Figura 2 - Porosidade secundária nas rochas ígneas e metamórficas.



Fraturas em granito



Cavernas e calcário

Fonte: HEAD (1982).

No nível local, as rochas alteradas podem ser fontes vitais de água, como é o caso do aquífero cristalino que domina grande parte do semiárido no Brasil. As rochas cristalinas apresentam porosidade baixa, entre 0,3% (gnaisses e granitos) e 3,0% (xistos e ardósias). A

porosidade pode incrementar até 20% quando as rochas estão intensamente fraturadas e/ou alteradas (SILVA, 2000).

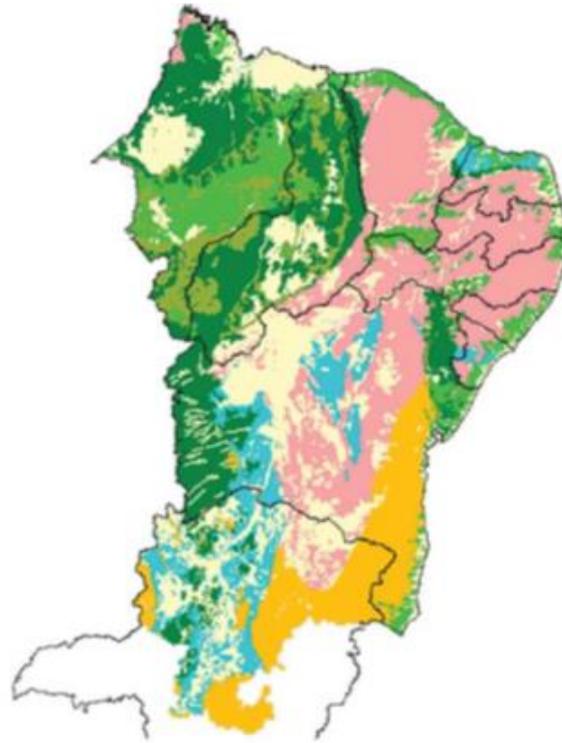
No Nordeste brasileiro são reconhecidos três domínios hidrogeológicos principais: Poroso, Fraturado-Cárstico e Fraturado. O domínio Poroso se localiza na área de ocorrência das bacias sedimentares, que ocupam 43% de toda a área. Ele compreende os principais sistemas aquíferos em termos de potencialidade hídrica e detém 70% das reservas (675 m³/s). Os domínios hidrogeológico Fraturado e Fraturado-Cárstico compreendem as rochas do embasamento cristalino, representando 48% e 9% da área total, respectivamente (ANA 2012). Na Figura 3 é mostrado a distribuição dos domínios hidrogeológicos e seus potenciais hídricos no Nordeste.

O domínio Fraturado apresenta o menor potencial hídrico, com apenas 8% das reservas, sendo assim, mais da metade da área do Nordeste apresenta limitado potencial hidrogeológico. As vazões dos poços nele perfurados são usualmente baixas, na faixa de <3 m³·h⁻¹ até 10 m³·h⁻¹. Em algumas áreas, a potencialidade hídrica pode se incrementar pela presença de manto de intemperismo, típico de áreas com maior índice pluviométrico (ANA, 2012).

Semelhante às águas superficiais, a salinidade é um dos fatores que mais afetam a qualidade das águas subterrâneas no Nordeste (COSTA, 2006). A geologia dos aquíferos cristalinos é marcada pela presença de rochas ígneas e metamórficas, compostas principalmente de silicatos e alumino silicatos. A solubilidade desses minerais é baixa e eles liberam pequenas quantidades de íons principais, principalmente Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e HCO₃⁻, resultando em águas subterrâneas com baixa concentração de sais dissolvidos (APPELO, 2005).

A salinização dessas águas ocorre como uma combinação de acumulação prolongada de sais no solo e sua pobre descarga causada por baixa precipitação e alta evaporação. Os sais acumulados são transportados, a uma taxa que depende da sua solubilidade diferente, durante a estação chuvosa e precipitando em condição seca. O processo resulta em separação química, produzindo acúmulo de Ca²⁺, Mg²⁺ e HCO₃⁻ em profundidades mais baixas e transportando Na⁺ e Cl⁻ para maiores profundidades do solo (FITZPATRICK, 2000).

Figura 3 - Mapa de potenciais hídricos do Nordeste.



Domínio	Descrição	Potencial Hídrico
Poroso Bacias Sedimentares Coberturas Cenozoicas	Aquíferos livres de extensão variável, formados por sedimentos clásticos não consolidados de idade terciário-quadernária. Qualidade química das águas, em geral, boa. Exploração frequentemente através de poços rasos.	Baixo a Médio
	Arquitardes e aquícludes formados por sedimentos clásticos consolidados, principalmente folhelhos, argilitos e siltitos, de idade mesozoica. Localmente podem constituir aquíferos.	Baixo
	Aquíferos livres ou confinados de extensão regional limitada, formados por sedimentos clásticos consolidados, predominantemente arenosos, de idade mesozoica. Qualidade química das águas, em geral, boa.	Média a Alta
	Aquíferos livres ou confinados de extensão regional limitada, formados por sedimentos clásticos consolidados, predominantemente arenosos, de idade mesozoica. Qualidade química das águas, em geral, boa. Possibilidade de salinização das águas nas partes da Bacia do Parnaíba.	Alta
Faturado cárstico Rochas calcárias	Aquíferos associados às zonas Faturadas e de dissolução, representados por sedimentos, metassedimentos e calcários. Problemas localizados de salinidade e/ou dureza das águas, devido à contribuição das rochas calcárias.	Médio
Faturado cristalino	Aquíferos restritos às zonas, representados por rochas metassedimentares e metaígneas, de idade arqueana a proterozóica, associada à presença de espesso manto de intemperismo. Qualidade química das águas, em geral, boa.	Baixo a Médio
	Aquíferos restritos às zonas, representados por rochas metassedimentares e metaígneas, de idade arqueana a proterozóica associada a delgado manto de intemperismo, e localizados na região do semiárido. Problemas de salinização das águas.	Baixo

Fonte: ANA (2012).

A qualidade da água subterrânea é a soma das influências naturais e antropogênicas. Algumas das atividades que geram sérios riscos de poluição são comuns a países altamente industrializados, em desenvolvimento e subdesenvolvido. Devido à rápida industrialização e aumento do uso de produtos químicos, numerosos contaminantes encontram seu caminho para o lençol freático. As fontes significativas de contaminação nas águas subterrâneas são produtos químicos agrícolas, resíduos sépticos, aterros sanitários, resíduos perigosos não controlados, tanques de armazenamento e poluentes atmosféricos (HUANG, 2018).

4.5 NORMAS SANITÁRIAS

A definição dos parâmetros a medir depende do uso pretendido da água, sendo estabelecidos pelo organismo nacional correspondente. No Brasil, foram publicadas normativas pelo Ministério da Saúde (Portaria BSB n.º 56/1977, 1977; Portaria n.º 36/MS/GM, 1990; Portaria n.º 1469, 2000; Portaria MS n.º 518, 2004 e Portaria n.º 2.914 de 2011), com o intuito de promover e acompanhar a vigilância da qualidade da água para consumo humano. Mais recentemente, o Ministério da Saúde publicou a Portaria de Consolidação n.º 5 (2017), que agrupa as normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. O conteúdo normativo da antiga Portaria n.º 2.914 de 2011 está incorporado no Anexo XX.

No texto é indicado que, a água potável deve estar em conformidade com os padrões microbiológicos, de substâncias químicas que representam risco para a saúde, radiológico e organoléptico de potabilidade. Neste trabalho foram considerados os três últimos.

Também estabelece que, amostras de água bruta, coletadas no ponto de captação, devem ser analisadas para verificar conformidade com os parâmetros exigidos nas legislações específicas: Resolução Conama n.º 396/2008, no caso da captação de água subterrânea e a Resolução Conama n.º 357/2005, no caso da captação de água superficial (MS, 2012). As análises de amostras de água bruta são necessárias para garantir a maior eficiência do sistema de tratamento, produzindo água com a qualidade requerida. Recomenda-se realizar o monitoramento da água bruta em termos dos parâmetros presentes da Portaria do Ministério da Saúde ou nas legislações do CONAMA. (MS, 2012).

4.5.1 Aspectos químicos e organolépticos

O pH da água é controlado por reações químicas que produzem ou consomem íons hidrônio. Este parâmetro é um indicador muito útil do estado de equilíbrio das reações nas quais,

a água participa (HEM, 1985). O pH das águas naturais não causa impactos diretos na saúde do consumidor, porém, é de grande importância como parâmetro operacional. Baixos valores de pH podem produzir alterações nos sistemas de tratamento e distribuição (WHO, 2011). Além disso, a solubilidade de vários elementos de interesse depende do pH da água. Elementos pesados como Cd, Pb são mais solúveis em pH ácido (HEM, 1985).

A alcalinidade é uma medida da capacidade dos solutos presentes na água para neutralizar os ácidos (capacidade do tampão da água). Os solutos responsáveis pela alcalinidade, principalmente HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , são incorporados durante o ciclo hidrológico da água (HEM, 1985). A alcalinidade desempenha um papel importante em processos de interação água-rocha que modificam a composição da água (APPELO, 2005). Altos valores de alcalinidade têm um efeito positivo indireto na saúde, uma vez que reduzem a solubilidade de vários metais pesados. A alcalinidade também influencia a capacidade operacional dos sistemas de tratamento (WHO, 2011).

O teor de sólidos totais dissolvidos (STD) influencia na aceitação da água pelo consumidor. Considera-se que os teores de sais dissolvidos superiores a $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ diminuem a potabilidade da água (WHO, 2011), embora estejam condicionados aos elementos causadores da salinidade, essencialmente os íons majoritários. Teores elevados de sais dissolvidos podem causar incrustações em instalações de tratamento, sistema de distribuição e tanques. Esta característica, conhecida como dureza da água, deve-se principalmente aos altos níveis de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Por outro lado, a água mole tem baixa capacidade tampão, resultando na corrosão dos dutos. O elemento Ca na água subterrânea vem principalmente da dissolução de carbonatos, silicatos plagioclase e máficos (HEM, 1985; APPELO, 2005).

O Na é um componente importante das águas naturais, especialmente na água do mar. O intemperismo das rochas ricas nesse elemento, como granito e gnaisse (HEM, 1985; APPELO, 2005) é a principal fonte de Na da água doce. Embora não existam valores limite com base nos efeitos à saúde, estudos indicam que o consumo de água com alto teor de sódio pode causar distúrbios hipertensivos, o que predispõe os indivíduos a sofrerem ataques cardíacos, doenças renais e diabetes. Considerando a influência deste elemento na qualidade organoléptica, recomenda-se um valor máximo de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O íon cloreto é encontrado em todas as águas naturais, embora os níveis sejam geralmente baixos. Em comparação com outros íons principais, como sulfato e bicarbonato, a concentração de cloreto nas águas superficiais é menor. Altos níveis podem ser causados pela contribuição de efluentes industriais e domésticos, pela incorporação de água subterrânea com altos níveis de cloretos ou por eventos de intrusão marinha (HEM, 1985). Em zonas áridas e

semiáridas, fatores climáticos como baixa pluviosidade e elevada evapotranspiração contribuem para o aumento da concentração do ânion (COSTA, 2006).

Nenhum impacto negativo na saúde é reportado para o cloreto. Entretanto, considera-se que, concentrações acima de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ transmitem um sabor desagradável, perceptível ao consumidor. Este elemento também tem a característica de acelerar os processos de corrosão dos sistemas de distribuição quando presente a altas concentrações e os níveis de alcalinidade são baixos (WHO, 2011).

O sulfato também provoca sabor desagradável quando presente em altas concentrações na água potável. Embora nenhum efeito sobre a saúde seja reconhecido, altas concentrações têm efeito laxante, especialmente na presença de Mg (WHO, 2011). Altos níveis de sulfato na água podem indicar a influência da chuva ácida ou contaminação por resíduos industriais (HEM, 1985). Nas águas subterrâneas, a oxidação do enxofre é a principal fonte de contribuição (HEM, 1985).

Altas concentrações de nitrato, maiores que $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (referida a nitrogênio), em águas naturais são derivadas da contaminação por efluentes domésticos e esterco bovino, bem como, pelo uso de fertilizantes artificiais e naturais (HEM, 1985). O nitrato pode ser transformado em nitrito no trato intestinal e causar metemoglobinemia na infância, uma condição que reduz a capacidade de transportar oxigênio através do sangue. Os nitritos também podem sofrer transformação para compostos N-nitrosos, com comprovada ação carcinogênica em diferentes espécies animais (WARD, 2018).

O bário pode ter efeitos negativos na saúde do coração, vasos sanguíneos e nervos (WHO, 2011). Este elemento está presente em rochas ígneas e sedimentares. Sua concentração em águas naturais é geralmente controlada pela solubilidade de BaSO_4 (barita). Assim, águas subterrâneas com baixo teor de sulfato podem ter altos níveis de bário. Nas águas para consumo humano, valores abaixo de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ são comuns (HEM, 1985).

O ferro é um elemento essencial para todos os organismos. A digestão de ferro em concentrações normais de água potável não tem efeitos negativos sobre a saúde e apenas aspectos relacionados ao gosto e cor da água são considerados (WHO, 2011). Teores elevados de ferro conferem cor na água, sabor e aparência pouco atraentes. A água com concentração de ferro acima de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pode causar manchas em roupas e instalações sanitárias. As principais fontes são a dissolução de minerais contendo ferro, como magnetita, ilmenita, pirita, siderita, ankerita e silicatos máficos, e a redução de oxihidróxidos de ferro, como goetita/limonita (HEM, 1985). Na faixa normal de pH das águas subterrâneas (pH entre 5 e 8), o ferro se dissolve

como Fe^{2+} . Uma vez que a água é arejada, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e os oxihidróxidos de Fe precipitam (SZABO, 2012).

O manganês é um elemento essencial para os organismos, e a deficiência pode ocorrer em humanos e animais (AL-FARTUSIE, 2017). Seu comportamento químico é semelhante ao ferro, considerando que ambos os elementos participam dos processos redox que ocorrem no ambiente. Muitos minerais em rochas ígneas e metamórficos contêm manganês como constituinte secundário. Também aparece em pequenas quantidades em dolomita e calcário, substituindo o cálcio (HEM, 1985). Os resultados de estudos de exposição ao manganês em água potável não são adequados para o cálculo de um valor de referência, por isso é estabelecido com base em critérios estéticos. O manganês na água tende a se depositar na forma de um sólido preto (WHO, 2011).

O alumínio é um elemento muito comum na crosta terrestre, fazendo parte da maioria dos tipos de rocha. Está presente em praticamente toda a água natural, embora a sua solubilidade dependa largamente do pH (HEM, 1985). O sulfato de alumínio é amplamente utilizado como coagulante para tratamento de água, para arrastar matéria suspensa e coloidal. Isto pode contribuir para as concentrações de alumínio nas águas tratadas (WHO, 2011).

O micronutriente cobre é essencial para o sistema hematológico e neurológico (AL-FARTUSIE, 2017). A exposição aguda a altas concentrações desse elemento através da água pode causar estresse gastrointestinal, enquanto a exposição crônica pode resultar em danos ao fígado ou rins (USEPA, 2001). O cobre pode ser encontrado na água potável devido ao seu uso em materiais de encanamento e sua solubilidade aumenta com a diminuição do pH. Níveis superiores a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ transmitem sabor desagradável à água, manchas nas roupas e equipamentos sanitários (WHO, 2011).

Pequenas quantidades de níquel são essenciais para o corpo. A exposição aguda ao elemento pode causar efeitos negativos à saúde, como danos ao fígado, rins, cérebro e baço, bem como, câncer nasal e de pulmão (AL-FARTUSIE, 2017; WHO, 2017). HEM (1985) compilou valores de concentração do elemento em rios nos EUA, reportando valor médio de $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto na água de abastecimento encontrou valores inferiores a $2,7 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Outro elemento essencial é o Zn, envolvido no metabolismo celular e no crescimento de organismos (AL-FARTUSIE, 2017). Segundo a WHO (2011) e EPA (2011), não se conhecem efeitos negativos na saúde do consumo de água com Zn para os níveis usualmente encontrados, apenas aspectos organolépticos são considerados, especificamente o sabor ácido da água quando a concentração é alta. Hem (1985) aponta que, nas águas superficiais os níveis

são menores que $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, atingindo mais de $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas águas afetadas pelos drenos de minas.

O cádmio acumulado no corpo pode afetar diferentes órgãos. A ocorrência de doenças renais e ósseas induzida pelo consumo de água com altos níveis do elemento é relatada e na água potável, geralmente a concentração é menor que $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (EPA, 2011). A principal contribuição para a água potável vem de soldas e tubos galvanizados usado na sua distribuição. Em águas naturais, o elemento é incorporado principalmente pela contaminação com águas residuais e fertilizantes. O cádmio é bastante solúvel em águas ácidas e com baixa dureza (WHO, 2011).

O cromo pode ser encontrado em água tanto na forma trivalente como hexavalente. Do ponto de vista toxicológico, apenas o Cr(VI) é de interesse, uma vez que é considerado agente carcinogênico quando ingerido em níveis acima do recomendado. O Cr(III) é essencial para o organismo e apresenta toxicidade apenas em concentrações muito elevadas. Dadas às dificuldades na determinação de espécies químicas, é estabelecido um valor máximo para o teor total de Cr (WHO, 2011; EPA, 2011). Nos minerais, a espécie dominante é o Cr^{3+} , sendo mais abundante nas rochas ígneas ultramáficas (HEM, 1985). Níveis baixos são relatados em águas naturais ($<10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), com Cr^{3+} predominantemente em águas subterrâneas naturais. Sob condições oxidantes e pH elevado, Cr(VI) dominará na forma de ânion cromato (HEM, 1985).

O acúmulo de chumbo no organismo pode causar inúmeros transtornos, afetando tanto o sistema nervoso central quanto o periférico (WHO, 2011). Níveis de chumbo superiores a $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ na água potável podem causar atrasos no desenvolvimento físico ou mental de bebês recém-nascido e crianças. O consumo crônico por adultos pode levar ao desenvolvimento de problemas renais ou pressão arterial elevada (WHO, 2011). A maior parte do chumbo na água potável vem principalmente de instalações domésticas de encanamento que contêm chumbo nas tubulações, soldas, acessórios ou conexões de serviços domésticos. O fornecimento de chumbo dessas fontes depende de fatores como pH, temperatura e dureza da água (EPA, 2011).

O chumbo é mais solúvel em águas moles e ácidas. Embora amplamente esteja disperso em rochas sedimentares, sua mobilidade natural é reduzida devido à baixa solubilidade dos hidroxicarbonatos de chumbo. Adsorção de chumbo em sedimentos, bem como, coprecipitação de chumbo com óxido de manganês, contribui para a manutenção de baixos níveis do elemento em águas superficiais e subterrâneas (HEM, 1985).

Embora essencial para organismos, o selênio tem efeitos tóxicos em altas concentrações. A ingestão prolongada de água com alto teor desse elemento causa a perda de cabelo e unhas,

dano renal ou problemas circulatórios (EPA, 2011, WHO, 2017). Este elemento aparece comumente como impureza, substituindo o enxofre em minerais de vários metais, estando também presente em depósitos de urânio (FORDYCE, 2007; BULLOCK, 2017). Seu conteúdo em águas subterrâneas e superficiais é geralmente baixo. Entretanto, concentrações elevadas, reportadas em estudos (HEM, 1985; NAFTZ, 2008), estão associadas a altos níveis de sólidos dissolvidos na água.

O urânio é um elemento natural, encontrado em diversos tipos de rochas, incluindo granitos, granodioritos e xistos. A solubilidade é alta em água com características oxidantes, especialmente em baixo pH. A formação de complexos com outros elementos pode aumentar ainda mais a solubilidade. A radiotoxicidade do elemento é considerada menos relevante do que a sua toxicidade química, atribuindo-lhe potencial para produzir dano renal por exposição prolongada por meio do consumo de água potável (WHO, 2011). Segundo Hem (1985), o urânio, na maioria das águas naturais, é encontrado em concentrações entre 0,1 e 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, embora valores superiores a 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ possam ser encontrados em águas em contato com depósitos desse elemento.

4.5.2 Aspectos Radiológicos

As radiações ionizantes podem ser consideradas agentes causadores de transtornos à saúde. A exposição à radiação através da água potável é resultado, principalmente, da presença de radionuclídeos de ocorrência natural em fontes de abastecimento. Estudos vêm demonstrando que, a exposição a níveis médios e baixos de radiação podem resultar em um aumento de incidência de câncer e desordens genéticas (WHO, 2011). Esta informação reflete a importância de regular a exposição dos seres vivos às radiações ionizantes através da avaliação da qualidade radiológica da água para consumo.

Alguns guias internacionais têm sido desenvolvidos para tratar especificamente sobre a presença de radionuclídeos em alimentos (FAO, 2006) e na água potável (WHO, 2011). Em 1963, WHO estabeleceu padrões internacionais para a água de uso doméstico, baseando-se nas recomendações da ICRP. No capítulo 9, as diretrizes para a qualidade da água proporcionam critérios de avaliação da segurança em relação à concentração de radionuclídeos. Além disso, orienta sobre a redução dos riscos para a saúde, mediante a adoção de medidas para minimizar as concentrações de radionuclídeos e, conseqüentemente, as exposições e doses de radiação.

Essas diretrizes têm sido desenvolvidas principalmente para os radionuclídeos de origem natural, mas também, se aplicam aos artificiais. No documento se utiliza um “critério

de doses individuais” (CDI) de 0,1 mSv. O valor de CDI garante que o risco pelo consumo prolongado de água seja mínimo.

Para avaliar o cumprimento do critério, se realizam medições da atividade alfa e beta total na fonte de abastecimento de água potável. Se as concentrações avaliadas estiverem abaixo dos níveis de triagem de $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente, não se requer ações adicionais, caso contrário, será necessário determinar os radionuclídeos específicos e suas concentrações, o que contribuirá para avaliação das doses individuais de cada radionuclídeo. A prioridade é para os radionuclídeos de origem natural, já que os artificiais estão presentes em concentrações que são muito baixas ou estão ausentes, e conseqüentemente, não apresentam riscos para saúde pública, salvo quando por meio de ações que promovam a contaminação (WHO, 2011).

Sobre a base do CDI, WHO tem desenvolvido níveis de orientação, em termos de concentrações de atividade, para uma série de radionuclídeos de origem natural e artificial. Caso seja identificado mais de um radionuclídeo, é necessário somar as doses individuais para confirmar se os níveis são considerados de risco. Os níveis de orientação são conservadores e não devem ser interpretados como limites.

A superação de um nível de orientação deve ser um ponto de partida para uma investigação mais profunda, mas não, necessariamente, deve ser tido como uma indicação de que a água não é segura para o consumo. Em particular, caso supere um nível de orientação em amostra individual, o CDI só será excedido se as mesmas concentrações medidas persistirem durante um ano completo. Por isso, a necessidade de uma investigação mais aprofundada para determinar se a amostra é representativa da situação em outras épocas do ano (WHO, 2011).

O dano da radiação para um tecido pode ser estimado através de um cálculo de dose. Fatores como o tipo de radiação e sensibilidade do tecido afetado devem ser levados em consideração, resultando em um cálculo de dose efetiva. A dose efetiva gerada pela ingestão de uma forma química concreta de um radioisótopo pode ser calculada através de um coeficiente de conversão de dose, cujos valores dos fatores foram publicados pela ICRP (2012). A organização estabeleceu níveis de orientação para diferentes radionuclídeos em água, calculados a partir dos coeficientes de conversão de dose (FCD). Os coeficientes estão calculados para pessoas adultas, expostas a radiação durante a vida toda (70 anos).

O consumo de água contendo radionuclídeos com concentrações menores que os níveis de orientação, como apresentado na Tabela 3, garante que a dose por ingestão seja menor que 0,1 mSv. Na referida tabela são mostrados os níveis de orientação para radionuclídeos e seus coeficientes de conversão de doses (WHO, 2011).

A partir das diretrizes da WHO, tem se estabelecido normas nacionais, que tratam dos requerimentos de qualidade da água para cumprimento pelos países. No Brasil, a Portaria do Ministério de Saúde estabelece valores de triagem similares àqueles indicados pela WHO: 0,5 Bq·L⁻¹ para a atividade alfa total e 1,0 Bq·L⁻¹ para atividade beta total (PORTARIA, 2017).

Tabela 3 - Níveis e FCD para radionuclídeos mais comuns na água de consumo humano.

Radionuclídeo	Nível de referência (Bq·L ⁻¹)	FCD(Sv·Bq ⁻¹)
³ H	10.000	1,8 10 ⁻¹¹
¹⁴ C	100	5,8 10 ⁻¹⁰
²³⁸ U	10	4,5 10 ⁻⁸
⁹⁰ Sr	10	2,8 10 ⁻⁸
¹³¹ I	10	2,2 10 ⁻⁸
¹³⁷ Cs	10	1,3 10 ⁻⁸
²²⁶ Ra	1	2,8 10 ⁻⁷
²³⁰ Th	1	2,1 10 ⁻⁷
²³² Th	1	2,3 10 ⁻⁷
²³⁴ U	1	4,9 10 ⁻⁸
²³⁵ U	1	4,7 10 ⁻⁸
²³⁹ Pu	1	2,5 10 ⁻⁷
²⁴¹ Am	1	2,0 10 ⁻⁷
²¹⁰ Pb	0,1	6,9 10 ⁻⁷
²¹⁰ Po	0,1	1,2 10 ⁻⁶
²²⁸ Ra	0,1	6,9 10 ⁻⁷

Fonte: WHO (2011).

A atividade beta total pode incluir a contribuição do ⁴⁰K. Se o nível de triagem beta total for superado, a contribuição do ⁴⁰K deve ser subtraída e o resultado, utilizado para comparação. Caso os níveis de triagem sejam superados, deve ser realizada a análise específica de ²²⁶Ra (emissor alfa) e ²²⁸Ra (emissor beta). O resultado deve ser comparado com os níveis de referência de 1 Bq·L⁻¹ para ²²⁶Ra e 0,1 Bq·L⁻¹ para ²²⁸Ra. Conforme orientação da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), outros radionuclídeos devem ser investigados (PORTARIA, 2017).

4.6 MÉTODOS DE ANÁLISE

Diferentes metodologias de análise são requeridas para a determinação dos parâmetros de qualidade na água. No caso dos metais traço e da medida de radioatividade, os requerimentos relativos à sensibilidade e especificidade são mais elevados, considerando que os elementos de interesse aparecem usualmente a baixos níveis, bem como devido à presença de interferentes que dificultam a determinação. Descreve-se a continuação os fatores mais relevantes na determinação desses parâmetros.

4.6.1 Determinação de metais traços

Numerosos elementos químicos aparecem em baixas concentrações em várias matrizes, especialmente aquelas oriundas de compartimentos ambientais. Quando esta situação é encontrada, o termo elemento traço é usado.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (por sigla em inglês: IUPAC), na segunda edição do Compêndio de Terminologia Química (2014), define elemento traço como: “Qualquer elemento tendo uma concentração média inferior aproximadamente a 100 partes por milhão de átomos, ou seja, menos de $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ”. No entanto, esta definição é limitada levando em conta as potencialidades das técnicas analíticas modernas, onde atualmente o termo ultra traço também é usado para se adaptar às novas capacidades de análise (BULSKA, 2017).

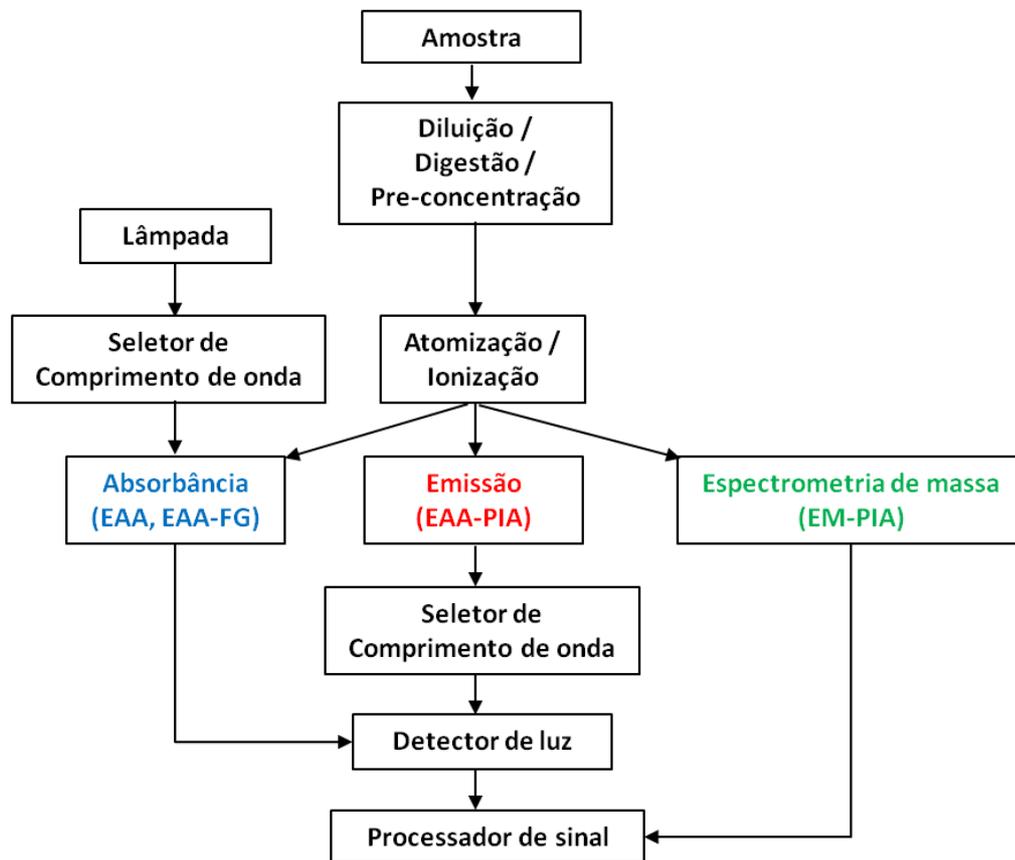
A medição de elementos químicos em matrizes ambientais é de grande importância, uma vez que sua presença, mesmo em níveis baixos ou extremamente baixos, pode ter um impacto significativo na saúde humana e no meio ambiente (AL-FARTUSIE, 2017; EPA, 2001; WHO, 2011). Este interesse é impulsionado pela revisão constante das leis nacionais e internacionais, que reduzem a concentração permissível aos níveis ultra traço, com base nos resultados de estudos toxicológicos. Como consequência, as técnicas analíticas são desenvolvidas e validadas com a capacidade de fazer medições precisas dos elementos de interesse para avaliar o cumprimento dos limites legislativos que, em alguns casos, equivalem a frações de massa do elemento, ou seja, da ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (WHO, 2011).

Ao considerar a determinação de elementos traço em água, as técnicas mais utilizadas são as espectroscópicas: Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e sua variante com forno de grafite (EAA-FG), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (EAA-PIA) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplada (EM-PIA) (Helaluddin, 2016). Como pode ser visto no diagrama da Figura 4, estas técnicas podem

requerer tratamento da amostra para obter uma solução a partir da qual a atomização ou ionização ocorra a temperaturas elevadas, antes de determinar os elementos de interesse, medindo sua interação com a radiação eletromagnética (técnicas de absorção e emissão) ou medindo sua composição mássica (espectrometria de massa).

Essas técnicas de medição fornecem apenas informações sobre o conteúdo total do elemento, a menos que seja acoplada a uma técnica de separação, como cromatografia (SUN, 2015). Desta forma, pode ser possível obter informações sobre as espécies químicas do elemento, que é relevante considerando que a toxicidade varia com o estado de oxidação e/ou o tipo de forma química (orgânica ou inorgânica) (NYSTRAND, 2016).

Figura 4 - Diagrama geral das técnicas espectrométricas.

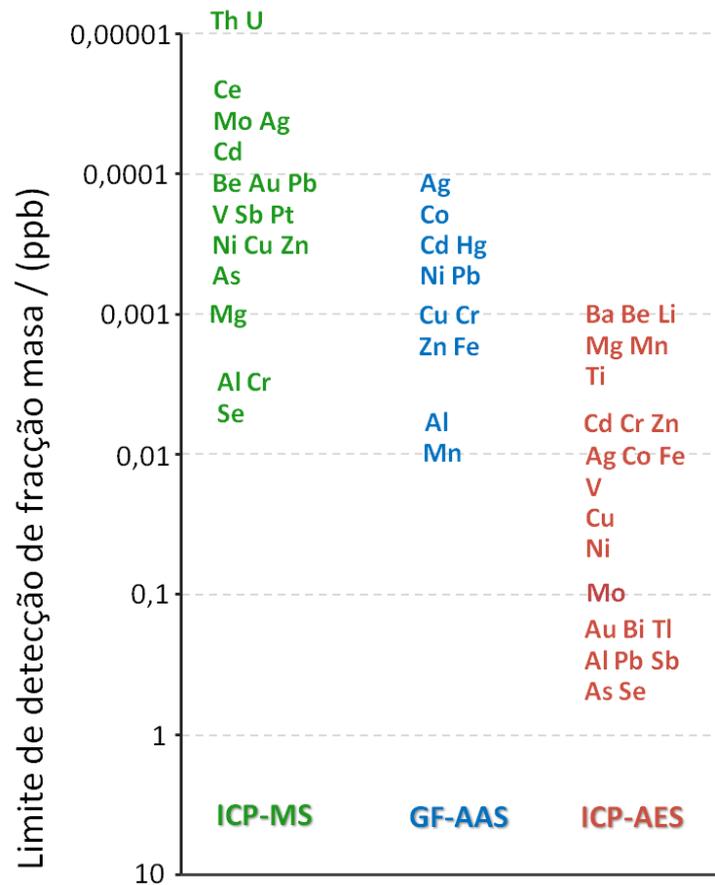


Fonte: adaptado de BOLANN (2007).

Apesar desse inconveniente, as técnicas de análises mencionadas permitem alcançar os menores limites de detecção em análises químicas de rotina. Um fator muito interessante é seu potencial para determinar um grande número de elementos presentes em uma ampla faixa de concentração para diferentes matrizes (WILLIE, 2003; BAFFIA, 2002). Para fins de

comparação, a Figura 5 contém o limite de detecção para três das técnicas mais sensíveis, EM-PIA, EAA-FG e EEA-PIA. Conforme se pode apreciar, a técnica EM-PIA apresenta os menores limites de detecção, especialmente para medida de Th e U. Também é importante salientar que, esse grupo de técnicas permite realizar medidas de muitos elementos para uma ampla faixa de concentração.

Figura 5 - Comparação da sensibilidade das técnicas EM-PIA, EAA-FG e EEA-PIA.



Fonte: adaptado de BROWN (2005).

A medição direta das amostras de água para a determinação de elementos é a metodologia mais indicada, pois exige manipulação mínima da amostra. Este requisito é essencial para reduzir os riscos de contaminação e aumentar a produtividade das análises. Quando se trata da análise de água com baixo teor salino, a medição direta pode ser aplicada com relativa facilidade, porém, não é necessário que a concentração dos elementos de interesse seja da ordem ou superior ao limite de detecção da técnica, sendo EM-PIA a técnica mais relevante (BROWN, 2005).

Quando a concentração de sais é muito alta, como água do mar e salmoura, a introdução de amostras não diluídas no EM-PIA causa muitos problemas operacionais e introduz substâncias interferentes (BROWN, 2005). A introdução de amostras de água do mar, apenas diluindo a matriz em análise, é uma possibilidade. No entanto, como demonstrado por Roslund e Lund (2003), nessas condições e usando um sistema analítico baseado em um analisador de massa quadrupolo, apenas um grupo limitado de elementos pode ser analisado.

Para resolver as limitações deste tipo de sistema, soluções tecnológicas como a célula de reação ou colisão foram implementadas. Louie (2007) comparou um EM-PIA de célula de reação dinâmica (CRD) e um instrumento EM-PIA de quadrupolo tradicional para a determinação de elementos traço na água do mar. Os resultados mostraram que o sistema DRC-EM-PIA, usando amônia como gás de reação, conseguiu determinar diretamente um grupo maior de elementos, reduzindo significativamente a interferência molecular.

Outro avanço tecnológico é o desenvolvimento de espectrômetros de alta resolução com analisador de setor magnético EM-PIA (SM-EM-PIA). Tais instrumentos têm potencial para determinação de elementos em matrizes com alto teor de sais, sendo possível eliminar interferências espectrais resultantes da presença de elementos majoritários (cloro, sódio, cálcio, etc.) na matriz da amostra. Field (1999) usou um SM-EM-PIA para determinar V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb em amostras diluídas de água do mar, usando volumes reduzidos de amostras.

No caso específico do urânio, a determinação do teor total do elemento é de interesse quando se considera sua toxicidade química. Para realizar este tipo de determinação em água, no nível requerido pelo padrão, as técnicas espectroscópicas mencionadas acima, nomeadamente EM-PAI, são muito utilizadas (WOOD, 2016). Por exemplo, o método 200.8 da EPA (1994) possibilita a determinação de urânio e mais outros 20 elementos simultaneamente, atingindo limite de detecção (LD) de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Quiao (2018) desenvolveu uma metodologia rápida ($12 \text{ amostras h}^{-1}$) e sensível (LD de $0,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) para a medição direta de U em água do mar.

4.6.2 Medida da radioatividade

O risco para a saúde associado à presença na água de consumo de radionuclídeos de ocorrência natural é avaliado através de um sistema baseado na análise da radioatividade alfa e beta total. Este sistema especifica que a detecção de níveis de radioatividade acima de um determinado limiar leva à realização outras pesquisas para determinar quais radionuclídeos são

responsáveis pela radioatividade e os possíveis riscos existentes, levando em consideração as circunstâncias locais. Os métodos utilizados para as medições da radioatividade total, bem como os radionuclídeos específicos, são discutidos a seguir.

4.6.2.1 Determinação da atividade alfa e beta total

Uma maneira simples para estimar a atividade dos radionuclídeos em amostras de água é a utilização de técnicas de triagem que medem a radioatividade alfa e beta total. A portaria recomenda procedimentos tais como os contidos no manual Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW), assim como, aqueles publicados pela EPA, ISO e os recomendados pela WHO.

Geralmente, são duas as metodologias mais aceitas para a determinação do conteúdo da atividade alfa e beta totais. Utilizam a evaporação (EPA 900.0, ISO 9696, ISO 9697) ou coprecipitação (EPA MÉTODO 00-02, SMWW 7110C), para obter um resíduo que é medido em contador proporcional de fluxo contínuo ou detector de cintilação sólido. Existem variantes combinando a evaporação com medição por cintilação líquida (ASTM D1943-05; FONS, 2013).

Procedimentos de evaporação e precipitação produzem um resíduo sólido fino depositado sobre uma plaqueta de aço. O método de evaporação tem sido muito utilizado, caracterizado por ser simples, barato e relativamente rápido, aspectos importantes quando se analisa grande número de amostras. No entanto, esta metodologia tem vários pontos a serem considerados para obter resultados confiáveis (JOBÁGY, 2014, MONTAÑA, 2012).

A eficiência do contador proporcional é afetada significativamente por causa do fenômeno de auto absorção da radiação no resíduo produzido pela evaporação da amostra, sendo mais relevante para a radiação alfa, isto devido ao seu poder de ionização, proporcionando menor alcance do que a radiação beta com energia similar. Assim, a eficiência de contagem é afetada pela espessura mássica da fonte, a composição química dos resíduos e a energia das partículas (JOBÁGY, 2014).

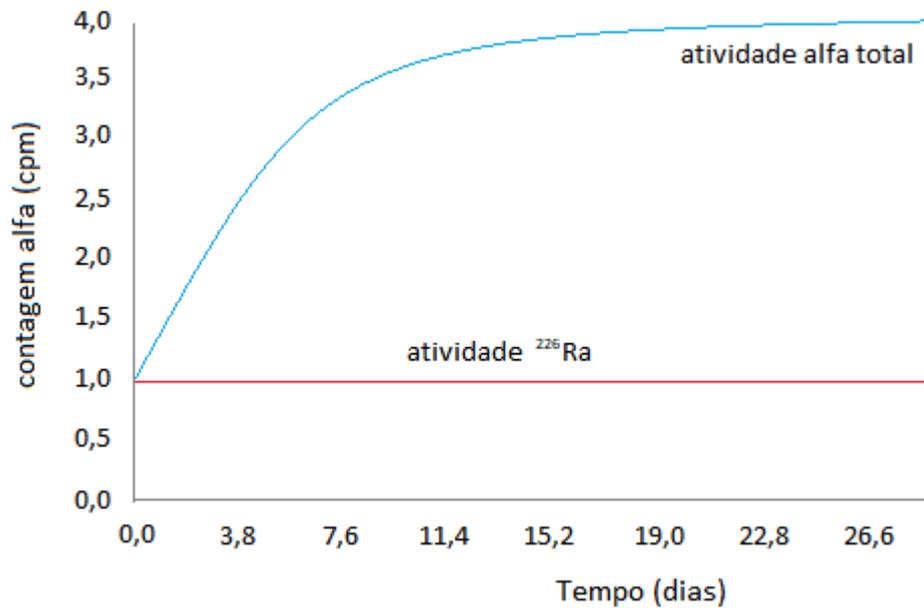
O cálculo do fator de auto absorção é, portanto, um passo crucial nos métodos de determinação da alfa/beta total. A avaliação deste parâmetro é executada a partir de soluções com composição semelhante às amostras e que apresentam atividades conhecidas, conseguindo-se que o efeito da autoabsorção nas fontes de calibração e amostras seja próximo, proporcionando dessa forma a correção (JOBÁGY, 2014).

Para simular a matriz da amostra, diferentes sais têm sido usados. Alguns autores recomendam NaNO_3 , o qual, quando submetido a tratamento térmico, permite obter um resíduo homogêneo, não higroscópico e que se fixa bem à plaqueta (RUANO, 2013; PUJOLS, 2004). Cfarku (2014), utilizaram NaCl para preparar a curva de auto absorção. Os autores comprovaram que, no intervalo de tempo utilizado para a análise, não houve mudança na massa do resíduo. O método EPA 900.0 recomenda usar água potável para preparar a curva de autoabsorção, embora seja questionado que a sua composição pode diferir substancialmente das amostras.

A dependência da eficiência com a energia da radiação influencia a escolha do padrão a ser usado na avaliação do efeito da autoabsorção (SEMKOW, 2004; MONTAÑA, 2012). Dependendo da diferença entre a energia das partículas emitidas pelo padrão e os diferentes radionuclídeos presentes na amostra, fatores de autoabsorção calculados podem levar a sub ou sobrestimativa do índice de atividade (TIMON, 2013). Métodos padrões, conforme propostos pela EPA e SWMM recomendam usar ^{241}Am , U natural ou ^{230}Th , uma vez que a energia da partícula alfa é semelhante a emitida por radionuclídeos que são habitualmente detectados nestas amostras.

Além do efeito da autoabsorção, outros fatores influenciam os resultados da medida do índice de atividade total, como pode citar o tempo decorrido entre a preparação das amostras e a sua medida. A presença de ^{226}Ra em águas naturais é comum, por vezes, a nível de vários $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$. A progênie deste radionuclídeo é constantemente produzida após a preparação da amostra e, portanto, contribui para que os resultados das medidas de atividade total oscilem em função do tempo (JOBÁGY, 2014; EATON, 2015), conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Taxa de contagem e tempo entre a preparação e medição da amostra.



Fonte: adaptado de AWWA (2015).

As limitações supracitadas restringem o uso de medições de alfa e beta totais à triagem das amostras. Aquelas medidas com valores anômalos requerem medições específicas para determinar os isótopos responsáveis.

4.6.2.2 Determinação de radionuclídeos específicos

Os radionuclídeos são geralmente determinados através da medida da velocidade de decaimento, grandeza conhecida como atividade (A). Essa grandeza é relacionada ao número de átomos (N) segundo a Equação 1, em que $T_{1/2}$ representa o tempo de meia-vida física, um parâmetro característico do radionuclídeo.

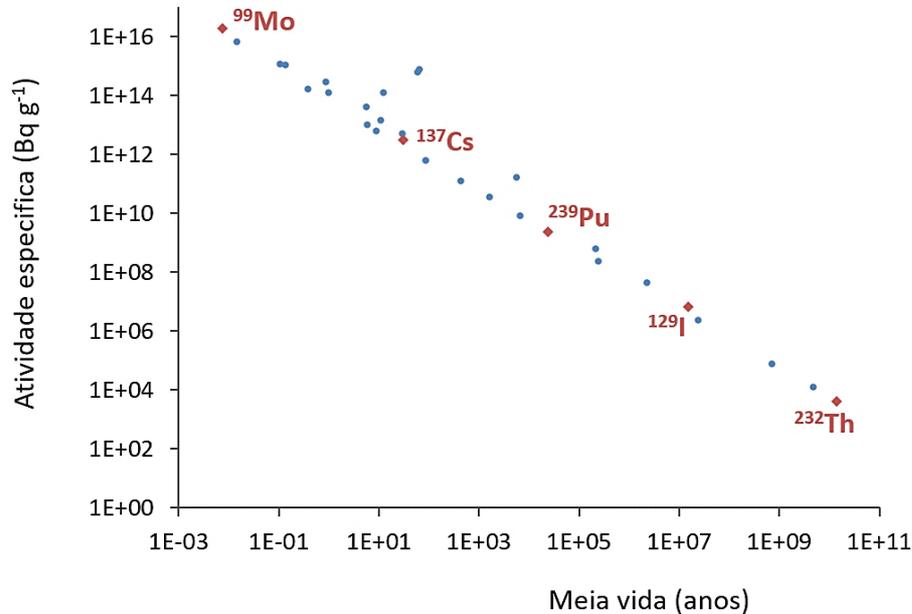
$$A = \frac{N \cdot 0,693}{T_{1/2}} \quad (1)$$

As técnicas espectrométricas baseadas em EM-PIA, anteriormente discutidas, também podem ser usadas para a determinação dos radionuclídeos. Em contraste com as técnicas radiométricas, a quantidade N é medida diretamente (WOOD, 2016).

A sensibilidade dos métodos radiométricos é proporcional à atividade específica do radionuclídeo. Na Figura 7 encontra-se a relação entre a atividade específica e a meia-vida

física de alguns radionuclídeos. É evidente como a atividade específica aumenta acentuadamente à medida que o $T_{1/2}$ diminui.

Figura 7 - Comportamento da atividade específica com a $T_{1/2}$ para alguns radionuclídeos.



Fonte: O autor (2020).

Isto significa que os métodos radiométricos serão muito sensíveis para os isótopos de vida curta. Como indicado por Hou e Roos (2008), para a determinação de radionuclídeos com $T_{1/2} < 10$ anos os métodos radiométricos são usados exclusivamente.

Quando o $T_{1/2}$ é muito alto, a atividade específica é reduzida a níveis tais que sua determinação por métodos radiométricos impõe condições como o uso de grandes volumes de amostra e o tempo de contagem alto (VAJDA, 2012). Nestes casos, os métodos baseados em espectrometria de massa são mais adequados, apresentando também outras vantagens, como a rapidez da análise, o baixo consumo de amostras e a capacidade de medir simultaneamente vários radionuclídeos diferentes, o que levou ao seu uso cada vez mais generalizado (BU, 2018).

Como exemplo, a Tabela 4 contém o desempenho de duas técnicas diferentes para a determinação de radionuclídeos em água, segundo estudo realizado por Guerin (2011).

Tabela 4 - Comparação entre a espectrometria α e EM-PIA na medição de radionuclídeos.

Isótopos	Espectrometria alfa		EM-PIC	
	Atividade (mBq)	Massa (ng)	Atividade (mBq)	Massa (ng)
^{232}Th ($1,40 \times 10^{10}$ a)	0,6	100	0,002	0,5
^{238}U ($4,46 \times 10^9$ a)	0,7	60	0,004	0,3
^{237}Np ($2,14 \times 10^6$ a)	0,7	0,03	0,02	0,0006
^{242}Pu ($3,76 \times 10^5$ a)	0,6	0,004	0,2	0,001
^{241}Am (432,2 a)	0,5	4×10^{-6}	200	0,002

Fonte: GUERIN (2011).

É evidente o melhor desempenho da espectrometria alfa para a determinação de ^{241}Am , o radionuclídeo com menor $T_{1/2}$. No caso de ^{242}Pu , ambas as técnicas atingem desempenhos semelhantes, um pouco melhores no caso do EM-PIA. Para os outros três elementos, caracterizados por apresentarem $T_{1/2}$ muito altas, a técnica espectrométrica ultrapassa o desempenho da espectrometria alfa, alcançando não apenas um melhor limite de detecção, mas também logrando a medida em tempo bem mais curto, como indicado pelos autores.

Diferentes variantes da técnica EM (EMIT: Espectrometria de Massas com Ionização Térmica, EMA: Espectrometria de Massas Acelerada e SM-EM-PIA) são utilizadas na mensuração das relações isotópicas de urânio. Esse conjunto de técnicas ganhou espaço considerável decorrente do desenvolvimento tecnológico que continuamente melhorou o desempenho desses sistemas. Um exemplo claro é o relatório do exercício de avaliação de desempenho de laboratórios dedicados a medidas nucleares (RICHTER, 2006). No contexto, 66 laboratórios de 24 países participaram e 56 deles usaram técnicas baseadas em espectrometria de massa e outros 10 laboratórios relataram o uso da espectrometria alfa. Apesar de tudo, o uso dessas técnicas não é generalizado pelo custo ainda elevado de alguns sistemas.

Para a determinação dos isótopos de rádio, especialmente o ^{226}Ra , existem várias técnicas de medição, como a espectrometria alfa e EM-PIA.

Na determinação dos emissores alfa do rádio mediante espectrometria alfa, são necessários tratamentos para separar os analitos de interesse de outros constituintes da amostra. As variantes incluem o uso de resinas de troca iônica (KEHAGIA, 2007), coprecipitação com BaSO_4 (MEDLEY, 2005) e adsorção em MnO_2 (MAXWELL, 2006). A preparação final da fonte é geralmente feita por eletrodeposição em disco de aço (VADJA, 2006).

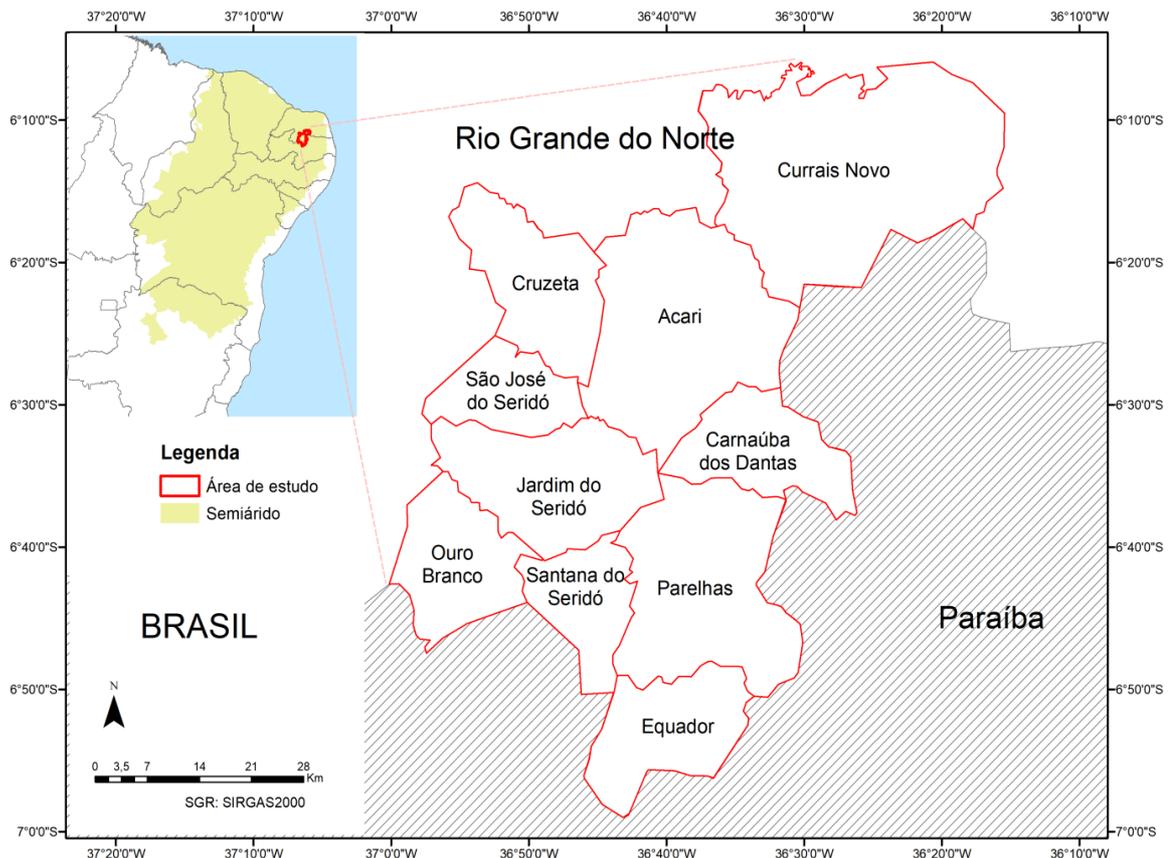
Usando SM-EM-PIA, ZOIRY (2005) consegue determinar, simultaneamente, isótopos naturais de urânio e ^{226}Ra . Após concentração do Ra por absorção sobre MnO_2 , femtogramas

do radionuclídeo foram medidas em água mineral. Similar sensibilidade na análise atinge COHEN (1999) na determinação de ^{226}Ra em amostras de água de mar, água mineral e rochas, utilizando para as medidas um sistema EMIT. Por sua vez, LARIVIÈRE, (2003) utiliza EM-PIC com a tecnologia de célula de reação para determinação do radionuclídeo em matrizes ambientais complexas. Interferências causadas pela matriz da amostra são eliminadas por meio de procedimentos de combinados de separação e concentração, incluindo resinas Sr-Spec e UTEVA. A metodologia permite medir até 0,7 femtogramas quando utilizados 4 mg de amostra sólida e 25 mL de amostra líquida.

5 MATERIAL E MÉTODOS

A área da pesquisa abrangeu 10 municípios da antiga região do Seridó Oriental no estado de Rio Grande do Norte. Segundo a mais recente classificação das áreas geográficas do IBGE (2017). Os municípios de Cruzeta, Equador, Jardim do Seridó, Ouro Branco, Parelhas, Santana do Seridó e São José do Seridó, estão compreendidos na Região Geográfica Imediata de Caicó e integrantes da Região Metropolitana de Caicó. Os outros municípios, Acari, Carnaúba dos Dantas e Currais Novos, estão compreendidos na Região Geográfica Imediata de Currais Novos, integrantes também da Região Metropolitana de Caicó. A localização da área de estudo é representada na Figura 8.

Figura 8 - Localização dos municípios selecionados para o estudo.



Fonte: O autor (2020).

Os municípios abrangem uma área de 33.777,21 km², representando 7,2% da área total do Estado. A população dos municípios monitorados é de 125.096 habitantes, que corresponde a 3,6% da população estadual. As principais atividades econômicas são a agropecuária, extrativismo, mineração, indústria de transformação e comércio.

5.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O clima da região, baseado na classificação de Köppen (ALVARES, 2013) é quente e semiárido, dominando na maior parte do estado. Caracteriza-se por apresentar um período de precipitação reduzida e irregular, que geralmente ocorre entre os meses de fevereiro e maio, com precipitação média anual de 550 (487-660) mm (NEVES, 2010). A temperatura média é de 27°C, variando entre 18 - 33°C, sendo a umidade relativa do ar baixa, em torno de 64% (BEZERRA, 2007).

5.1.1 Solos

Os tipos de solos mais frequentes na região estudada são os: Luvisolos Crômicos, Neossolos Litólicos, Planossolos Nátricos e o Latossolo Vermelho-Amarelo (BEZERRA, 2007). Os dois primeiros são os mais representativos, ocorrendo na maioria dos municípios estudados. O primeiro é um solo de cor vermelho ou amarelo forte, raso e com saturação de bases muito alta, sendo praticamente neutro. A presença de fases pedregosas, suscetível à erosão e com bom nível de drenagem, se traduz em perda rápida por evaporação da água absorvida. Ocorre em regiões de grande estresse hídrico, situação característica do semiárido nordestino. Os solos do tipo Neossolo Litólico são assentados sobre rochas ou materiais da rocha do embasamento cristalino, com pouco desenvolvimento, sendo rasos ou muito rasos (SANTOS, 2018).

A formação vegetal da região compreende a Caatinga Hiperxerófila - vegetação de caráter mais seco, com abundância de cactáceas e plantas de porte mais baixo e espalhado e Caatinga Subdesértica do Seridó - vegetação mais seca do Estado, com arbustos e árvores baixas, ralas e de xerofitismo mais acentuada (BEZERRA, 2007).

5.1.2 Hidrografia

Os municípios da região se encontram totalmente inseridos nos domínios da bacia hidrográfica Piranhas - Açu, que ocupa uma superfície de 17.498,5 km², correspondendo a cerca de 32,8% do Estado do RN, abrangendo 33 municípios e perfazendo toda a mesorregião central e parte da agreste e oeste.

Formando parte da bacia Piranhas - Açu, está a sub-bacia do Rio Seridó, que abrange toda a área estudada, e entre os seus principais afluentes se destacam: Rio Acauã, Carnaúba,

São José, Barra Nova, Rio das Cobras e Sabugi. As condições climáticas extremas influem para o regime intermitente dos rios.

Tendo em conta a baixa potencialidade da bacia hidrográfica, os rios são represados para armazenamento de água, visando o abastecimento na seca. São destacados na bacia os açudes Dourado (Currais Novos), Gargalheiras (Acari), Cruzeta (Cruzeta), Passagem de Piranhas (São José do Seridó), Zangarellhas (Jardim do Seridó) e Boqueirão (Parelhas) (ANA, 2017).

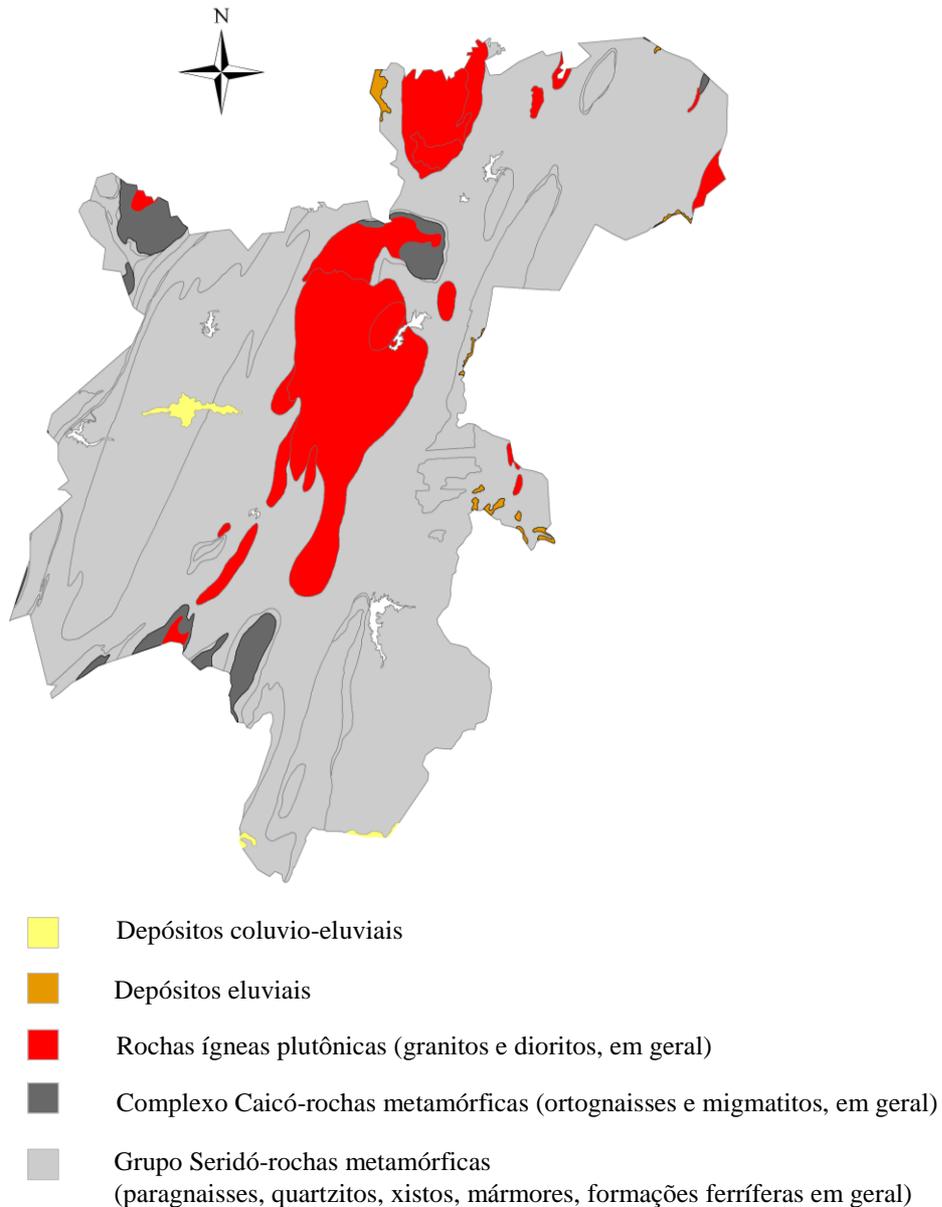
No caso das águas subterrâneas, os municípios estão totalmente inseridos no Domínio Hidrogeológico Fissural. O aquífero cristalino tem porosidade secundária, representada por fraturas/fendas nas rochas, sendo sua distribuição muito variável, resultando num aquífero com caráter heterogêneo (COSTA, 2006). Sua recarga é comprometida, decorrente da infiltração da água através das fendas. O fato da baixa recarga influencia na reduzida vazão dos poços (ANA, 2012).

5.1.3 Aspectos geológicos

Os municípios se encontram inseridos, geologicamente, na Província Borborema. Na área predomina o embasamento cristalino composto por rochas de idades pré-cambrianas a cambrianas. Conforme se pode apreciar na Figura 9, as rochas desse grupo são principalmente representadas pelo Complexo Caicó e pelo Grupo Seridó (Formações Jucurutu, Equador e Seridó), seguidas de diversas suítes intrusivas ácidas a intermediárias, granitoides indiscriminados e diques de pegmatitos (COSTA, 2006).

O Complexo Caicó é formado de uma unidade inferior de origem vulcano sedimentar e outra unidade mais jovem. Na primeira destaca-se a presença de paragnaisses, anfíbolitos, quartzitos ferríferos, formações ferríferas, gnaisses bandados e migmatitos. A segunda é composta por ortognaisses tonalíticos-granodioríticos-graníticos, leuco-ortognaisses graníticos com lentes de rochas anfíbolíticas e migmatitos (COSTA, 2006).

Figura 9 - Mapa geológico simplificado da região Seridó Oriental.



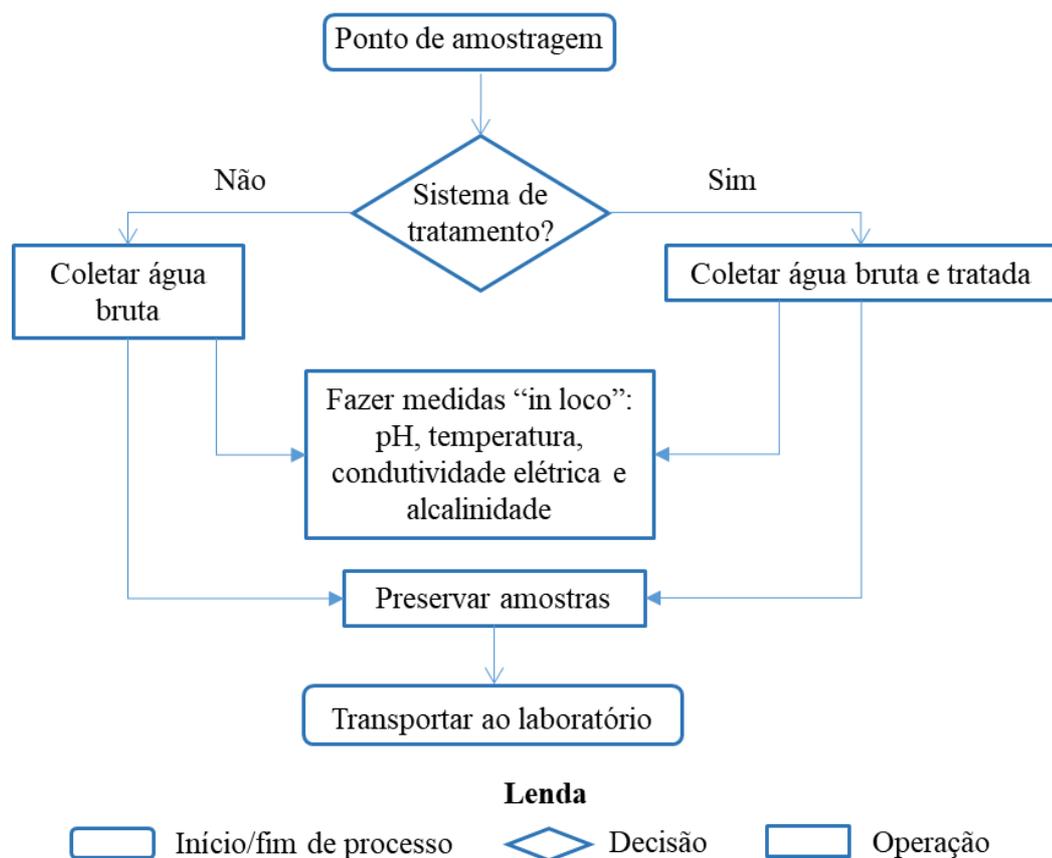
Fonte: O autor (2020).

A Formação Jucurutu é constituída principalmente por paragnaisses, sendo que, na Formação Equador predominam quartzitos, contendo intercalações de metaconglomerados e micaxistos. A litologia dominante na Formação Seridó é representada de micaxistos feldspáticos ou aluminosos de médio a alto grau metamórfico, com locais restritos de baixo grau metamórfico. A ocorrência de pegmatitos radioativos, principalmente no município de Parelhas, já foi documentada (MOURA, 2009; PETTA, 2009).

5.2 INFORMAÇÕES SOBRE LOCAIS DE COLETA E CONDIÇÕES CLIMÁTICAS DURANTE A AMOSTRAGEM

Para a realização da amostragem foi considerado o plano esquematizado na Figura 10. Informação detalhada da execução da amostragem é apresentada mais a frente no texto.

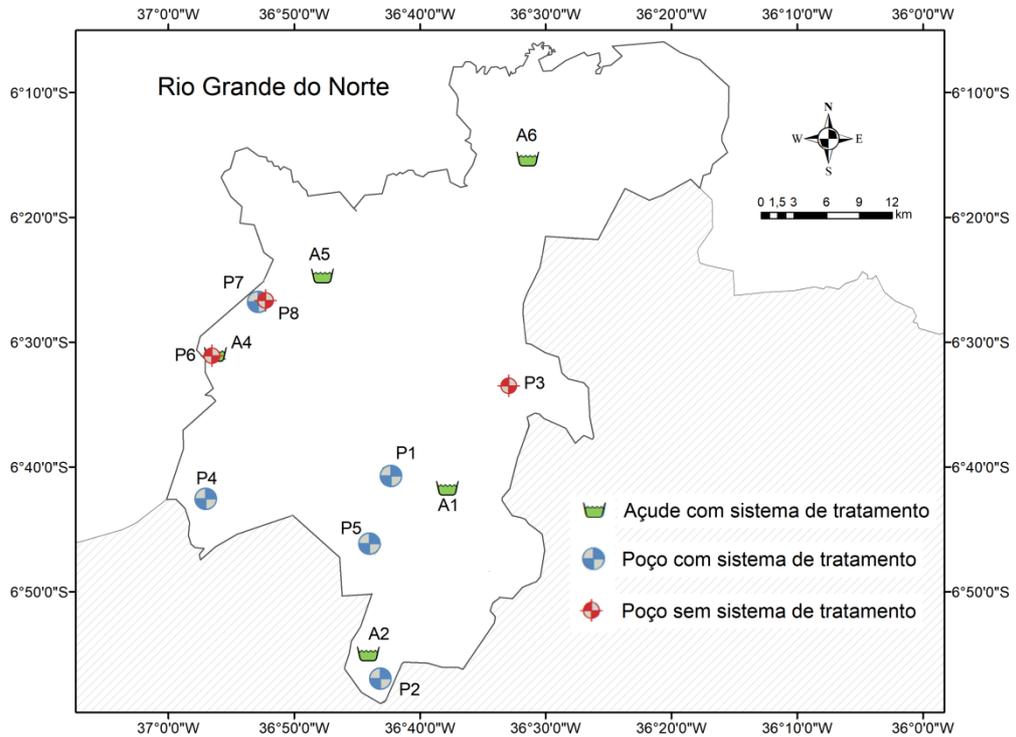
Figura 10 - Fluxograma indicando etapas do plano de amostragem.



Fonte: O autor (2020).

As amostras foram coletadas em 14 (quatorze) locais diferentes na região. As coordenadas dos pontos de amostragem, bem como, as informações relacionadas às amostras coletadas, são apresentadas na Tabela 5, enquanto a Figura 11 possibilita observar a localização espacial dos pontos de amostragem, indicando o tipo de tratamento.

Figura 11 - Localização dos pontos de amostragem e sistemas de tratamento.



Fonte: O autor (2020).

Em cada ponto foram coletadas amostras de água bruta e, onde existira sistema de tratamento, também foram coletadas amostras de água tratada. As amostras retiradas de açude foram codificadas com a letra A (A1 até A6), sendo utilizada a letra P para as amostras de água de poço (P1 até P8). No caso da amostra de água tratada correspondente, o código da amostra incorpora a letra T, por exemplo: A1 (água bruta) e A1-T (água tratada). O código de identificação auxilia na interpretação de gráficos e tabelas durante a discussão dos resultados.

Os dados da Tabela 5 indicam que o tratamento dominante é a cloração da água, com o objetivo fundamental de garantir a qualidade microbiológica (WHO, 2011). Pode-se apreciar que, no caso dos açudes, em todos os pontos de amostragem considerados a água recebe tratamento por cloração. Dos 8 (oito) poços incluídos no estudo, apenas em 3 (três) a água recebe tratamento por cloração. A dessalinização (troca iônica), como sistema de tratamento isolado ou combinado com a cloração, é aplicada apenas às fontes de abastecimento de água subterrânea. Finalmente, é importante observar que, em 3 (três) dos pontos amostrados (ver Figura 11), a água não recebe tratamento.

Tabela 5 - Informação relativa à amostragem.

Código	Município	Coordenadas	Origem da água e uso	Tratamento
A1 A1-T	Parelhas	S 06°41'43,4" W 036°37'48,1"	Açude Boqueirão de Parelhas abastece a sede municipal	Filtração e cloração
P1 P1-T	Parelhas	S 06°40'45,1" W 036°42'16,5"	Poço privado, transporte mediante carro pipa	Dessalinização
P2 P2-T	Equador	S 06°57'00,2" W036°43'07,3"	Poço comunitário	Dessalinização
A2 A2-T	Equador	S 06°54'59,5" W036°44'05,4"	Açude Mamão, abastece sede municipal	Filtração e cloração
P3	Carnaúba dos Dantas	S 06°33'30,9" W036°32'54,8"	Poço privado, transporte mediante carro pipa	Sem tratamento
P4 P4-T	Ouro Branco	S 06°42'34,3" W036°57'00,8"	Poço, CAERN*	Cloração
P5 P5-T	Santana do Seridó	S 06°46'11,0" W036°44'00,2"	Poço comunitário	Dessalinização e cloração
A3 A3-T	Acari	S 06°25'56,7" W036°38'24,4" S 06°25'35,6" W036°36'12,0"	Açude Marechal Dutra (Gargalheiras). Abastece Acari, Carnaúba dos Dantas e Currais Novos	Filtração e cloração
P6	Jardim do Seridó	S 06°31'05,9" W036°56'29,9"	Poço privado, abastecimento familiar	Sem tratamento
A4 A4-T	Jardim do Seridó	S 06°30'58,3" W036°56'14,3"	Açude Passagem das Traíras, abastece sede municipal	Filtração e cloração
P7 P7-T	São José do Seridó	S 06°26'47,6" W036°52'50,6"	Poço, CAERN*	Cloração
P8	São José do Seridó	S 06°26'39,7" W036°52'14,5"	Poço privado, abastecimento familiar	Sem tratamento
A5	Cruzeta	S 06°24'41,1" W036°47'44,1"	Açude Cruzeta, Abastece sede municipal	Cloração (não foi possível coletar água tratada)
A6 A6-T	Currais Novos	S 06°15'18,8" W036°31'24,0"	Açude Dourado abastece sede municipal	Floculação, filtração e cloração

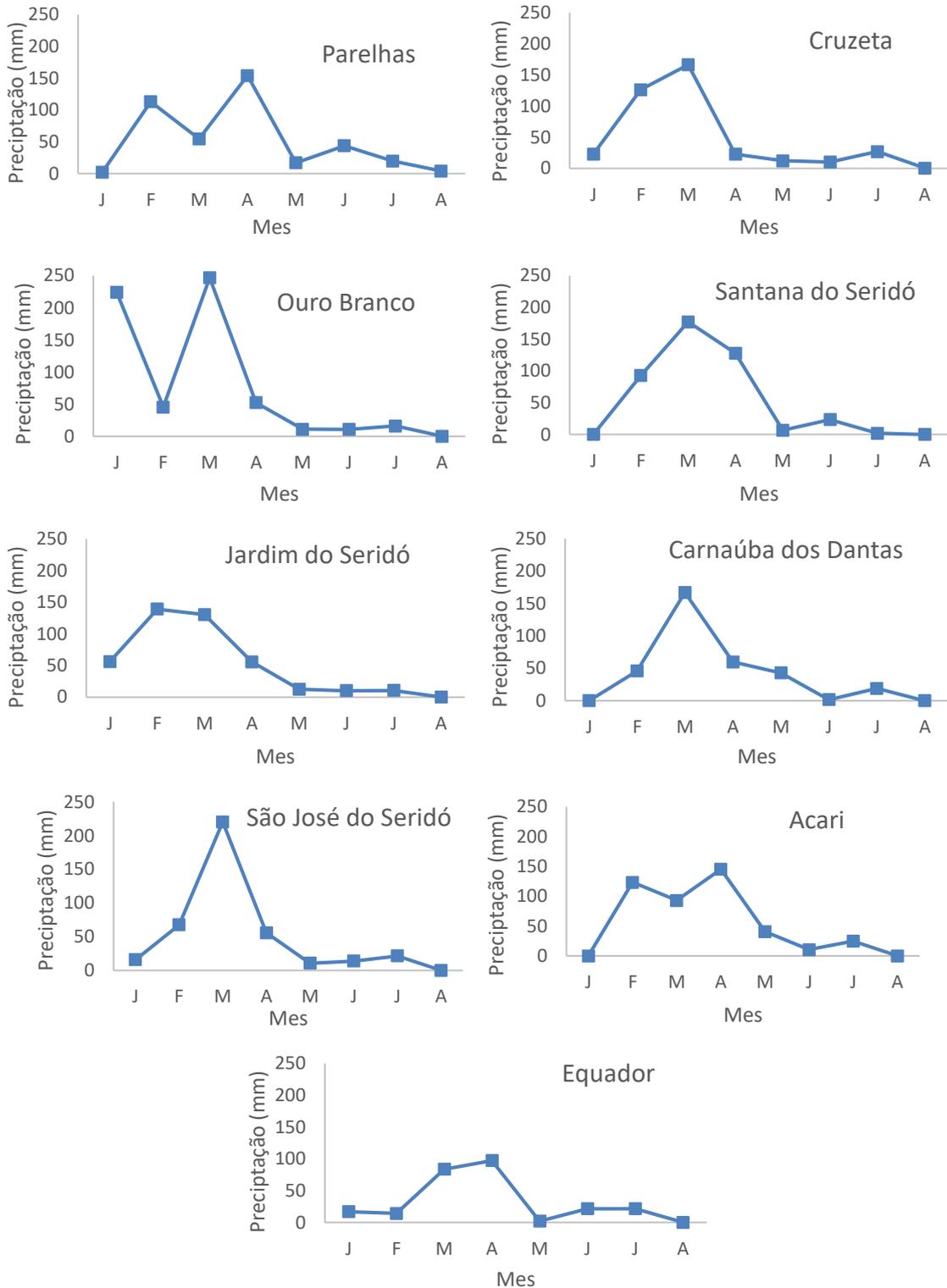
CAERN: Companhia de Águas e Esgoto de Rio Grande do Norte.

Fonte: O autor (2020).

A amostragem ocorreu durante os meses de abril e julho de 2017. A coleta de informações sobre o comportamento das chuvas na região foi feita a partir dos registros da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte (ENPARM). Os dados de precipitação para os diferentes municípios no período de janeiro a agosto, em que os meses de

amostragem estão incluídos, são apresentados na Figura 12. As chuvas acumuladas para o município de Currais Novos, em 2017, não estavam disponíveis.

Figura 12 - Precipitação mensal acumulada, para o período de janeiro a agosto de 2017.

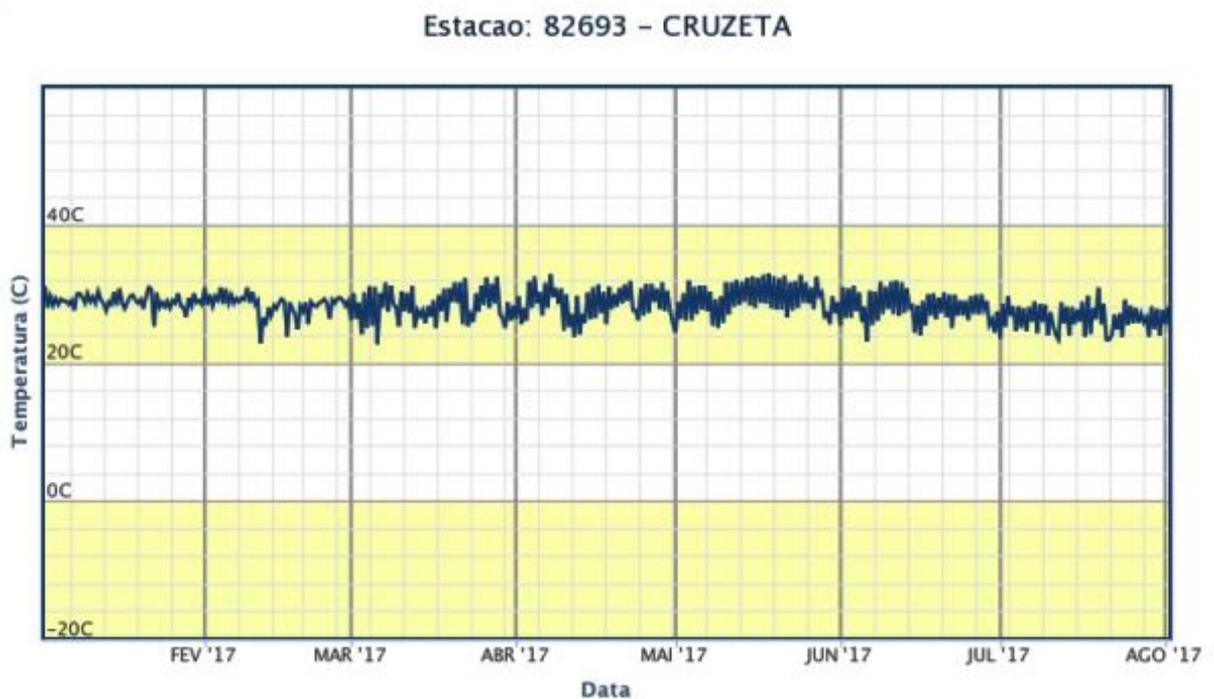


Fonte: EMPARN (2017), modificado pelo autor.

O exame dos valores de precipitação reportados permite perceber que, durante o mês de abril, a precipitação acumulada apresentou os valores mais elevados, com um padrão normal a seco (EMPARN, 2017). Já para o mês de julho a chuva se comportou de forma normal (período chuvoso), com exceção do município de São José do Seridó, cujo nível de precipitação permite que o mês seja classificado como seco. No entanto, é importante indicar que, os níveis de precipitação na região são muito baixos, considerando que o maior acumulado registrado para os meses de amostragem ocorreu em Parelhas durante o mês de abril (154 mm) e foi de apenas 24 mm para o mês de julho no município de Acari.

Por outro lado, os valores de temperatura registrados na estação do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) em Cruzetas, representativa da região (Figura 13), mostram que durante o período em questão, a temperatura oscilou em valores próximos a 30°C. Este fator, combinado com os níveis de precipitação, estabelece uma perspectiva desfavorável para as fontes de água na região.

Figura 13 - Registros da temperatura no período de janeiro a agosto de 2017.



Fonte: INMET (2017).

5.3 COLETA, ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS E MEDIDAS “IN LOCO”

As amostras foram recolhidas em recipientes de polietileno com diferentes capacidades, gerando volume de amostra suficiente para a execução dos testes no laboratório.

A lavagem dos recipientes e dos materiais de laboratório utilizados foi feita conforme procedimento estabelecido pelo Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. O procedimento incluiu lavagem dos recipientes com detergente neutro e enxague com água potável e água destilada. A posteriori, o material foi enxaguado com solução aquosa de ácido nítrico $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e finalmente com água destilada e deionizada.

No momento da coleta, a água foi deixada passar por vários minutos, para remover toda a água estagnada nos canos. Então, alíquotas foram separadas para realizar medições “in loco” de parâmetros físicos (temperatura, pH, condutividade elétrica) e medidas de alcalinidade. Após as medições, as alíquotas foram descartadas.

As medidas de pH foram feitas usando um medidor portátil, da marca QUIMIS, modelo Q.400HM, previamente calibrado com três soluções tampão de referência, buffer pH 4,01; 6,86 e 9,18. O equipamento inclui sensor de temperatura encapsulado em aço inox para fazer compensação automática de temperatura. A temperatura da água foi registrada durante a realização das medidas.

A condutividade elétrica das amostras de água foi realizada nos locais de amostragem com o auxílio de condutivímetro de bancada marca BLE, que opera no intervalo de 10 a $1.990 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, com compensação automática de temperatura. Antes de qualquer leitura, o condutivímetro foi calibrado com solução de referência com condutividade de $1.214 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (a 25°C).

A determinação da alcalinidade foi feita segundo procedimento do Standard Methods (SMWW. Method 2320 B). Uma porção da amostra foi titulada com solução de HCl, utilizando indicadores ácido-base para determinar o ponto de equivalência da reação.

A coleta das amostras aconteceu em paralelo às análises “in loco”. Em recipiente de polietileno com capacidade volumétrica de 10L foram coletadas as amostras para a determinação da atividade alfa/beta total e radioisótopos. Para a determinação dos metais, foram coletadas 1L de água. Todas essas amostras foram acidificadas no local da coleta, até $\text{pH} < 2$, pela adição de ácido nítrico concentrado, a razão de 3 mL de ácido por litro de amostra. As amostras não foram filtradas antes da adição do ácido, considerando o interesse de medir o conteúdo total dos elementos. Para a determinação de sulfatos, nitratos e cloretos, foram

coletadas 500 mL de água num recipiente de polietileno. Estas amostras foram armazenadas a frio, sem a adição de agente conservante. Após a coleta, os recipientes com as amostras foram trasladados até o LARCA e colocados na geladeira até análise.

5.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

A seguir são apresentadas as metodologias de análise utilizadas na pesquisa. Para a avaliação da qualidade da água foram utilizadas metodologias para a determinação do nível de radioatividade, metais pesados e a caracterização química considerando ânions e cátions majoritários.

5.4.1 Determinação das concentrações da atividade alfa e beta total

A determinação das concentrações de atividades alfa e beta total foram realizadas no Laboratório de Radioquímica e Análise Nuclear (LABRAN) do Departamento de Energia Nuclear (DEN), segundo metodologia de evaporação (Standard Methods, 1999), utilizando contador proporcional de fluxo contínuo de baixa radiação de fundo Tennelec S5 APC, da marca CANBERRA, para as medidas de contagem.

O equipamento permite a detecção simultânea das emissões alfa e beta, possui um detector gasoso com 1,25" de diâmetro e janela ultrafina, com espessura mássica igual a 80 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. O detector está protegido por blindagem de chumbo com espessura de 10 cm e incorpora um detector sentinela, operando em modo de anticoincidência com o detector principal, o que permite discriminar os sinais gerados pela radiação externa.

Os parâmetros de funcionamento são fornecidos por meio de uma série de procedimentos, os quais são configurados pelo fabricante, podendo ser modificados pelo usuário e armazenados na memória do instrumento.

O gás utilizado no contador é a mistura P-10 (90% Ar e 10% CH₄), inserido no contador a pressão constante de 10 psi. Antes de começar as medições, foram ajustadas as condições de trabalho do contador proporcional.

5.4.1.1 Estabelecimento da tensão de trabalho

Para a determinação da tensão de trabalho foram utilizadas fontes padrões de: ²⁴¹Am (emissor alfa), pertencente ao CRCN e ⁹⁰Sr/⁹⁰Y (emissores beta), pertencente ao DEN, sendo

ambas fontes de tipo eletrodepositadas. Os dados relativos às fontes são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Características das fontes utilizadas na determinação dos pontos de operação.

Dados	Fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Fonte alfa ^{241}Am
$T_{1/2}$	28,79 anos	432,2 anos
Atividade (Bq)	1058,9	579,82
Geometria	2π	2π
Data de referência	03/06/2004	30/03/2007
Certificado	19S04	18S07
Fornecedor	IRD	IRD

Fonte: IRD, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, Brasil.

Cada fonte foi medida durante 2 minutos, a diferentes tensões de trabalho, cobrindo a faixa de 195 a 1.065 V para fonte alfa, e de 900 a 1.650 V para a fonte beta.

Após a medição, as informações armazenadas na memória foram transferidas para o computador, sendo registradas por meio do software PROCOMM, preparado por especialistas do Grupo de Engenharia de Reatores do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. Além dos valores da taxa de contagem, a informação gerada compreende dois gráficos, resultado da medida da fonte alfa e beta, relacionando o comportamento da taxa de contagem com a variação da tensão, sinalizando os pontos de operação ótimos.

Para a contagem de fontes alfa, o valor da tensão de trabalho foi de 750V, no entanto, para a medida de fontes beta a tensão foi aumentada para 1.500V. Foi selecionado o valor de 1.500V como tensão de trabalho considerando que permite realizar medições simultâneas de emissões alfa e beta.

5.4.1.2 Medição da radiação de fundo

É recomendado para cada detector medir a taxa de contagem instrumental ou radiação de fundo (cpm_b), causada pela radiação cósmica, presença de contaminantes radioativos nas diferentes partes do instrumento, ruído elétrico e eletrônico, radiação decorrente dos materiais de construção do laboratório, a radioatividade presente no ar em torno do detector e a proximidade de outras fontes radioativas no laboratório (KNOLL, 1999).

A determinação do *background* foi realizada introduzindo plaquetas vazias na câmara de contagem, sendo medidas durante 200 minutos. O resultado da medida de 10 plaquetas aparece na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado das medidas de *background*.

Plaqueta	Tempo (minutos)	Contagens alfa	Taxa de contagem alfa (cpm)	Contagens Beta	Taxa de contagem beta (cpm)
45	200	21	0,10	126	0,62
20	200	7	0,035	109	0,54
7	200	5	0,025	101	0,50
19	200	3	0,015	82	0,41
21	200	6	0,030	108	0,54
48	200	6	0,030	99	0,49
43	200	7	0,035	86	0,43
41	200	11	0,055	88	0,44
47	200	7	0,035	88	0,44
50	200	10	0,050	111	0,55

cpm: contagens por minuto

Fonte: O autor (2020).

Com exceção da plaqueta # 45, as contagens alfa foram da ordem de 10^{-3} cpm, sendo uma ordem superior no caso das taxas de contagem beta, resultados esperados neste tipo de sistema (MARLAP, 2004). Nos trabalhos subsequentes, as plaquetas que apresentaram valores superiores durante esse tipo de controle, foram separadas para limpeza com ácido nítrico (20%) e novamente analisadas.

5.4.1.3 Calculo da eficiência de detecção

Apenas uma parte das emissões provenientes da fonte atinge o volume ativo do detector, produzindo ionização no gás de enchimento. Fatores como a distância fonte-detector, a energia da radiação, a geometria da fonte, a absorção da radiação no ar e a autoabsorção na matriz da fonte, podem influenciar na eficiência de contagem. Para determinar esse parâmetro, as fontes descritas na Tabela 6 foram utilizadas, sendo realizadas medidas para cada uma durante 1 minuto, tempo suficiente para acumular mais de 10.000 contagens.

A eficiência de detecção (E_f), foi calculada usando a Equação 2, a partir do número de contagens por segundo (*cps*) registradas pelo instrumento e da atividade de cada fonte, expressa

como desintegrações por segundo (*dps*) e corrigida para a data da realização dos ensaios. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

$$E_f(\%) = \frac{cps}{dps} \times 100 \quad (2)$$

No caso da fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, a atividade certificada corresponde à atividade do elemento inicialmente depositado na placa de aço da fonte, o ^{90}Sr . No entanto, o decaimento do ^{90}Sr a ^{90}Y resulta no estabelecimento do equilíbrio secular, equivalente à igualdade da atividade de ambos radionuclídeos. Assim, durante a medida da fonte no contador, a atividade registrada representa a soma da atividade de ambos radionuclídeos. Por isso, para o cálculo da eficiência de contagem beta foi utilizado à metade do valor da taxa de contagem que aparece na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultado da determinação da eficiência de medição.

Plaqueta/ Emissor	Contagens	Taxa de contagem (cps)	Atividade corregida (dps)	Eficiência (%)
038:001/alfa	10.547	175,78		30,8
038:002/alfa	10.581	176,35	570,72	30,9
038:003/alfa	10.410	173,50		30,4
043:001/beta	40.994	683,24*		43,0
043:002/beta	41.179	686,32*	794,88	43,2
043:003/beta	41.043	684,06*		43,0

* Taxa de contagem no equilíbrio secular é soma da atividade do ^{90}Sr e ^{90}Y , onde para o cálculo da eficiência foi utilizado a metade do valor.

cps: contagens por segundo; dps: decaimentos por segundo

Fonte: O autor (2020).

O resultado do cálculo permite avaliar o desempenho do instrumento como adequado, tendo em conta que, os valores típicos para as eficiências deste tipo de sistema, segundo o fabricante, são $\leq 35\%$ para a medição de emissores alfa e $\leq 47\%$ para emissores beta (Tennelec, User Manual).

5.4.1.4 Correção da eficiência para o efeito de autoabsorção

A eficiência do contador proporcional é afetada significativamente por causa do fenômeno de autoabsorção da radiação no resíduo produzido pela evaporação da amostra. A intensidade do efeito depende da quantidade de material depositado e da sua composição

química. É aconselhável, portanto, avaliar o grau de autoabsorção simulando, no possível, a matriz da amostra. Para avaliar o efeito de autoabsorção, foi preparado um litro solução sintética contendo nitrato de potássio (0,60 g), carbonato de sódio (0,64 g) e sulfato de sódio (0,60 g).

Para a determinação da atividade alfa total, recomenda-se que a espessura mássica da fonte, calculada como a razão entre a massa de resíduo e a área da plaqueta, não seja superior a $5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para plaquetas de 2,54 cm de diâmetro (área = 10 cm^2), do tipo adequada ao contador usado, a massa de resíduo deve ser inferior a 25 mg. Considerando o maior alcance da radiação beta, este valor de espessura mássica é válido também para a determinação da atividade beta total.

Para avaliar o efeito de autoabsorção na radiação alfa, foi utilizado o ^{241}Am e para a radiação beta, o ^{137}Cs . A Tabela 9 apresenta informação das soluções padrão que foram utilizadas.

Tabela 9 - Características das soluções-padrão para curva de autoabsorção.

Solução	T_{1/2} (anos)	Atividade (kBq L⁻¹)	Data de referência
^{241}Am	432,2	28,85	13/03/2007
^{137}Cs	30,23	30,7	17/04/2007

Fonte: O autor (2020).

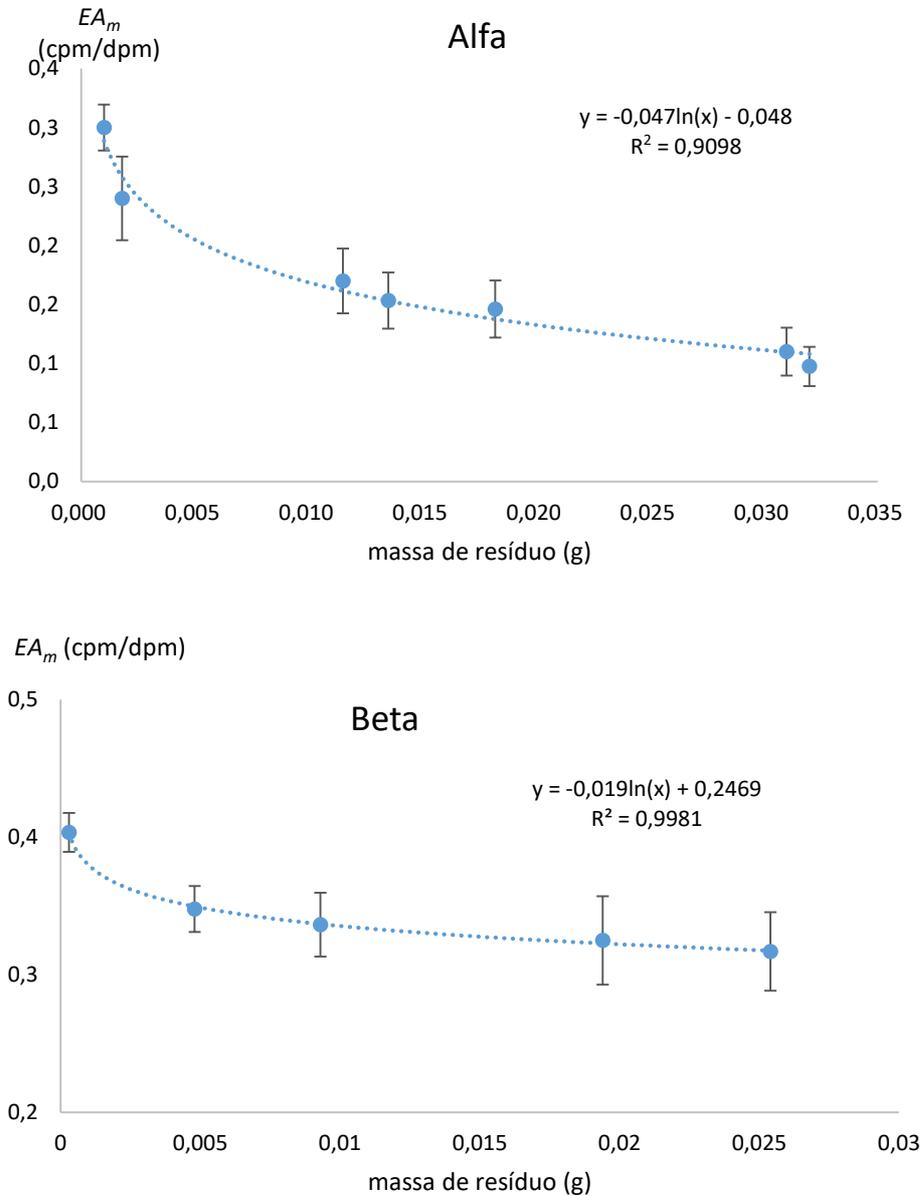
A curva de autoabsorção foi preparada misturando diferentes volumes da solução sintética com volume fixo dos padrões de ^{241}Am e ^{137}Cs . O volume da solução sintética utilizado equivale a massa de sais na faixa de 0,5 a 30 mg. De cada solução-padrão radioativa, foram adicionados 0,5 mL a cada ponto da curva, equivalente a uma atividade de 14,42 Bq de ^{241}Am e 15,35 Bq de ^{137}Cs , porém, as atividades foram corrigidas para a data da análise.

A solução salina radioativa foi colocado em béquer e lentamente evaporada, mediante aquecimento em chapa (Thermo Casa Ltd), até aproximadamente 1 mL, sendo depois transferida para plaquetas previamente pesadas. Cada béquer foi lavado com 1 mL de HNO_3 e o conteúdo transferido à prancheta correspondente.

A solução foi evaporada até segura, evitando a formação de bolhas que podem conduzir a perda de amostra. Após evaporação, as plaquetas com o resíduo foram deixadas em dessecador antes de serem pesadas para obter a massa de resíduo.

Cada plaqueta foi medida no contador durante 100 minutos e os dados utilizado para calcular a eficiência afetada pela autoabsorção, ($EA_m - \text{cpm dpm}^{-1}$). Os gráficos relacionando a massa do resíduo (g) e eficiência EA_m correspondentes, são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Massa do resíduo e eficiência EA_m , para emissões alfa e beta.



Fonte: O autor (2020).

5.4.1.5 Determinação da atividade alfa e beta total

Prévio à análise, as amostras foram retiradas da geladeira e deixadas no laboratório até temperatura ambiente, sendo posteriormente filtradas usando papel de filtro (JP 40, tamanho de poro de 25 μm).

Tendo em conta a influência da massa de sais na determinação, deve-se medir o conteúdo de sais dissolvidos nas amostras para estimar o volume a ser utilizado. A determinação de sais dissolvidos s nas amostras de água bruta e tratada foi realizada colocando 50 mL de

amostra em béquer previamente pesado, evaporando lentamente até secura. Depois de atingir a temperatura ambiente em dessecador, foi medido o peso do recipiente com resíduo.

A massa de resíduo foi calculada como a diferença de peso do recipiente com e sem resíduo. A concentração de sais dissolvidos (CS), em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foi obtida dividindo a massa do resíduo (mg) pelo volume da amostra (0,05 L).

O volume de amostra a ser utilizado, expresso em litros, foi calculado por meio da Equação 3.

$$V = \frac{25 \text{ mg}}{CS [\text{mg L}^{-1}]} \quad (3)$$

O volume calculado para cada amostra foi transferido para béquer e processado seguindo o procedimento de evaporação descrito para a preparação da curva de autoabsorção.

As plaquetas com os resíduos foram medidas por um período de 900 minutos, no modo de leitura simultânea alfa/beta.

O cálculo da atividade foi realizado utilizando a Equação 4.

$$A(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{\text{cpm}_m - \text{cpm}_b}{V_m \times EA_m \times 60} \quad (4)$$

Onde:

A : representa a atividade da amostra em $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$; cpm_m e cpm_b : valores de taxa de contagem, da amostra e o background, respectivamente; EA_m : Eficiência de contagem considerando a autoabsorção e V_m : volume de amostra, em L.

A Equação 5 foi utilizada para calcular a incerteza de contagem, i_c , para um nível de confiabilidade de 95% (Standard Methods, 1996).

$$i_c(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}) = 1,96 \times \frac{\sqrt{\frac{\text{cpm}_m}{t_m} + \frac{\text{cpm}_b}{t_b}}}{EA_m \times V_m \times 60} \quad (5)$$

Nesta equação, t_m e t_b são os tempos de medição da amostra e do background, respectivamente. Os demais parâmetros foram anteriormente definidos (vide Equação 4).

5.4.1.6 Cálculo da Atividade Mínima Detectável (AMD)

A atividade mínima detectável (AMD) para as atividades alfa e beta total, para um nível de confiabilidade de 95%, foi calculada pela Equação 6, conforme a Norma ISO 11929-7, cujos parâmetros foram definidos anteriormente (vide Equações 4 e 5).

$$AMD(Bq \cdot L^{-1}) = 3,29 \times \frac{\sqrt{\frac{cpm_m}{t_m} + \frac{cpm_b}{t_b}} + 2,7 \times \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_b}\right)}{EA_m \times V_m \times 60} \quad (6)$$

5.4.2 Determinação dos radionuclídeos

A determinação da composição isotópica das amostras foi realizada apenas para a água bruta. As amostras selecionadas foram encaminhadas ao Spiez Laboratory, da Divisão de Física, pertencente ao Escritório Federal para a Proteção Civil da Suíça.

Para o processamento e análise foram utilizadas metodologias desenvolvidas no laboratório (ALVARADO, 2005) para a determinação dos isótopos ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U , bem como, o ^{226}Ra . Alíquota de 20 ml das amostras de água foi mineralizada usando digestão assistida por micro-ondas. Após digestão, as amostras foram filtradas através de filtros de membrana de 0,45 mm e diluídas para 100 mL com água dupla destilada. As concentrações dos radionuclídeos foram determinadas usando a técnica de calibração externa. O elemento índio (In) foi utilizado como padrão interno para verificar o desempenho da medida. Para essa medição foi utilizado um sistema de SM-EM-PIC (Element2), da empresa Finnigan.

5.4.2.1 Cálculo da dose efetiva

Para o cálculo da dose efetiva decorrente da ingestão de água contendo os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{238}U e ^{234}U , foi utilizada a Equação 7.

$$H = \sum C_i \times I_i \times FCD_i \quad (7)$$

Sendo H a dose efetiva ($\text{mSv}\cdot\text{a}^{-1}$), C_i a concentração de atividade de cada radionuclídeo na amostra de água ($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$); I_i a taxa de ingestão de água por faixa etária ($\text{L}\cdot\text{a}^{-1}$) e FCD_i o fator de conversão de dose para o radionuclídeo por faixa etária ($\text{Sv}\cdot\text{Bq}^{-1}$). Os valores FCD_i por faixa etária (<1 ano, 1 ano, 10 anos e adultos), para os radionuclídeos considerados, foram obtidos do reporte ICRP-123 (2013). Para o valor de I_e , correspondente a cada faixa etária, foram atendidas as recomendações de WHO (2011): $0,75 \text{ L}\cdot\text{dia}^{-1}$ - < 1 ano; $1,0 \text{ L}\cdot\text{dia}^{-1}$ - 1 ano; $1,5 \text{ L}\cdot\text{dia}^{-1}$ - 10 anos e $2,0 \text{ L}\cdot\text{dia}^{-1}$ - adultos.

5.4.3 Caracterização química

A caracterização química involucra a medição de 20 variáveis, sendo 4 deles os ânions nitrito, nitrato, sulfeto e cloreto. As metodologias de análise para os diferentes elementos são apresentadas a continuação.

5.4.3.1 Determinação dos metais na água

A medição do conteúdo dos metais Ca, Mg, Ba, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Ba, Pb, Al e Fe foi realizada na água bruta. As amostras selecionadas foram encaminhadas ao Spiez Laboratory. Para o processamento e análise foram utilizadas metodologias desenvolvidas na instituição (ALVARADO, 2014). Alíquota de 20 ml das amostras de água foi mineralizada usando digestão assistida por micro-ondas. Após digestão, as amostras foram filtradas através de filtros de membrana de 0,45 mm e diluídas para 100 mL com água dupla destilada. Para a medida dos elementos foi utilizado um sistema de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado modelo Element2, da empresa PerkinElmer.

As amostras de água tratada foram analisadas no Laboratório de Química Ambiental do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) mediante Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (Optima 8300 ICP-OES spectrometer, Perkin Elmer) para determinar os elementos Ba, Fe, Al e Mn. Nesse próprio laboratório foi realizada a determinação dos elementos Na e K, em amostras de água bruta e tratada, segundo procedimento descrito no Standard Method (1996), que indica a medição utilizando a técnica de Fotometria de Chama (Method 3500-Na B).

5.4.3.2 Determinação dos ânions

Antecipadamente às análises, as amostras foram retiradas da geladeira e deixadas no laboratório até atingir temperatura ambiente, onde foram posteriormente filtradas, usando papel de filtro (JP 40, tamanho de poro de 25 µm). As amostras de água para determinação de SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- , foram analisadas no Laboratório de Biomassa no Departamento de Energia Nuclear, utilizando a técnica de Análise por Injeção em Fluxo, FIA pelas siglas em inglês, seguindo as metodologias descritas pelo fabricante (Manual FIALab).

O sistema utilizado foi o FIALab-2500, da marca FIALab Instrument, que compreende um amostrador automático, bomba peristáltica multicanal, válvula e espectrofotômetro, utilizado como detector. Todos os componentes são controlados pelo software FIALab para Windows 5.0, que também permite o registro e processamento das informações fornecidas pelo detector.

A determinação de sulfato baseia-se na formação de BaSO_4 insolúvel ao reagir com o bário aportado a partir de cloreto de bário acidificado. Este precipitado espalha luz no detector espectrofotométrico, produzindo um sinal proporcional à concentração de sulfato. A quantificação foi realizada mediante calibração externa.

O nitrito, ao reagir com sulfanilamida e com dicloridrato de N- (1-naftil) etilenodiamina forma um azo-composto de cor magenta, com absorção máxima a 540 nm. A quantificação foi realizada mediante curva de calibração. A determinação dos nitratos é baseada na reação indicada anteriormente. Nesse caso, o nitrato é primeiramente reduzido a nitrito, passando a amostra através de uma coluna de cádmio. O ensaio resulta na soma de nitritos e nitratos (caso o nitrito esteja presente nas amostras), sendo que, o teor de nitrato é calculado pela subtração da concentração de nitrito, obtida em análise separada.

Para a quantificação de cloretos foi utilizado o procedimento descrito no Standard Method, Método 4500-Cl- B. A análise consistiu na titulação dos íons com nitrato de prata, utilizando cromato de potássio como indicador do ponto final da reação.

5.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os dados obtidos foram submetidos a tratamento estatístico, aplicando ferramentas de análise estatística descritiva e inferencial. A análise prévia incluiu a organização e preparação dos dados, erros no registro de dados, avaliação dos dados ausentes e identificação de casos atípicos.

Para resumir as características principais da informação gerada, foi realizada a análise exploratória dos dados. As análises conduziram a obtenção de parâmetros de tendência central (média e mediana) e de dispersão (intervalos, desvio padrão e o coeficiente de variação).

Como ferramenta visual da análise exploratória, foram utilizados diagramas de pontos individuais. Esse tipo de representação usa um ponto para o valor real de cada observação no grupo de dados, facilitando o reconhecimento de valores discrepantes e a dispersão da distribuição. Funciona adequadamente, comparado ao diagrama de *box plot*, quando o tamanho da amostra é menor que aproximadamente 50. Quando o tamanho da amostra é pequeno, como é o caso deste estudo, os quartis e outliers que o *box plot* mostra podem não ser significativos (MINITAB, 2018).

Além disso, o histograma de frequência também apresenta limitações, sendo considerado adequado para tamanho de amostra acima de 20 (MINITAB, 2018). Na análise exploratória de dados, utilizou-se a ferramenta SpreadSheet do pacote WPS e o software SPSS (IBM Inc, 2015. SPSS Statistics versão 23).

A Análise de Clusters Hierárquica (ACH) foi aplicada para classificar as amostras de acordo com suas características químicas, permitindo identificar a correlação entre amostras e variáveis químicas, como elementos traço e maioritários (GHESQUIÈRE, 2015).

A preparação dos dados para a análise multivariada incluiu a transformação logarítmica destes, de modo a cumprir a condição de normalidade dos dados. Posteriormente, os valores foram padronizados (*Z-score*) para garantir igual peso estatístico na análise para todos os parâmetros selecionados (elementos maioritários, minoritários, traço e radionuclídeos). O HCA foi executado com a opção disponível no programa SPSS.

Ao realizar a análise geoquímica, foram utilizados diagramas de Piper (PIPER, 1974) e Gibbs (GIBBS, 1970) para ordenar e classificar as amostras de água de acordo com sua composição química. Com base nesses diagramas, uma análise foi realizada acerca dos possíveis mecanismos que controlam a composição química das águas. Ambos os gráficos foram preparados usando o programa Diagrammes (SIMLER, 2015).

O diagrama de Piper é uma representação gráfica da composição da água baseada na proporção relativa dos íons maioritários (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} e NO_3^-). Dois gráficos triangulares fornecem a composição relativa de cátions e ânions, expressa em percentagem do total de $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ de cátions e ânions. Nos gráficos são definidas regiões que indicam o(s) cátion(s) e ânion(s) dominante(s). A combinação da informação de cátions e ânions para cada amostra é projetada num terceiro gráfico com forma de rombo, permitindo definir a composição da amostra e sua classificação.

O diagrama de Gibbs é um gráfico de dispersão onde as relações $(Na+K)/(Ca+Na+K)$ (eixo x) são plotadas versus os sólidos totais dissolvidos (eixo y). No estudo original, os dados das amostras de água de superfície de várias regiões do mundo formam uma nuvem de pontos em forma de bumerangue. Com base nesse estudo, a localização das diferentes amostras (águas de rios, lagos e oceanos) é governada por três processos principais, incluindo evaporação, precipitação e interação água-rocha.

5.5.1 Avaliação da efetividade dos sistemas de tratamento

Para avaliar a efetividade dos sistemas de tratamento na qualidade da água, foram preparados gráficos com os resultados das medidas dos parâmetros na água bruta (codificada como A# ou P#) e sua correspondente água tratada (A#-T ou P#-T). Nestes, apenas são apresentadas as amostras com resultados acima do valor máximo permitido.

Para auxiliar na análise, foram incluídas setas de cor azul e vermelha. A primeira é para indicar quando o valor do parâmetro cai até um resultado inferior ao máximo permitido (linha de pontos no gráfico) após o tratamento. Assim, a seta azul é indicativa de que o tratamento é eficaz para melhorar a condição inicial da água fornecida ao sistema de tratamento. Caso o valor do parâmetro na água tratada ainda ultrapasse o máximo permitido, a situação é sinalizada usando seta na cor vermelha.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No capítulo são apresentados os resultados da pesquisa, começando pela discussão dos dados para as amostras de água bruta. A parte final é dedicada à avaliação da efetividade dos sistemas de tratamento das águas brutas para produzir água com a qualidade requerida.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA BRUTA

Para análise e apresentação dos resultados, os parâmetros investigados foram divididos e classificados como apresentados a seguir:

1. Parâmetros medidos *in loco*: são aqueles cujos valores foram obtidos durante a amostragem e representam parâmetros físicos tais como temperatura (T), pH e condutividade elétrica (CE).
2. Componentes majoritários: Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻. A alcalinidade total também foi medida *in loco*, no entanto, o valor foi utilizado para o cálculo do conteúdo de bicarbonato (por meio do programa Diagrammes). A discussão sobre esses resultados permite avaliar rapidamente o estado geral do corpo hídrico e tirar conclusões sobre os mecanismos que influenciam na composição química da água.
3. Componentes minoritários e traços: os elementos com concentrações na ordem de mg·L⁻¹ (Fe, Mn, Al, Ba) foram adicionados no primeiro grupo, enquanto que, o segundo incluiu Cd, Pb, Cr, Se, Cu, Zn, U e Ni, cujas concentrações foram da ordem de µg·L⁻¹.
4. Caracterização radiométrica: considera os resultados da determinação da atividade alfa/beta total e dos isótopos ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁵U e ²²⁶Ra.

6.1.1 Resultados das medições “*in loco*”

A Tabela 10 contém o resumo estatístico dos resultados obtidos para as medidas de condutividade elétrica (CE), pH e temperatura (T). Os parâmetros de tendência central compilados foram à média e mediana, enquanto a dispersão foi avaliada através do intervalo (R), intervalo interquartil (IR), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV). O valor de n representa o número de amostras.

Como pode ser visto pelos dados da Tabela 10, a média e a mediana apresentaram valores bastante próximos para pH e temperatura, sendo a diferença maior no caso da

condutividade elétrica. Esse comportamento ocorre para os dois tipos de fontes de abastecimento de água.

Tabela 10 - Estatística descritiva dos parâmetros medidos durante a amostragem.

Origem da água	Parâmetro	Média	Mediana	Intervalo	Intervalo interquartilico	Desvio Padrão	CV (%)
Açude (n=6)	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1.436	1.050	2.753,0	2.002	1.124	78,3
	pH	8,08	8,02	1,4	0,53	0,45	5,6
	T ($^{\circ}\text{C}$)	26,3	25,3	5,6	3,42	12,12	8,1
Poço (n=8)	CE ($\mu\cdot\text{Scm}^{-1}$)	2.818	2.674	4.471	3.507	1.713	60,8
	pH	7,43	7,39	0,9	0,4	0,3	4,0
	T ($^{\circ}\text{C}$)	29,8	30,2	5,7	2,6	1,8	6,1

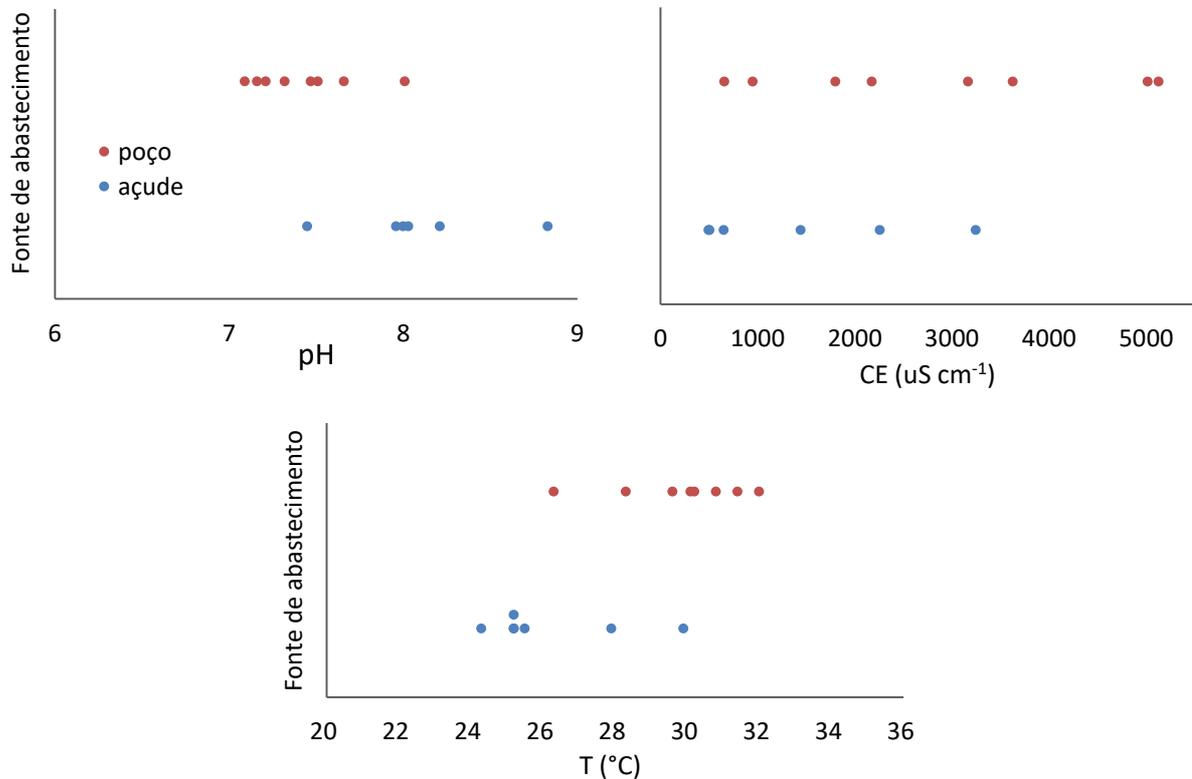
n: número de amostras.

Fonte: O autor (2020).

Ao comparar os valores da média e mediana de cada parâmetro, e considerando a procedência da amostra de água, observa-se que, os valores de CE e temperatura foram maiores nas águas de poço. A diferença é marcante no caso da condutividade elétrica, ao duplicar os valores do parâmetro nas águas superficiais. O pH apresenta maior valor médio em águas de açude, embora possa ser considerado que, todas as águas analisadas apresentam caráter ligeiramente básico.

A dispersão dos dados foi maior para as medidas de condutividade, independentemente da procedência da água. Na Tabela 10, são observados altos valores de coeficiente de variação, superiores a 60%. Por outro lado, a dispersão das medidas de pH e temperatura foi baixa, sendo menor para as amostras de água de poço, cujos coeficientes de variação variaram em torno de 5%. Estes foram os menores valores de CV registrados para todas as variáveis medidas neste trabalho.

Para obter uma representação visual dos parâmetros de tendência central e dispersão dos dados, os gráficos dos valores individuais são apresentados na Figura 15. Os gráficos permitem explicar os resultados do resumo estatístico. Os dados de pH e temperatura aparecem mais agrupados que os da condutividade elétrica, tanto em águas de açude quanto de poço, indicando menor dispersão desses parâmetros. Os resultados para o pH têm um ordenamento bastante simétrico, que se reflete na similaridade dos valores da média e mediana.

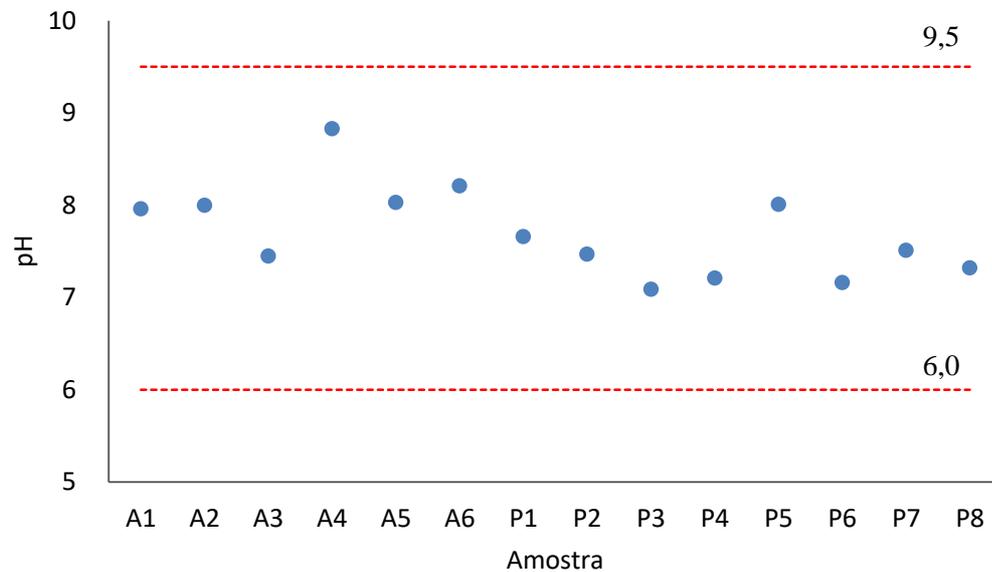
Figura 15 - Distribuição dos resultados dos parâmetros medidos *in loco*.

Fonte: O autor (2020)

Os resultados de condutividade elétrica apresentaram a maior dispersão de todos os parâmetros, sendo muito marcante nas águas de poço. Dois valores de CE aparecem separados do conjunto de dados, contribuindo para a maior diferença entre a média e a mediana das amostras de água de poço, ainda gerando heterogeneidade no arranjo dos dados. Estes valores não indicam necessariamente dados extremos, sua presença pode ser considerada como um reflexo do comportamento espacial do parâmetro dentro da área de estudo (HENAO, 2018), bem como, das características heterogêneas do aquífero (COSTA, 2006). Os resultados sugerem que os dados da CE não seguem uma distribuição normal, no entanto, esta condição parece ser satisfeita para os valores de pH e temperatura.

Os valores de pH para cada amostra são apresentados na Figuras 16, para auxiliar no estudo do comportamento do parâmetro entre as amostras. Nesta figura, os códigos A1 até A6 representam amostras de água de açude, sendo utilizados os códigos P1 até P8 para as amostras de água de poço. As linhas de pontos vermelhos indicam os valores limites estabelecidos para o parâmetro segundo padrão de potabilidade.

Figura 16 - Valores de pH nas amostras de água analisadas.



Linhas de pontos indicam faixa de valores permitidos.
 Fonte: O autor (2020).

Praticamente todos os valores de pH medidos estão na faixa de 6 a 8,5, o que é considerado típico de águas naturais (CHAPMAN, 1996). Apenas a amostra A4 apresentou um valor ligeiramente maior (pH igual a 8,7). O pH da água de açude foi maior, com exceção da amostra A3. Valores relativamente elevados de pH são indicação do processo de eutrofização, associado à incorporação de nutrientes aos reservatórios.

No grupo das amostras de poço, o maior valor corresponde à amostra P5 (pH igual a 8,01), no entanto, a amostra P3 possui o menor valor medido (7,01). É importante ressaltar que, valores de pH na faixa de 6 a 9,5 são considerados adequados para as águas destinadas ao consumo humano (MS, 2017), portanto, pode-se afirmar que as fontes de água estudadas não apresentam alterações com base neste parâmetro.

Os resultados mencionados são comparáveis aos reportados por Costa (2006) em seu estudo do comportamento espacial e temporal dos parâmetros hidroquímicos que caracterizam a salinização das águas do aquífero cristalino no Rio Grande do Norte. Os autores subdividiram o aquífero em três áreas: Agreste, Serrana e Seridó, esta última abrangendo um conjunto de municípios onde estão inseridos todos aqueles que são objeto de estudo desta pesquisa.

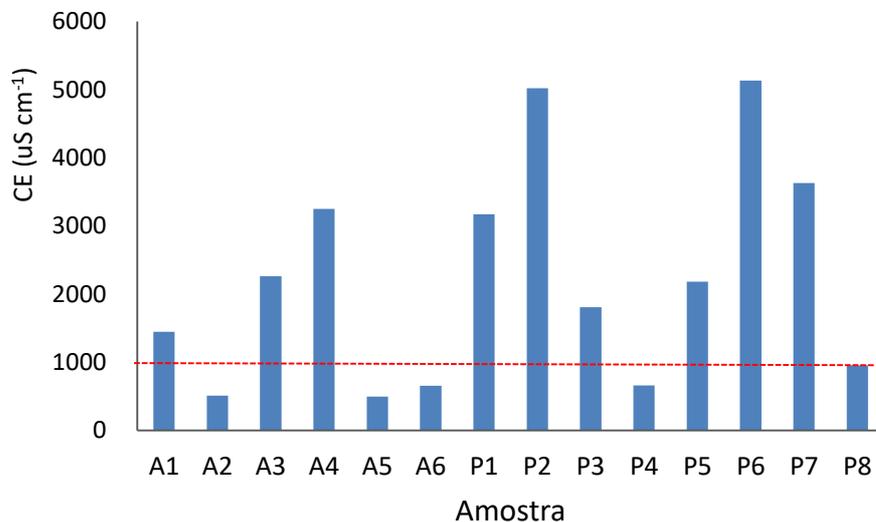
Segundo os autores, na área do Seridó, foram registrados valores de pH na faixa de 4,8 a 8,7, com valor médio de 7,3, o que qualifica as águas como ligeiramente alcalinas. O valor médio é semelhante ao encontrado nas amostras do presente estudo, com maior diferença na

faixa de valores de pH, principalmente no valor inferior. A diferença pode ser devido ao fato de que, a maior extensão da área estudada e o maior número de poços amostrados permitem detectar a possível variabilidade que pode existir nas características das águas da região.

Valores de CE maiores que $1.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (linha de pontos na Figura 17), são considerados altos e são indicativos de processos de salinização, considerando a estreita relação entre este parâmetro e o conteúdo de espécies iônicas em solução. Os resultados mostram que, grande parte das fontes analisadas, especialmente as águas de poço, são afetadas por esse processo.

Os maiores valores, aproximadamente $5.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, foram registrados nas amostras P2 e P6, ambas de água de poço. As amostras A2, A5, A6, P4 e P8 formam um grupo com menores valores, entre 508 e $952 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. O restante das amostras apresentou valores na faixa de 2.260 - $3.630 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. No município de Equador foram medidos valores extremos de condutividade, uma amostra incluída no grupo de valores menores (A2) e outra com valor muito alto (P2). Por outro lado, valores muito altos de CE foram registrados no município de Jardim do Seridó, tanto na amostra A4 de água de açude, quanto na amostra P6 que foi de poço.

Figura 17 - Valores de condutividade elétrica nas amostras analisadas.



Linha de pontos indica o valor de referência de $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Fonte: O autor (2020).

Retomando a comparação com os resultados reportados por COSTA (2006), a área Seridó tem águas com condutividade média de $3.004 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, com valor mínimo de $60 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e máximo de $20.368 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Os resultados desta pesquisa, em geral, podem ser considerados

bastante semelhantes aos estudos comparativos, explicando as diferenças com base no número de amostras e na amplitude da área estudada.

6.1.2 Componentes majoritários

A estatística descritiva dos resultados obtidos para os íons majoritários pode ser encontrada na Tabela 11.

Tabela 11 - Estatística descritiva dos íons majoritários.

Origem da água	Parâmetro	Média	Mediana	Intervalo	Intervalo interquartilico	Desvio Padrão	CV (%)
Açude (n=6)	Na ⁺	216,1	162,3	489,2	350,9	198,22	91,7
	K ⁺	20,0	18,8	12,4	6,9	4,4	21,9
	Ca ²⁺	43,2	44,7	53,9	44,9	21,9	50,7
	Mg ²⁺	39,7	36,0	53,2	52,34	25,4	63,8
	HCO ₃ ⁻	239,5	168,8	363,3	238,9	143,9	60,0
	SO ₄ ²⁻	36,0	18,4	116,3	39,2	45,6	126,7
	Cl ⁻	294,9	217,6	762,9	460,8	297,0	100,7
Poço (n=8)	Na ⁺	430,86	430,3	704,2	425,6	249,0	57,8
	K ⁺	28,4	18,3	66,1	45,1	24,9	87,7
	Ca ²⁺	109,9	82,4	259,93	122,8	86,5	77,8
	Mg ²⁺	83,3	66,4	204,1	113,2	70,2	75,5
	HCO ₃ ⁻	434,3	407,2	627,8	227,0	187,1	43,1
	SO ₄ ²⁻	59,13	44,5	141,2	94,0	53,6	90,6
	NO ₃ ⁻	10,9	11,1	18,7	13,8	7,0	68,8
Cl ⁻	757,4	636,4	1524,2	1215,4	597,5	78,9	

Valores em mg·L⁻¹, exceto CV.

Fonte: O autor (2020).

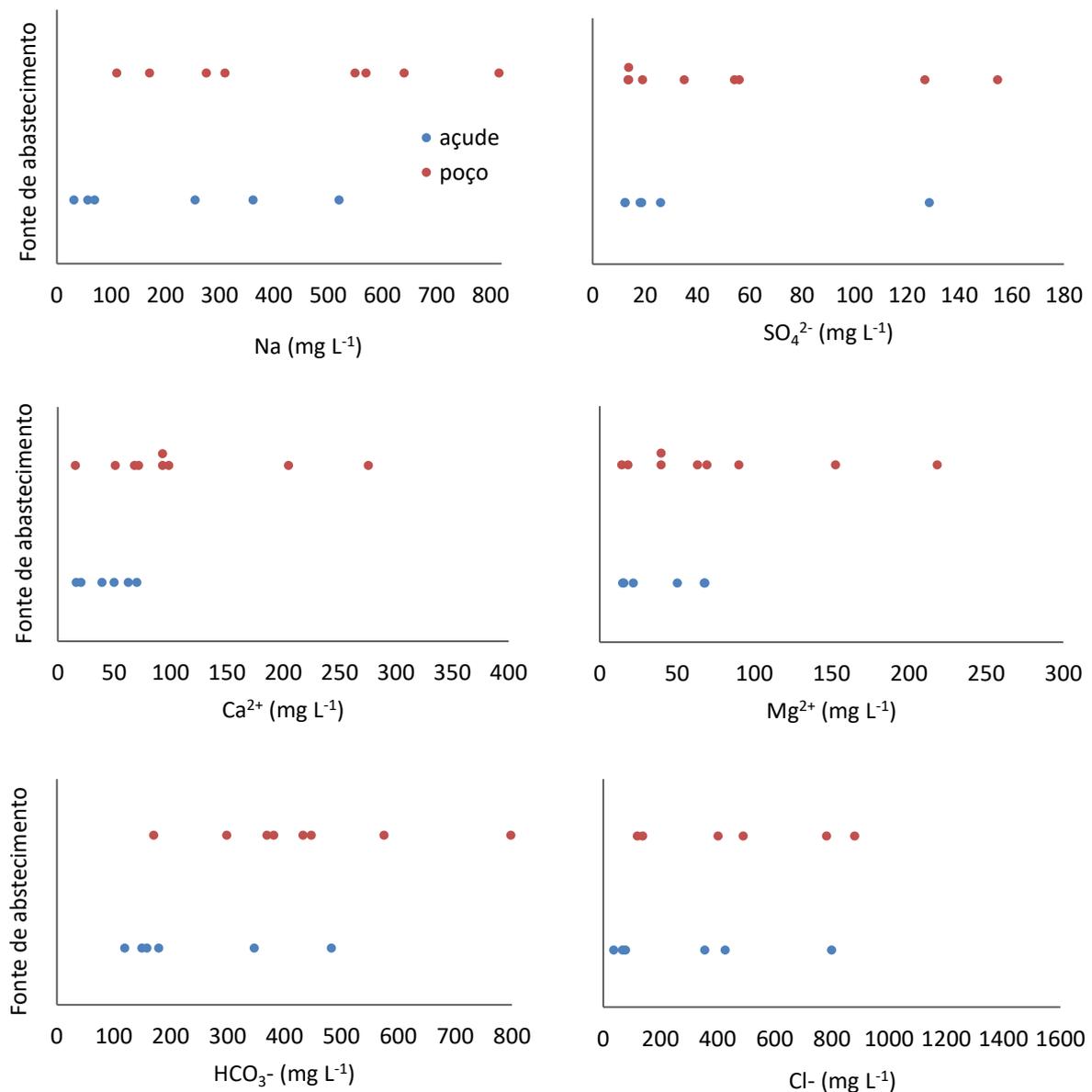
Nas águas de açude, a concentração de nitrato foi inferior ao limite de detecção do método (0,5 mg·L⁻¹), por isso nenhuma informação relativa ao parâmetro é apresentada na Tabela 11. Também foram obtidos valores abaixo do limite de detecção para duas amostras de água de poço. Neste caso, para realizar o resumo estatístico, seguiu-se a recomendação da USEPA (2006) para atribuir valor igual à metade do limite de detecção.

Pode-se observar que, em quase todos os casos, o valor da média foi maior que da mediana, com a maior diferença para o íon SO₄²⁻ nas águas dos açudes. O valor da média e

mediana para todos os parâmetros é superior na água dos poços. Em geral, os resultados se assemelham aos obtidos para a condutividade elétrica: grande dispersão que se manifesta pelos dados obtidos para CV, sendo menor para K^+ nas amostras de açude.

Os gráficos com dados individuais para as amostras de açude e poço são mostrados na Figura 18. A dispersão dos dados é facilmente apreciada, com grandes diferenças entre as águas de poço e açude, sendo maior nos dados do primeiro.

Figura 18 - Representação de dados individuais para íons majoritários.



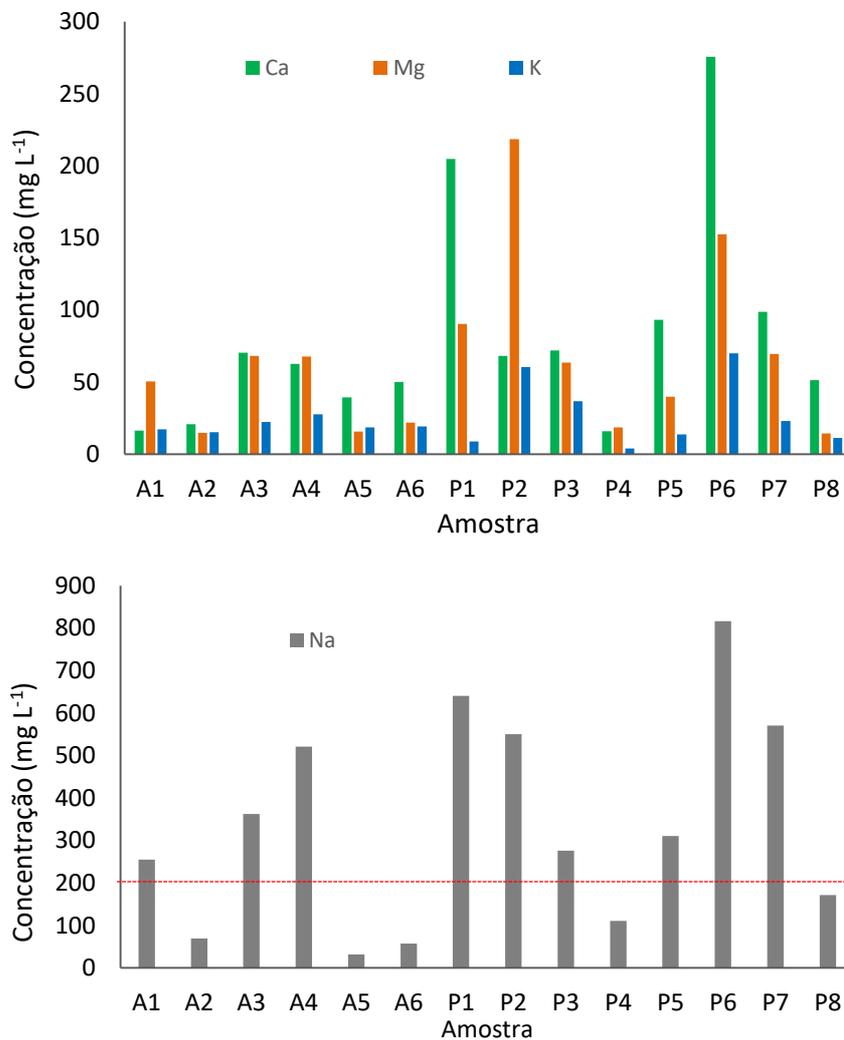
Fonte: O autor (2020).

Também é possível observar pelos gráficos da Figura 18, indicadores de dados incomuns que ajudam a avaliar a dispersão dos resultados. Por exemplo, nas águas de poço, os

dados de Ca, Mg e sulfeto aparecem agrupados à esquerda (valores menores), observando-se a presença de dados separados do grupo. Comportamento similar aparece para o sódio, bicarbonato e sulfato nos açudes. Os resultados sugerem que, a distribuição dos dados desses parâmetros, na grande maioria dos casos, se afasta de um modelo normal.

Para avaliar o comportamento dos íons majoritários nas águas, foram preparados gráficos mostrando a concentração dos cátions (Figura 19) e ânions (Figura 20) nas diferentes amostras.

Figura 19 - Conteúdo dos cátions majoritários nas amostras de água bruta.



Linha de pontos indica o valor máximo permitido para sódio, 200 mg·L⁻¹.

Fonte: O autor (2020).

Percebe-se pelos dados da Figura 19 que, a concentração de Na excede, de longe, as dos outros cátions, exceto na amostra A5, onde o teor de Ca foi ligeiramente maior. Em cinco

amostras, a concentração de sódio ultrapassou o valor de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, registrando-se concentração máxima de $816 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na amostra P6, seguido da amostra P1 com $6.401 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Diferentemente do Na, as concentrações de K foram baixas. Apesar de ser um elemento muito solúvel, apresenta forte afinidade pelas fases argilosas (APPELO, 2005), onde é fortemente retido, contribuindo para diminuir sua concentração na água.

Nas amostras A5 e A6, os valores dos diferentes cátions não apresentam diferenças marcantes entre si e, juntamente com as amostras A2, P4 e P8 formam um subgrupo cuja concentração de cátions é muito menor que o restante das amostras. Em geral, o conteúdo dos cátions seguiu a sequência $\text{Na} \gg \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$.

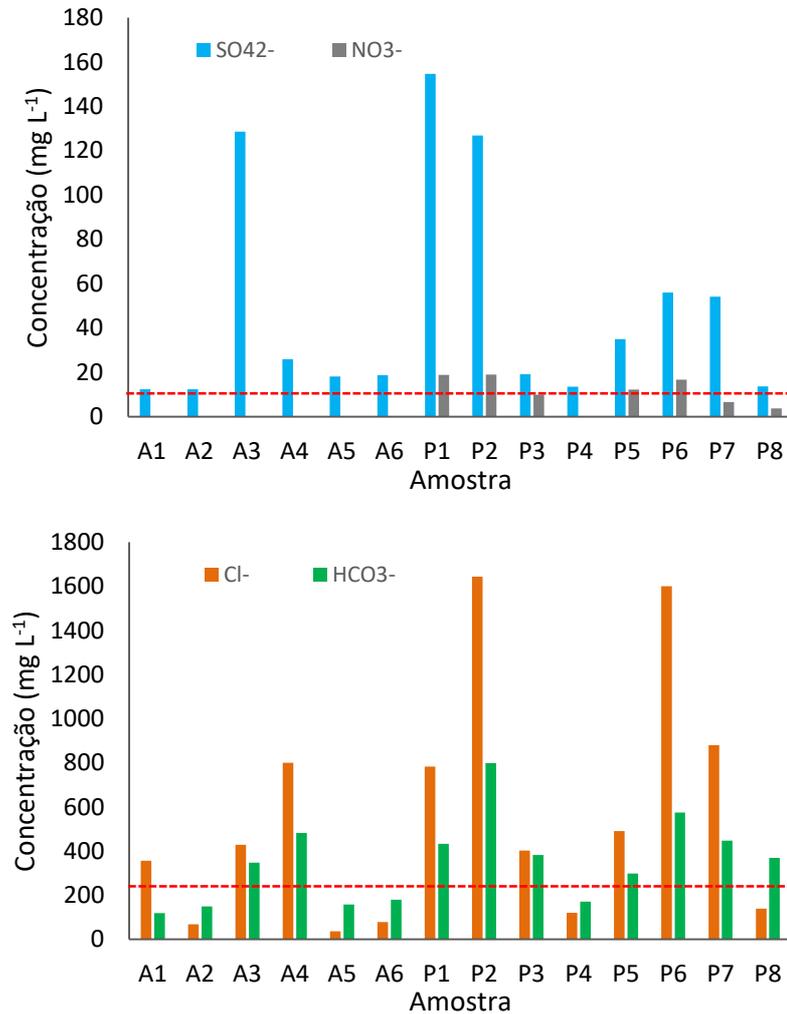
Em relação aos ânions (Figura 20), o cloreto foi predominante nas amostras, embora em menor grau comparado ao Na dentro dos cátions. A concentração de cloreto seguiu o padrão encontrado para sódio, com os níveis mais altos em praticamente as mesmas amostras. Assim, os valores de concentração mais expressivos foram registrados para P2 e P6: 1.644 e $1.600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

O nitrato, por sua vez, é o ânion que aparece em concentrações mais baixas em todas as amostras. Como mencionado acima, o conteúdo de NO_3^- nas amostras de água de açude foi menor que o LD. Segundo CHAPMAN (1996) este é resultado do processo de desnitrificação que ocorre quando há grande instabilidade na coluna de água, causada pela relativa superficialidade dos reservatórios, altos tempos de retenção de água e baixos níveis de oxigênio dissolvido.

Nas águas de poço, pelo contrário, valores elevados de até $19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foram medidos. As quatro amostras, com valores acima de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foram retiradas de poços localizados em áreas urbanas e suburbanas, sugerindo contaminação por resíduos domésticos ou nitrato procedente de fertilizantes inorgânicos.

O conteúdo dos ânions geralmente seguiu a sequência $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. Tal como acontece com os cátions, às amostras A2, A5, A6 e P4 diferem do restante, apresentando menor teor de ânions. Nestas amostras, além disso, o ânion dominante é o bicarbonato.

Figura 20 - Conteúdo dos ânions majoritários nas amostras de água bruta.



Linha de pontos: valor máximo permitido para nitrato ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e cloreto, $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Fonte: O autor (2020).

Do ponto de vista da qualidade da água, a concentração de sódio, cloreto, sulfato e nitrato é regulamentada, sendo apenas o nitrato considerado no padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde, os restantes correspondem ao padrão organoléptico. A concentração dos dois primeiros foi alta em nove amostras, excedendo os limites correspondentes de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para sódio e $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para cloretos. Na amostra P6, o conteúdo de Na é até 4 vezes maior que o recomendado. A concentração de sulfato não excedeu o limite recomendado em nenhuma das amostras. Conforme indicado com antecedência, quatro amostras de água de poço apresentaram conteúdos superiores ao valor máximo permitido.

A dureza da água também influencia a sua aceitabilidade pelos consumidores. Além disso, dependendo da dureza, podem ocorrer águas duras, que causam a deposição de sais em sistemas de tratamento e distribuição, enquanto que, as águas suaves têm um caráter corrosivo,

danificando superfícies metálicas. Os resultados mostram que, a dureza da água nas amostras P1, P2, P6 e P7 excede o limite recomendado, por isso, tendem a ser rejeitadas pelos consumidores. Os valores de dureza foram calculados com base nos teores de Ca e Mg.

O conjunto de ânions e cátions analisados representam os principais componentes em águas naturais e são responsáveis pelos valores de CE das amostras. A contribuição destes elementos é geralmente avaliada através dos Sólidos Totais Dissolvidos (STD). Neste trabalho, o valor da STD foi calculado a partir da condutividade elétrica, multiplicando-se pelo fator 0,65, que expressa adequadamente à relação entre a condutividade e as STD para águas naturais (CHAPMAN, 1996). Considerando que, este parâmetro é derivado do CE, os valores obtidos seguirão o mesmo padrão apresentado na Figura 17.

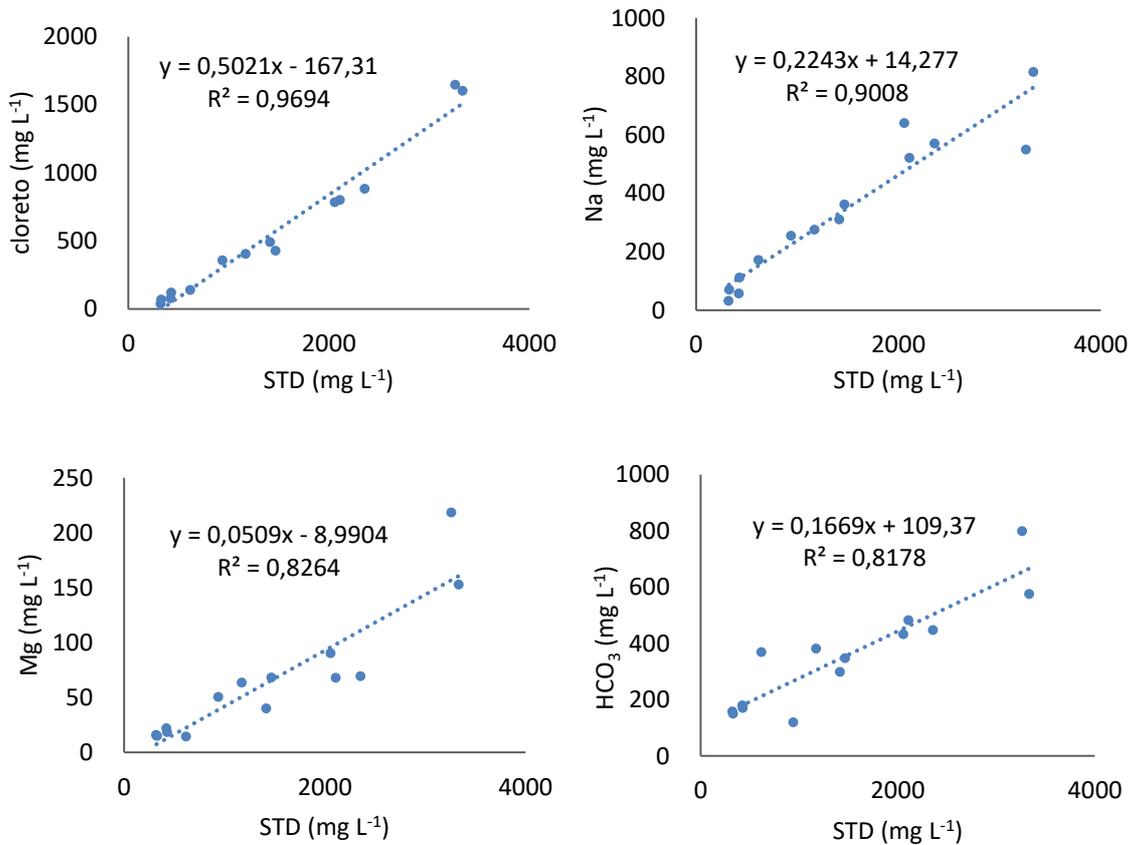
Com base no conteúdo de STD, as amostras foram classificadas da seguinte forma: 29% correspondem à categoria de água doce ($STD \leq 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e 71% das amostras são consideradas salobras ($500 < STD \leq 30000$) (CONAMA, 2005). Esse resultado evidencia o alto grau de salinização das águas da região, situação que tende a ser agravada por condições climáticas adversas, entre outros fatores. Esse parâmetro influencia a aceitabilidade da água pelo consumidor, causando rejeição mesmo que as demais características não apresentem alterações.

Considera-se que, valores de STD superiores a $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ transmitem sabor desagradável à água. Neste estudo, aproximadamente 57% das amostras (A3, A4, P1, P2, P3, P5, P6 e P7) excederam o valor recomendado, indicando forte envolvimento das fontes de água.

Com o objetivo de avaliar a contribuição dos diferentes íons para a salinidade da água, foram feitos estudos relacionando a concentração de cada íon com os valores de STD. Na Figura 21 são apresentados gráficos para os íons Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- e HCO_3^- , por apresentarem valores de coeficiente de correlação de Pearson superiores a 0,8, indicando correlação significativa, especialmente para cloreto ($R^2 = 0,9694$) e sódio ($R^2 = 0,9008$).

Os íons de Na e Cl se destacam nos gráficos devido a sua forte correlação positiva (0,991 e 0,965, respectivamente) com o total de sólidos dissolvidos, sendo menor com o Mg (0,908) e bicarbonato (0,873). Este comportamento, também encontrado por Costa (2006), sugere que, o aumento da salinidade está relacionado, fundamentalmente, a processos que favorecem o aumento da concentração de Na^+ e Cl^- nas águas.

Figura 21 - Correlação dos STD e teores de Na, Mg, cloreto e bicarbonato.



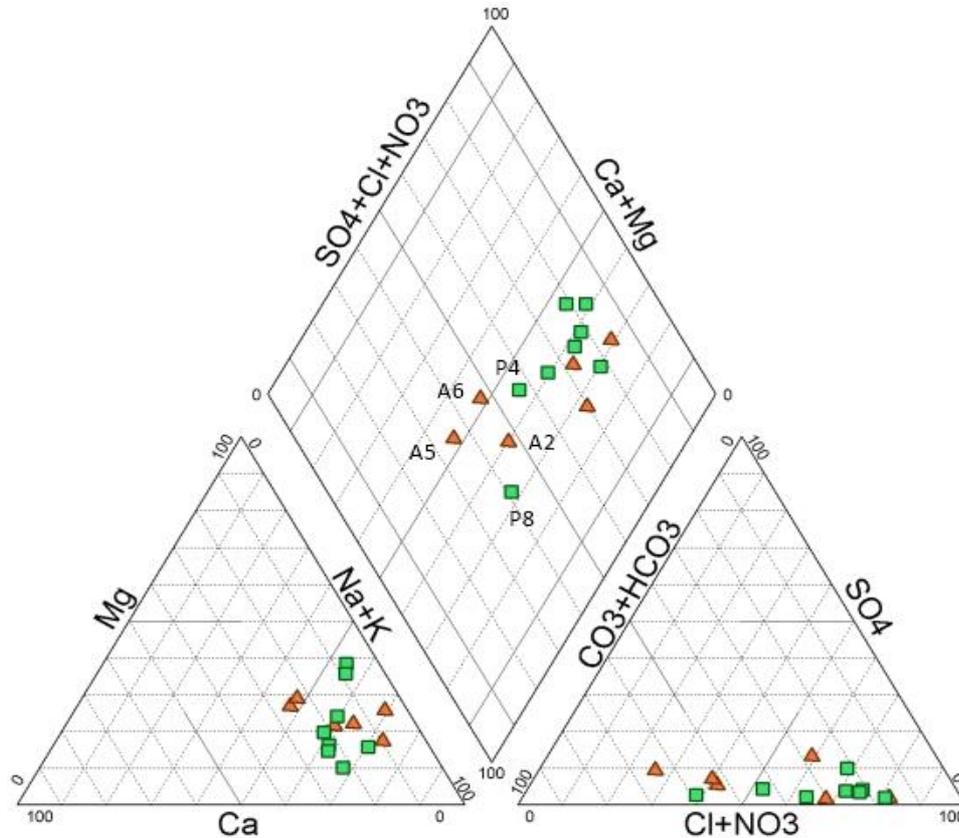
Fonte: O autor (2020).

Com base nas informações dos íons majoritários, diagramas podem ser desenvolvidos para classificar as águas de acordo com suas características e elucidar os possíveis fatores que influenciam sua composição. Por exemplo, o diagrama de Piper fornece informações hidrogeoquímicas nas águas estudadas. O diagrama é composto de dois gráficos trilineares que mostram a contribuição relativa de ânions e cátions. A composição da amostra é definida pela projeção de cada par de valores em um gráfico com forma rômbrica. O diagrama de Piper resultante para as amostras do estudo é mostrado na Figura 22.

A disposição das amostras no gráfico indica a ocorrência de diferentes tipos de água, no entanto, predominam as cloretadas-sódicas (aproximadamente 64% das amostras). As amostras A2 e P8 são do tipo Na-HCO₃⁻, A5 e A6 do tipo Ca/Mg-HCO₃⁻ e P4 tem composição Na-Cl/HCO₃⁻.

No gráfico trilinear dos cátions, pode-se apreciar que o conteúdo de Na ultrapassa o 50% dos cátions dissolvidos nas amostras, excetuando as amostras de água de açude A5 e A6 que não apresentam predomínio de cátion específico. A composição dos ânions é dominada pelo Cl⁻, com menor aporte de HCO₃⁻.

Figura 22 - Diagrama de Piper das águas para os íons majoritários.



Fonte: O autor (2020).

O resultado é similar ao reportado por Diniz (2000), quando analisara águas de três tipos de aquíferos no Rio Grande do Norte, encontrando que, no aquífero cristalino, 71% das amostras eram do tipo cloretadas sódicas e 29% cloretadas mistas.

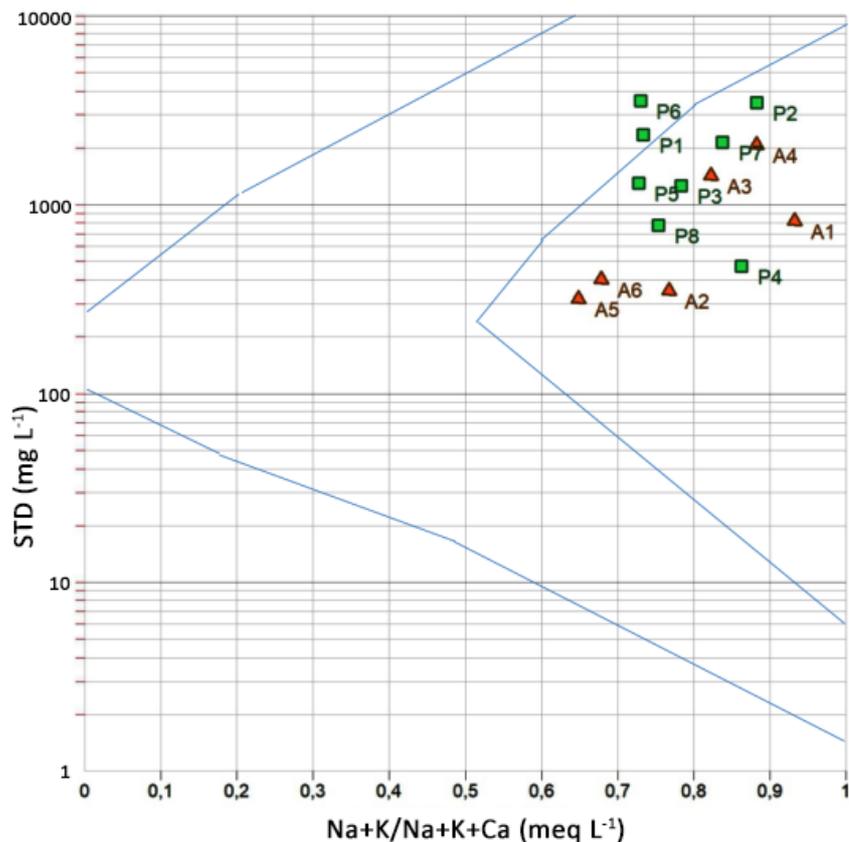
A situação descrita neste trabalho já foi exposta em pesquisas anteriores realizadas no Rio Grande do Norte (MEDEIROS, 2004; COSTA, 2006; SILVA, 2003). Ao analisar os dados das medidas feitas nos poços do Rio Grande do Norte no período de 1998 a 2000, Costa (2006) encontrou valores de STD no Seridó na faixa de 222,5 - 36.695,2 mg·L⁻¹ e média de 4.821 mg·L⁻¹. Em relação à maioria dos íons, a concentração média de Na (458,9 mg·L⁻¹), Ca²⁺ (143,9 mg·L⁻¹), Mg²⁺ (116,8 mg·L⁻¹), Cl⁻ (995,3 mg·L⁻¹), SO₄²⁻ (89,5 mg·L⁻¹) e HCO₃⁻ (406,7 mg·L⁻¹), foram relatados com valores de coeficiente de variação superiores a 100%, com exceção do HCO₃⁻ (38%). Em geral, esses resultados são consistentes aqueles obtidos neste estudo, o que confirma a alta salinidade das águas subterrâneas, com predomínio de Na e cloreto.

Vengosh (2003) sugere que a salinização de regiões áridas e semiáridas ocorre como uma combinação de processos naturais que envolvem o acúmulo de sal no solo e a má lavagem da área afetada.

Cruz e Melo (1974) indicam que o clima é o fator dominante na composição das águas na região Nordeste do Brasil, ao qual são adicionados outros elementos, como geologia local, modo de ocorrência da água e sua circulação. Para Costa (2006) a salinidade das águas do aquífero cristalino do Rio Grande do Norte é resultado do acoplamento de fatores como os componentes do ciclo hidrológico, a dinâmica atmosférica e o relevo da região, criando condições diferenciadas para a hidroquímica do aquífero, cujas diferenças são acentuadas em períodos climáticos extremos.

Para elucidar os prováveis mecanismos que controlam a composição da água, foi utilizado um diagrama de Gibbs. A representação gráfica da relação entre a STD e a relação $\text{Na} + \text{K} / \text{Na} + \text{K} + \text{Ca}$ é mostrada na Figura 23. As linhas em azul definem uma área na forma de “bumerangue”, podendo-se identificar três processos principais que determinam a composição da água. O gráfico de Gibbs é utilizado, fundamentalmente para águas superficiais.

Figura 23 - Diagrama de Gibbs para as amostras de água.



Fonte: O autor (2020).

O aglomerado de amostras de águas superficiais aparece próximo à parte central do diagrama, o que sugere que a interação rocha-água e a evaporação, um processo muito relevante na região, desempenham um papel fundamental na composição da água dos açudes na região.

Os mecanismos mencionados afetam os íons em solução de maneira diferente. A alta solubilidade de Na^+ e Cl^- favorece a dissolução do mineral halita e a intensa evaporação provoca um aumento em sua concentração. Por outro lado, a menor solubilidade do Ca^{2+} pode resultar na precipitação da calcita. O resultado é uma água com maior salinidade, com uma grande proporção de Na em relação ao Ca.

Uma característica interessante do resultado é que todas as amostras aparecem fora da área definida pelo bumerangue, indicando que a composição química das amostras de açude é diferente das amostras utilizadas (água de rios, lagos e oceanos) para a construção do diagrama original.

Embora os reservatórios compartilhem semelhanças com os lagos naturais, suas características físico-químicas podem sofrer alterações significativas devido ao seu regime operacional, dependente da finalidade para a qual foram projetados (CHAPMAN, 1996). Em particular, os açudes da região se destacam pelo alto tempo de residência da água (ESKINAZI-SANTANNA, 2007). Nessas condições, a evolução da química da água é também influenciada por fatores como a maior interação água-solo, processos de troca iônica (retenção de Ca e liberação de Na) e mistura com água de origem diversa (água da chuva e água de escoamento).

A utilidade do diagrama de Gibbs para explicar a composição das águas de poço é reduzida. Segundo Marandia (2018), o diagrama é válido apenas para inferir o tipo de mineral (fundamentalmente carbonato ou silicato) que aporta à composição inicial da água subterrânea. Assim, a disposição das amostras mais à direita no diagrama indica a interação da água com silicatos presentes no solo e rochas.

A geologia da área é marcada pela presença de rochas ígneas e metamórficas, compostas principalmente por silicatos e alumino-silicatos. A solubilidade desses minerais é baixa e sua dissolução libera pequenas quantidades de íons principais (por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e HCO_3^-), resultando em águas subterrâneas cuja concentração de sais dissolvidos aumenta com o tempo (LeGRAND, 1958). A salinização dessas águas ocorre como consequência da dissolução dos evaporitos acumulados no solo em longo prazo (FITZPATRICK, 2000).

Os sais acumulados são lavados durante a estação chuvosa, a uma taxa que depende da solubilidade diferenciada, sendo precipitados em períodos secos. O processo resulta em separação química, produzindo um acúmulo de Ca^{2+} , Mg^{2+} e HCO_3^- nas camadas superiores e mobilizando Na^+ e Cl^- até zonas mais profundas.

Em geral, os resultados aqui apresentados confirmam o peso dos fatores climáticos e processos naturais no aumento da salinidade das águas da região.

6.1.3 Componentes minoritários e traços

Ao contrário dos íons majoritários, há pouca informação sobre o teor de elementos e traços menores nas águas do aquífero cristalino e, em geral, sobre as fontes de suprimento da região estudada.

Seguindo o padrão da análise anterior, a investigação exploratória dos dados coletados foi o primeiro ponto de partida para se perceber o comportamento desses componentes, onde o resumo estatístico descritivo para os elementos-traço pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12 - Estatística descritiva de elementos traços.

Origem da água	Parâmetro	Média	Mediana	Intervalo	Intervalo interquartilico	Desvio Padrão	CV (%)
Açude (n=6)	Cd	0,029	0,025	0,04	0,02	0,01	44,8
	Pb	0,96	0,82	2,48	1,5	0,9	92,5
	Cr	3,7	2,7	8,3	6,8	3,5	93,6
	Ni	4,6	5,3	7,0	6,1	2,9	63,3
	Cu	7,5	5,5	16,0	7,1	5,7	79,2
	Zn	15,4	7,1	58,1	20,8	21,9	142,4
	Se	7,8	4,7	16,35	13,8	7,1	90,5
	U	3,6	2,4	8,4	5,9	3,3	91,7
Poço (n=8)	Cd	0,21	0,096	0,53	0,40	0,2	102,8
	Pb	1,9	0,49	7,9	3,9	2,9	150,0
	Cr	4,9	2,1	24,2	3,9	8,0	163,2
	Ni	5,6	3,8	12,3	8,5	4,8	86,1
	Cu	15,7	4,0	58,0	32,2	22,2	141,2
	Zn	40,2	2,1	163,1	96,8	64,4	160,2
	Se	19,5	15,9	42,0	25,7	14,7	75,1
	U	39,6	29,8	93,9	62,9	34,6	87,4

Valores em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, exceto CV.

Fonte: O autor (2020).

Pode-se observar que o valor médio excede o da mediana praticamente para todas as variáveis medidas. Essas diferenças são mais evidentes para vários elementos (Cd, Pb, Cr, Cu e Zn) medidos nas amostras de água poço e também para o Zn nas amostras de águas de açude.

Quando considerado o origem da água, a concentração média mais elevada das variáveis medidas é reconhecida nas amostras de água de poço, sendo uma ordem maior para U e Cd. No caso da mediana, o comportamento foi evidenciado.

Os valores de CV indicam uma grande dispersão dos resultados, em maior medida para aqueles obtidos nas amostras de água de poço. Note-se que, o valor mínimo foi de 44,8% para o Cd nos açudes, sendo o valor máximo de 163,2% para o Cr nas águas dos poços.

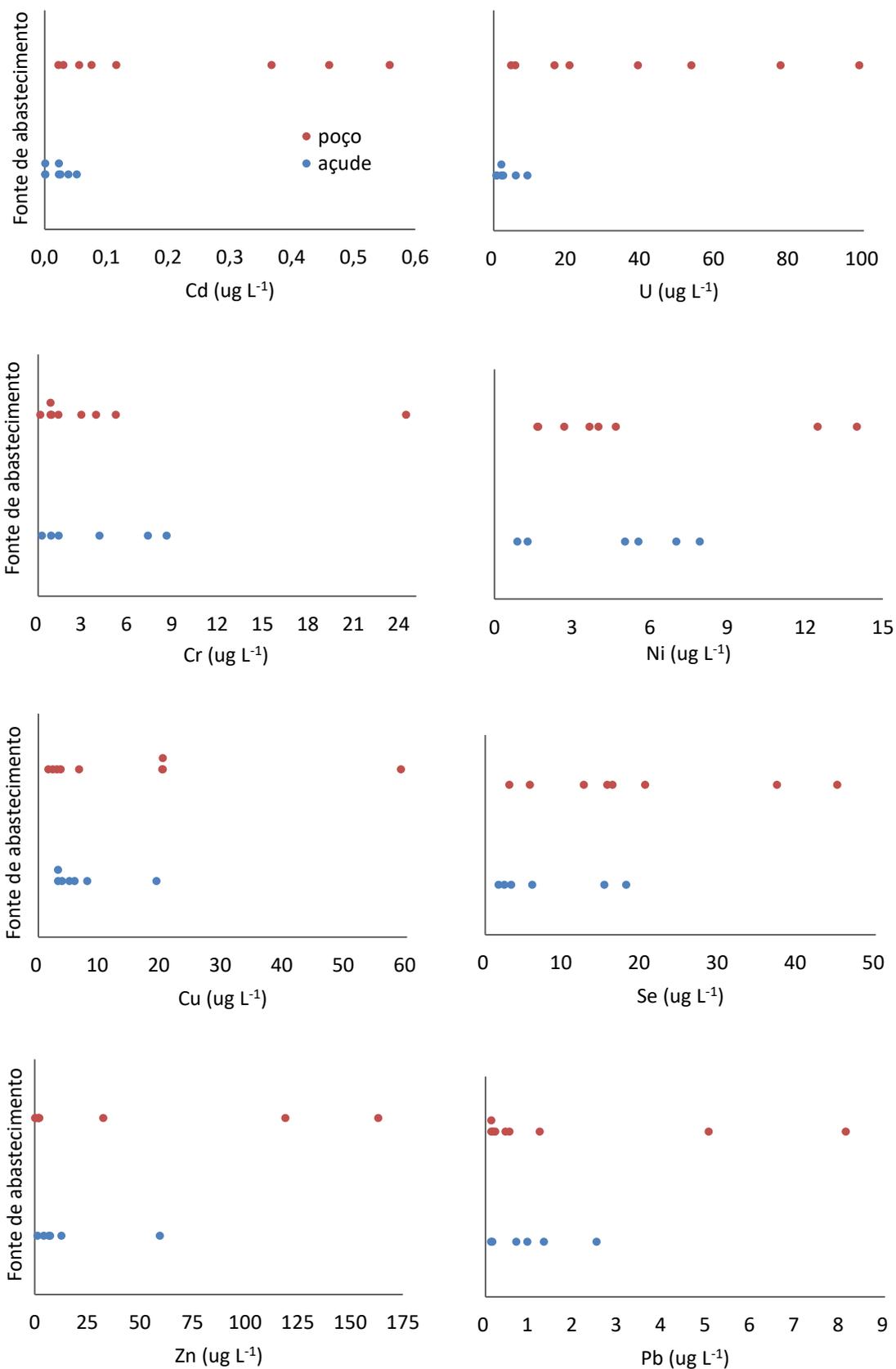
Para complementar a análise estatística preliminar dos dados foram utilizados os gráficos dos pontos individuais mostrados na Figura 24. A partir desses gráficos, pode-se observar que as séries de dados para as águas de açude estão distribuídas em menores faixas de concentração. Isto reflete nos menores valores obtidos na estatística que caracteriza a dispersão dos resultados dessas amostras.

Os resultados para concentração de U nas águas dos poços, bem como, Pb nos açudes, aparecem distribuídos em intervalos regulares. Nos demais elementos, predomina o agrupamento de dados para valores mais baixos, alguns distantes do grupo, indicando valores atípicos. A presença desses dados é notável no caso de Cr, Cu, Pb em águas de poço e Zn em açudes e poços, como resultado, altos valores de CV são obtidos. Em grande parte dos elementos, a presença de valores extremos reduz a possibilidade dos dados se ajustarem a uma distribuição normal.

O comportamento dos valores de concentração dos elementos traço nas diferentes amostras pode ser apreciado na figura 25. De todos os elementos traço, apenas o Cd apresentou valores abaixo de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em todas as amostras. No gráfico desse elemento é possível perceber que as amostras de água de açude apresentam níveis muito baixos, variando entre valores abaixo do LD ($0,001 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) a $0,052 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. As amostras de água de poço são apresentadas em uma faixa bastante expressiva, com valores entre $0,023$ a $0,56 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, com destaque para a amostra P1.

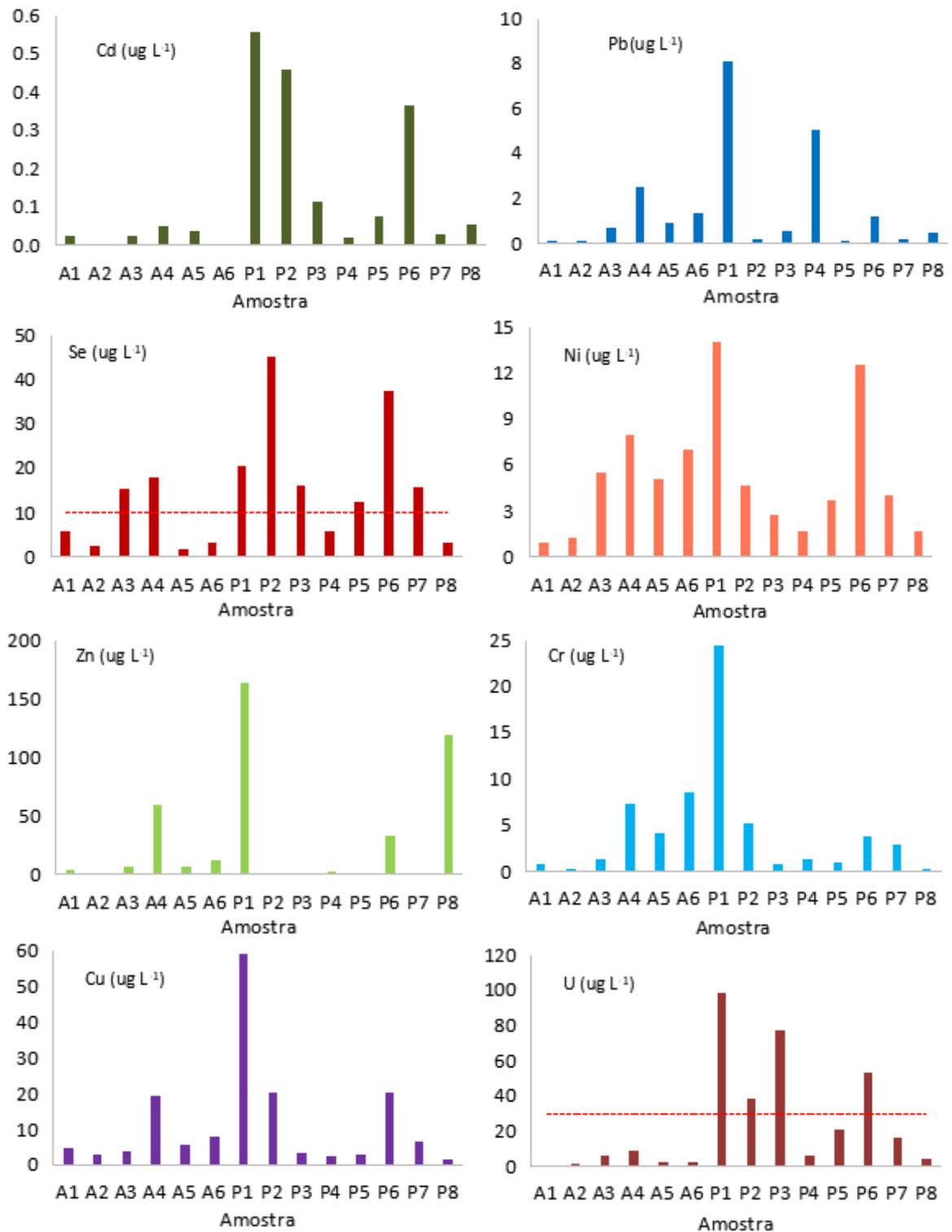
Comparado ao Cd, as concentrações de Pb foram mais elevadas, em torno de uma ordem maior. No entanto, concentrações abaixo de $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ também foram evidenciadas. Entre as amostras, P1 e P4 se destacam devido a valores bem diferenciados.

Figura 24 - Comportamento para os diferentes elementos traço nas amostras de água.



Fonte: O autor (2020).

Figura 25 - Concentração dos elementos traços nas amostras.



Linha de pontos representa valor máximo permitido para o elemento: Se $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e U $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Fonte: O autor (2020).

Para os outros elementos, a concentração em quase todas as amostras excede o valor de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. No caso do Zn, a concentração é de até duas ordens de grandeza maior em algumas amostras, a exemplo de P1 e P6. Em geral, o comportamento da concentração desses elementos traços podem ser descrito conforme apresentado abaixo.

1. Independentemente do elemento químico, os valores de concentração mais expressivos aparecem sempre em algumas amostras de água de poço.
2. P1 mostra a diferença entre todos ao apresentar os maiores valores de concentração, exceto no caso do Se.
3. A amostra A4 destaca-se entre as amostras de água de açude, com exceção do Cr que apresentou o maior valor na amostra A6.
4. Os menores níveis dos diferentes elementos foram encontrados entre as amostras de água de açude A1 e A2 e na amostra P8. Para este último, no entanto, foi encontrado um alto teor de Zn, o que poderia sugerir como sendo proveniente de contaminação.

Do ponto de vista da qualidade da água, o Zn pode afetar as características organolépticas. Os outros elementos deste grupo são considerados de risco para a saúde do consumidor. Alguns, como Cd e Pb, são destacados pela toxicidade, outros, são essenciais para os organismos, podendo serem também tóxicos, dependendo da concentração e forma química presente na água.

Os valores de Zn foram menores que o limite máximo permitido ($5.000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). De fato, a maioria das amostras apresentou valor abaixo de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentração relativamente alta na amostra P8 ($119 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) sugere fonte local de contaminação da água, considerando que nessa amostra foram encontradas concentrações baixas para os outros elementos traço.

As concentrações de Cd, Pb, Cr, Ni e Cu também não excedem os respectivos limites ($\text{Cd}-5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Pb}-10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Cr}-50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Ni}-70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{Cu}-2.000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Ao contrário, alterações foram detectadas devido aos altos teores de Se e U obtidos em várias amostras.

A concentração de Se ultrapassou o limite recomendado ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) em oito amostras, sendo a maioria delas de água de poço. O elemento, aparece comumente como uma impureza que substitui o enxofre nos minerais, ocorrendo também em depósitos de urânio (FORDYCE, 2007; BULLOCK, 2017).

O Se pode ter sido dissolvido de algum corpo mineral local e os valores mais elevados para várias amostras, podem estar relacionados com o nível de sais dissolvidos e presentes na água, como já foi demonstrado em outros estudos (PRESSER, 1990; NAFTZ, 2008). No

presente estudo também foi obtida correlação positiva forte ($R^2 = 0,930$) entre a concentração de Se e os sólidos totais dissolvidos, confirmando o comportamento descrito na literatura.

Apesar de ser um elemento radioativo, os aspectos químicos da toxicidade do urânio são mais relevantes, especialmente a nefrotoxicidade (WHO, 2011). Os resultados das determinações de urânio mostraram que sua concentração foi muito maior nas águas de poço. De fato, quatro amostras excederam o valor máximo permitido de $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, especialmente as amostras P1 e P3, com concentrações de 98,7 e $77,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Níveis elevados de urânio nas águas de poço estão relacionados com a geologia local, onde são relatadas as ocorrências de minerais primários e secundários de urânio. Entretanto, todos os valores medidos em amostras de água de açude (intervalo $0,8\text{-}9,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) foram inferiores ao limite recomendado.

Para os elementos Ba, Fe, Al e Mn, um resumo estatístico das medidas de concentração foi detalhado na Tabela 13.

Tabela 13 - Resumo estatístico das medidas de Ba, Al, Fe e Mn nas amostras de água.

Origem da água	Parâmetro	Média	Mediana	Intervalo	Intervalo interquartilico	Desvio Padrão	CV (%)
Açude (n=6)	Ba	0,23	0,20	0,27	0,14	0,10	43,3
	Al	2,7	2,1	7,8	4,5	2,9	107,8
	Fe	2,1	1,8	2,8	2,1	1,1	53,9
	Mn	0,74	0,26	2,8	1,2	1,0	135,0
Poço (n=8)	Ba	0,33	0,22	0,78	0,36	0,27	81,6
	Al	0,35	0,048	1,7	0,61	0,62	178,1
	Fe	0,49	0,015	2,7	0,57	0,93	189,6
	Mn	0,18	0,006	1,3	0,079	0,46	255,2

Valores em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, exceto CV.

Fonte: O autor (2020).

O valor médio foi, para todos os casos, maior que o da mediana, especialmente nos casos de Al, Fe e Mn medidos nas águas de poço. Apenas para o Ba em amostras de água de açude, o valor médio não apresenta grande diferença com o da mediana.

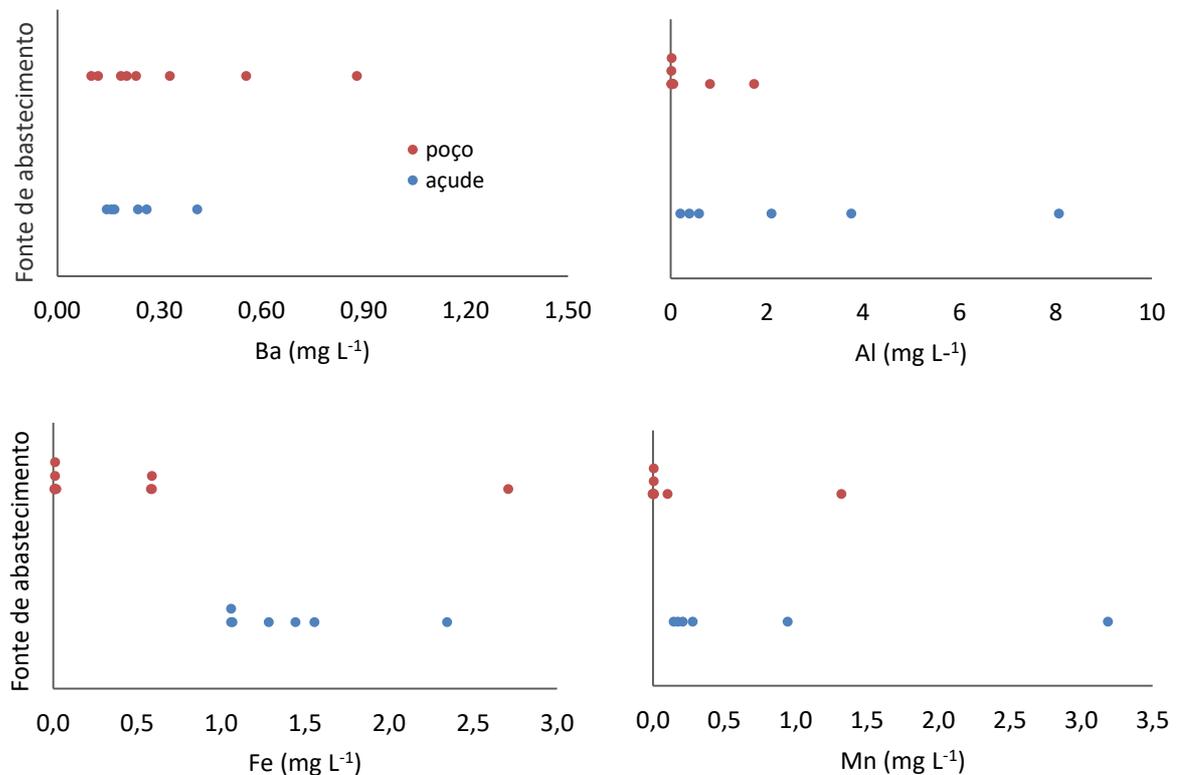
Ao comparar as concentrações média e mediana dos elementos das duas fontes de suprimento, percebe-se que, os resultados da análise estatística apresentaram valores mais elevados em águas de açude, com exceção do Ba.

Os valores de CV indicam uma grande dispersão dos resultados, destacando aqueles obtidos nas amostras de água de poço. De fato, os valores de 178,1% para o Al, 189,6% para o Fe e 255,2% para o Mn, são os três maiores calculados para todas as medidas feitas no âmbito deste estudo.

Nas amostras de água de açude, foram observados importantes contrastes entre os elementos estudados, considerando que o CV variou entre valores relativamente baixos do Ba (43,3%) para muito altos no caso do Mn (145%). Os resultados supracitados podem ser interpretados graficamente a partir dos diagramas de pontos de cada elemento nas duas fontes de abastecimento de água (Figura 26).

Os gráficos de pontos para os quatro elementos ilustram com muita clareza a grande dispersão dos dados e permitem compreender os elevados valores dos coeficientes de variação. Destaca-se que, em algumas distribuições (especialmente para Fe, Al e Mn em água de poço) os dados são agrupados à esquerda, com valores muito baixos e aparecem valores extremos. Sob essas condições, pode-se supor que os dados não se ajustam a uma distribuição normal.

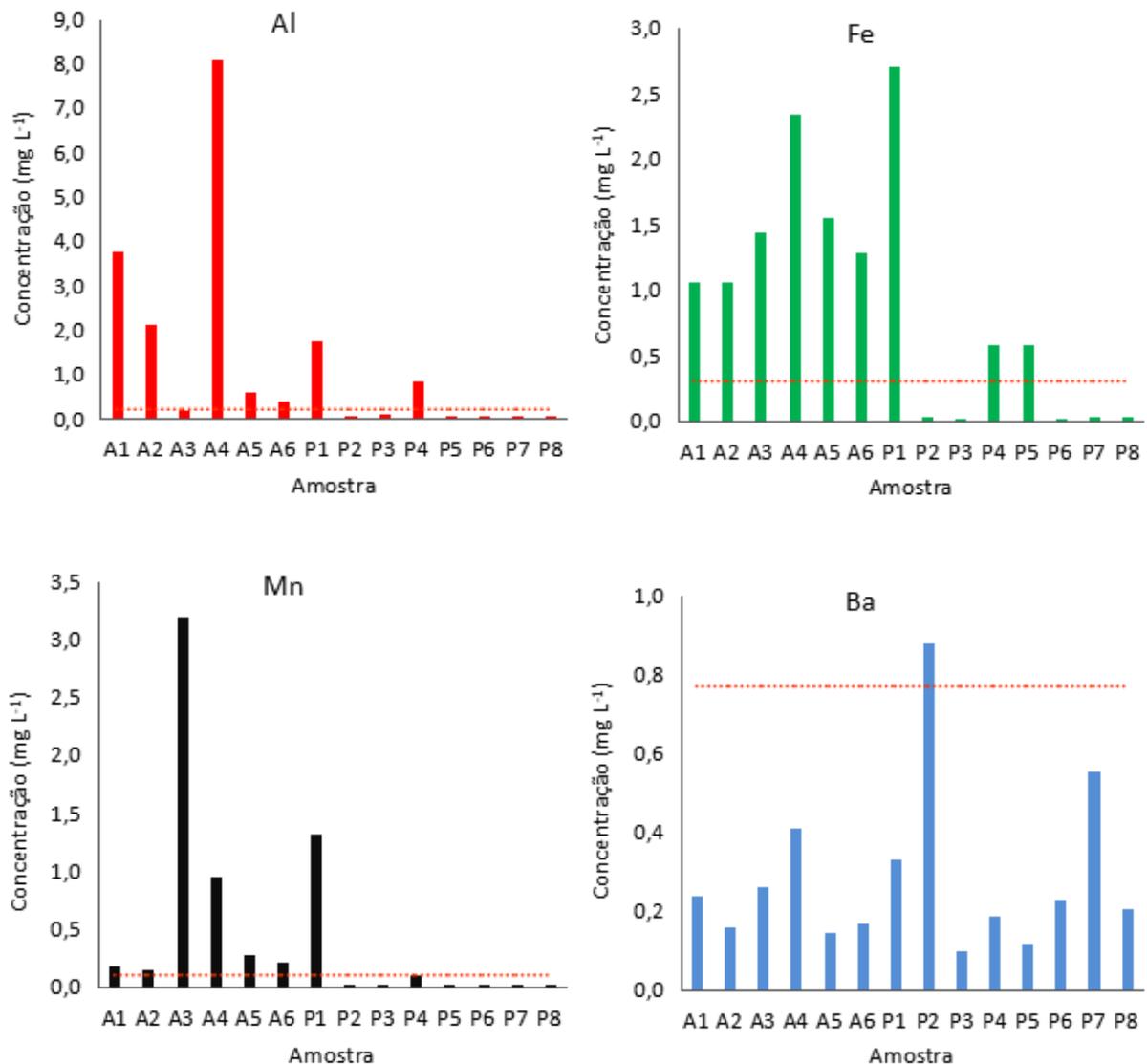
Figura 26 - Representação dos dados coletados para Ba, Al, Fe e Mn.



Fonte: O autor (2020).

Pode ser observado na Figura 27 o comportamento da concentração dos elementos nas amostras analisadas. Nesse grupo de elementos, o fato mais notável é que, em geral, as concentrações são maiores nas amostras de águas de açude, situação completamente diferente daquela observada para os parâmetros analisados até o momento. A exceção continua sendo a amostra P1 que apresenta níveis de vários elementos comparáveis aos das amostras de açude.

Figura 27 - Concentração de Ba, Al, Fe e Mn nas amostras de água.



Linha de pontos representa valor máximo permitido para o elemento: Mn $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Al $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e Ba $0,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
Fonte: O autor (2020).

O alumínio é o elemento com valores mais expressivos, particularmente nas amostras A4 ($8,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e A1 ($3,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e, em menor grau, nas amostras A2 ($2,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e P1 ($1,7$

mg·L⁻¹). Tais valores ultrapassam, entre 10 e 40 vezes, o limite de 0,2 mg·L⁻¹. No total, foram oito amostras que excederam o valor limite, incluindo todas de água de açude.

O conteúdo de Fe foi maior em várias amostras, quando comparado com o alumínio. Para o ferro, os resultados entre as águas de açude não apresentam grandes diferenças, com exceção da amostra A4. Entre as amostras de água subterrâneas, um comportamento diferente foi observado. O valor mais alto, 2,7 mg·L⁻¹, foi medido na amostra P1, enquanto que, na maioria dessas amostras foram medidas baixas concentrações do elemento. No entanto, um total de nove amostras apresentou concentração de ferro excedendo o valor recomendado, incluindo todas as seis amostras de água de açude.

Entretanto, altas concentrações de Mn foram encontradas em três amostras: o valor mais alto, 2,8 mg·L⁻¹, foi medido na amostra A3 e valores inferiores de 2,3 e 0,94 mg·L⁻¹, foram medidos nas amostras P1 e A4, respectivamente. As mesmas oito amostras, como no caso do alumínio, apresentaram concentração de Mn superior ao valor recomendado de 0,1 mg·L⁻¹.

O Ba foi encontrado em todas as amostras analisadas e seu conteúdo não apresenta grandes variações no conjunto. No entanto, em duas amostras os valores foram diferenciados, o maior valor de concentração na amostra P2 (0,88 mg·L⁻¹) que ultrapassa o valor limite de 0,7 mg·L⁻¹ e na amostra P7 que apresenta concentração de 0,54 mg·L⁻¹. Níveis elevados de Ba, entre 0,5 e até 23 mg·L⁻¹, foram relatados em águas de poços localizados no leito rochoso do aquífero no sudoeste de Nova York (MOORE, 1984). Na ausência de fontes antropogênicas, os autores sugerem como causa dos altos valores a dissolução da barita (BaSO₄), um processo ampliado pela remoção de sulfato pela atividade de micro-organismos. Este mineral também está presente na área de estudo e pode ter contribuído para os valores de Ba no aquífero.

A título de comparação com as informações apresentadas até agora, na Tabela 14 são apresentadas as concentrações de elementos minoritários e traços nas águas subterrâneas de aquíferos cristalinos em outras regiões do mundo. São reportados os resultados da mediana e, entre parêntesis, o máximo e mínimo. Os dados sobre qualidade da água na Noruega (FRIENDSTAG, 2000) incluem valor da mediana e apenas o valor máximo do elemento.

Tabela 14 - Comparação das concentrações de elementos traços com dados da literatura.

Elemento ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Flanagan (2018)	Serfes (2004)	Frendstag (2000)	Presente estudo
Cd	<1 (<1-1,5)	<1(<1-2)	0,017 (8,1)	0,096(0,02-0,56)
Pb	<1 (<1 - 12,9)	<5(<1-8)	0,36 (26)	0,50(0,13-8,1)
Cr	<1(<1 - 2,9)	<1(<1-2)	0,14 (8,9)	2,10 (0,15-24,3)
Ni	<1(<1 - 11,6)		0,53 (390)	3,85(1,7-14,0)
Cu	<1 (<1 - 416)	2 (1-4)	16 (500)	4,34 (1,6-59)
Zn	<1 (<1,28 - 463)	12 (<3-1800)	14 (3600)	2,1(0,3-163,4)
U	2,3(<1 - 3640)		2,5 (750)	29,8 (4,8-98,8)
Ba	6,7 (<1 - 114)		15 (380)	218 (101-881)
Al	<1 (<1-360)	<10 (<10-50)	13 (3600)	48 (25-1740)
Fe	<10 (<10 - 1470)	7 (2-1700)		15 (8-2711)
Mn	<1 (7,5-703)	2(<1-320)		6 (0,4-1321)

Fonte: O autor (2020).

Quando comparados os resultados para elementos traço, similaridades podem ser observadas nas faixas de concentração para Pb e Ni na maioria dos diferentes aquíferos. Faixas mais expressivas são relatadas para Cu e U por Flanagan (2018), para o Zn por Serfes (2004) e para o Cr no presente estudo. Valores máximos foram reportados por Frendstag (2000) para Cd, Pb, Ni, Cu e Zn, que sugere a litologia local como o fator dominante na concentração dos elementos na água.

Por outro lado, os valores medianos relatados neste estudo para Cd, Pb e Cu são semelhantes aos incluídos na comparação, sendo menor nos casos do Zn e maior para Cr e Ni. O valor da mediana para urânio nas águas da região Seridó é o mais elevado dos dados comparados, sendo até uma ordem maior.

O comportamento é diferente quando comparados os dados relacionados às concentrações de Ba, Al, Fe e Mn. Analisado o conjunto, os valores relatados por Serfes (2004) e Flanagan (2018) para esses elementos são semelhantes entre si. No entanto, no presente estudo, foram obtidos valores máximos para Ba, Fe e Mn superiores aos outros estudos, enquanto que, para o estudo realizado por Frendstag (2000) na Noruega, é destacado o resultado para Al. Quando a mediana é considerada, valores máximos também são destacados para os quatro elementos encontrados neste estudo.

Como resultado da comparação, pode-se concluir que, os níveis de grande parte dos elementos traços, exceto U, Cr e Ni nas águas subterrâneas da região estudada não são altos. No entanto, elementos como Ba, Al, Fe e Mn aparecem, em geral, em concentrações mais elevadas, especialmente o Ba. A causa desse resultado pode ser a combinação da geologia local e condições do aquífero.

Para avaliar os resultados em águas superficiais, estes são comparados com os reportados por Skjekvale (2006), obtidos da análise de amostras de água de lagos na Noruega. Os dados a serem comparados são apresentados na Tabela 15. As informações disponibilizadas incluem os valores mínimos e máximos e das medianas.

Tabela 15 - Comparação dos resultados nas amostras de água superficial

Elemento ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SKJEKVALE (2006)	Presente estudo
Cd	<0,2 (<0,2-1,0)	0,025 (0,016 -0,052)
Pb	0,17 (0,03-1,5)	0,82 (0,13-2,5)
Cr	<0,1 (<0,1-2)	2,7 (0,25-8,5)
Ni	0,2 (<1-2,5)	5,3 (0,9-7,9)
Cu	<0,2 (<0,2 - 37)	8,0 (4-22)
Zn	3,6 (<0,3 - 140)	7,1 (1,4-59,5)
Ba	2,4 (até 100)	231 (146-412)
Al	35 (0,1 - 102)	2708 (111 - 7933)
Fe	51 (<15 - 300)	2064 (967 - 3758)
Mn	2,3 (<0,2-300)	262 (20- 2795)

Fonte: O autor (2020).

Foram constatadas diferenças entre ambos os estudos para praticamente todos os elementos. O comportamento geral é de valores medianos e intervalos mais expressivos nos resultados obtidos no presente estudo. Apenas o Cd apresentou baixos teores nas amostras de água de açude, também nos casos do Cu e, especialmente do Zn, cuja faixa reportada por Skjekvale (2006) é muito maior. Novamente os elementos Ba, Al, Fe e Mn são destaques, cujos valores medianos e máximos são bem superiores.

Nas águas superficiais, o aporte dos elementos é promovido pelo intemperismo do leito rochoso e depósitos superficiais da bacia. Portanto, as características geológicas locais combinadas com a taxa de degradação das rochas podem definir as características básicas dessas águas em termos do conteúdo de elementos e traços minoritários (SKJEKVALE, 2006).

Um fator relevante para o resultado da comparação pode ser o fato dos reservatórios serem afetados pelas políticas de manejo, aumentando o efeito dos outros fatores mencionados.

6.1.4 Caracterização radiométrica das amostras de água

Além dos índices totais de atividade alfa e beta, que caracterizam globalmente a atividade devido à presença de radionuclídeos emissores destas partículas nesta ordem, foram medidas as concentrações de atividade dos isótopos naturais de U (^{238}U , ^{234}U e ^{235}U), bem como, do ^{226}Ra . O valor do ^{40}K foi calculado a partir do valor de concentração total de potássio, considerando que, 1 mg de K equivale a 0,028 mBq de ^{40}K (BARKER, 1963). O resumo estatístico dos resultados destas medidas foi detalhado na Tabela 16.

Tabela 16 - Estatística descritiva dos diferentes parâmetros radiológicos.

Origem da água	Parâmetro	Média	Mediana	Intervalo	Intervalo interquartilício	Desvio Padrão	CV (%)
Açude (n=6)	Alfa Total	0,175	0,105	0,640	0,220	0,241	137,7
	Beta Total	1,776	1,19	3,930	2,085	1,501	84,5
	^{238}U	0,044	0,030	0,100	0,073	0,0397	90,2
	^{235}U	0,0022	0,0015	0,005	0,003	0,0018	83,1
	^{234}U	0,0548	0,035	0,116	0,097	0,049	89,4
	^{226}Ra	0,233	0,215	0,302	0,262	0,129	55,3
	^{40}K	0,638	0,465	1,970	0,770	0,736	115,2
Poço (n=8)	Alfa Total	0,518	0,340	1,560	0,888	0,570	110,0
	Beta Total	3,623	2,05	9,30	6,71	3,65	100,8
	^{238}U	0,487	0,369	1,129	0,770	0,418	85,8
	^{235}U	0,0204	0,012	0,053	0,035	0,0194	95,1
	^{234}U	0,731	0,511	1,661	1,250	0,643	87,9
	^{226}Ra	0,466	0,378	1,206	0,628	0,409	87,8
	^{40}K	0,570	0,43	1,690	0,500	0,543	95,2

Valores em $\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, exceto CV.

Fonte: O autor (2020).

Como nas análises anteriores, a média dos dados resulta ser maior que a mediana. Essa diferença, que aparece para todos os parâmetros, foi mais pronunciada nos resultados das águas de poço, especialmente para os índices de atividade alfa e beta total. Apenas os valores da média e mediana obtidos para o ^{226}Ra em águas superficiais, apresentaram pequenas diferenças.

Ao comparar as medidas de tendência central entre os resultados obtidos para as águas de açude e poço, percebe-se que, o valor da média dos parâmetros nas amostras de água de poço foi superior, especialmente para os diferentes isótopos de U. Comportamento similar foi observado para a mediana, embora os valores para o índice de atividade alfa e beta total, bem como, para o ^{40}K , sejam muito semelhantes. Os valores de CV mostrados na Tabela 16 são altos, superiores a 50%, chegando até 137,7% no parâmetro Alfa Total em amostras de água de açude.

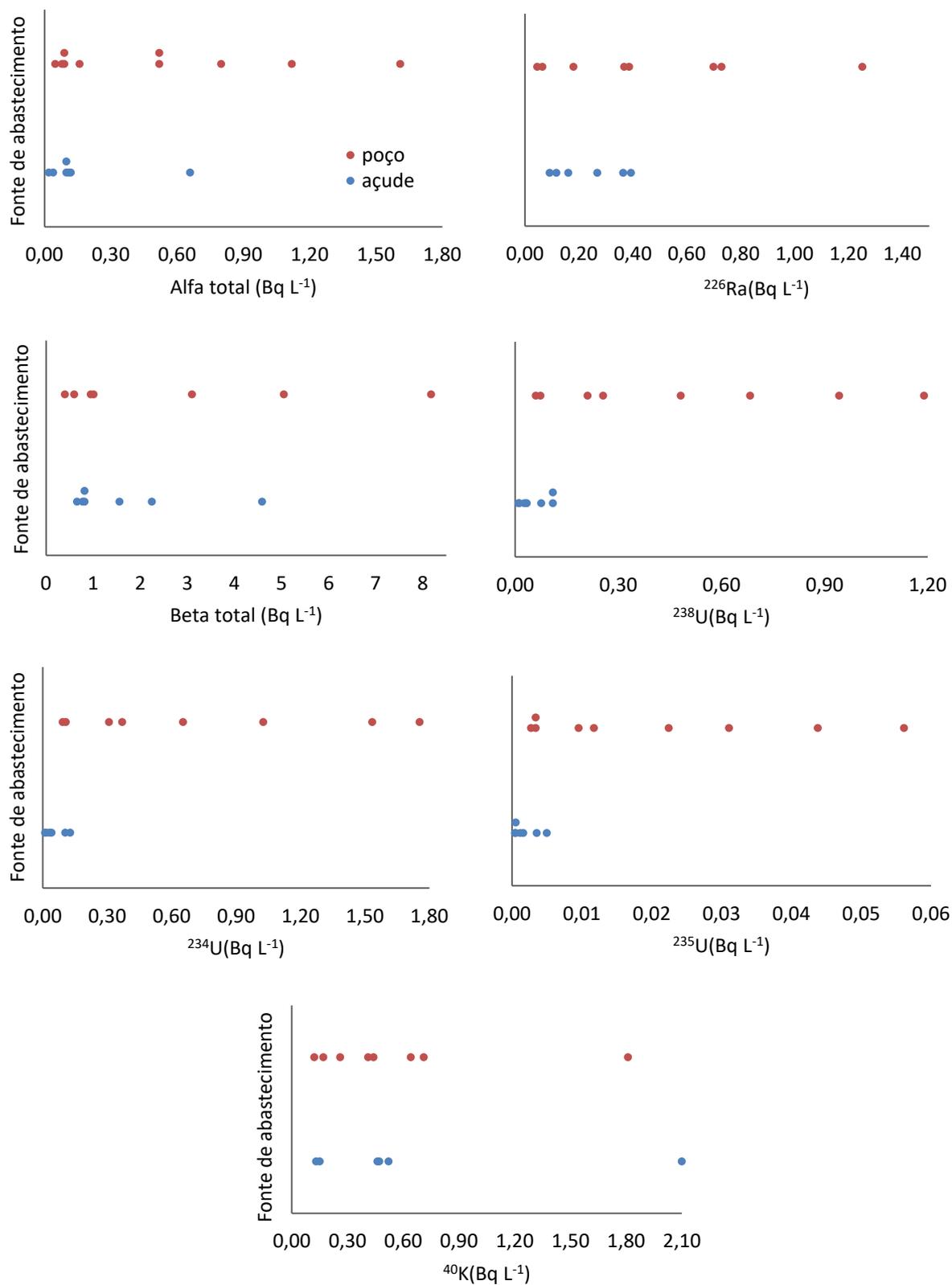
A partir dos gráficos dos pontos individuais, que aparecem na Figura 28, foi analisada a distribuição dos dados e sua influência nas medidas de tendência central e dispersão. Pode ser visto que, os dados nas amostras de água de poço são distribuídos em intervalos mais amplos, com exceção dos registros para ^{40}K . As diferenças são mais notáveis para as atividades dos isótopos de urânio. Essa dispersão acentuada é mais representativa para as amostras de água de poço.

Além de apresentar grande dispersão nos dados, na série correspondente às amostras de água de poço é comum encontrar alguns dados à direita do agrupamento principal para todos os parâmetros radiológicos estudados. Nas amostras de água de açude, este comportamento é muito perceptível no caso do ^{40}K e, em menor grau, dos índices totais de atividade alfa e beta.

Outro fato notável nos gráficos da Figura 28 foi o centro das series de dados. As séries obtidas de amostras de açude estão bem agrupadas para valores menores em cada parâmetro e, conseqüentemente, no centro de cada série aparecem valores menores, e esse comportamento pode ser observado nos valores médios e medianos, sempre menor neste tipo de fonte de abastecimento de água. Em geral, pode-se argumentar que, os dados registrados para os parâmetros radiológicos não estão em conformidade com uma distribuição normal, especialmente aqueles medidos nas amostras de água de poço.

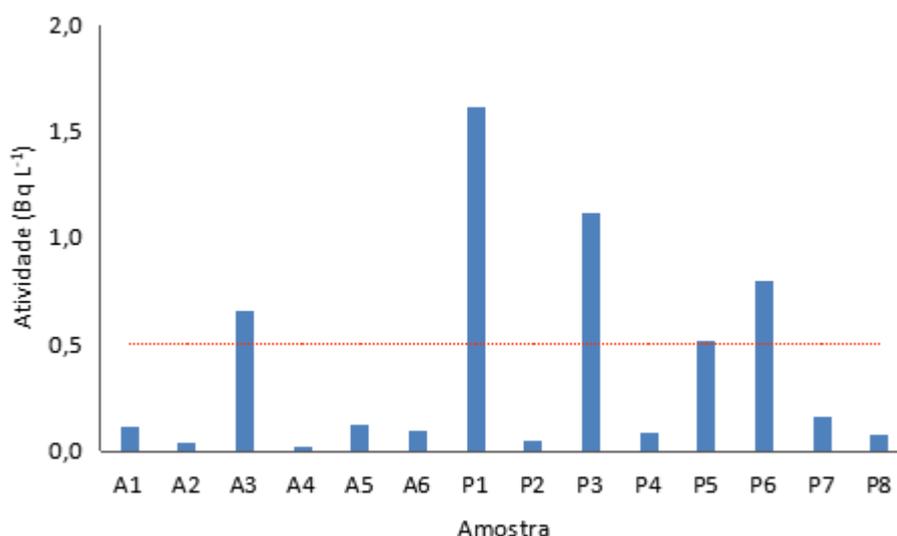
Como já indicado, a determinação do índice de atividade permite ter uma ideia da proporção de emissores alfa na água. Os diferentes valores obtidos para este índice são mostrados na Figura 29, destacando a presença de várias amostras com resultados relativamente altos, principalmente para as amostras de água de poço. O valor utilizado como referência foi de $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ (linha vermelha na figura), conforme limite de permissividade indicado pelo Ministério da Saúde.

Figura 28 - Gráficos de valores individuais dos parâmetros radiológicos das amostras.



Fonte: O autor (2020).

Figura 29 - Valores do índice Alfa Total nas amostras de água.



Linha de pontos representa valor máximo permitido: 0,5 mg·L⁻¹.

Fonte: O autor (2020).

Nas águas de poço a atividade alfa oscila na faixa de 0,05 até 1,61 Bq·L⁻¹, esse valor máximo correspondente à amostra P1. Esse resultado é mais de três vezes superior ao valor máximo permitido estabelecido na Portaria do Ministério da Saúde no Brasil. As amostras P3 (1,1 Bq·L⁻¹), P5 (0,52 Bq·L⁻¹) e P6 (0,8 Bq·L⁻¹) também excedem esse limite, embora muito discretamente. Entre as amostras de água de açude predominam aquelas com baixos níveis de atividade alfa total (faixa de 0,02 - 0,66 Bq·L⁻¹), apenas a amostra A3 excede o valor limite.

A geologia da região é marcada pela presença de rochas ígneas, como o granito. Neste tipo de rocha, a presença de minerais de urânio é relatada (MAURICE, 1982), a partir da qual vários emissores alfas podem ser liberados, em particular ²³⁴U, ²³⁸U e ²²⁶Ra. Em seguida, será avaliada a influência desses radioelementos nos resultados.

Na Tabela 17 são apresentados os valores dos isótopos naturais de urânio e ²²⁶Ra. As razões isotópicas ²²⁶Ra/²³⁸U, ²³⁴U/²³⁸U e ²²⁶Ra/²³⁸U também foram incluídas. Na Figura 29 é apresentada a distribuição dos dados por amostra.

Tabela 17 - Concentração de atividade dos isótopos estudados e relações isotópicas.

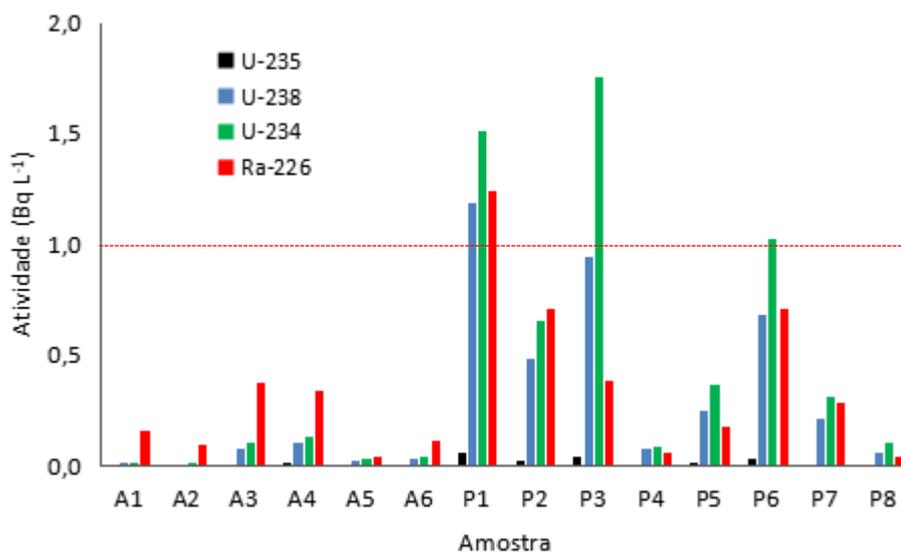
Amostra	Atividade (Bq·L ⁻¹)				Relações isotópicas		
	²²⁶ Ra	²³⁸ U	²³⁵ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra/ ²³⁸ U	²³⁵ U/ ²³⁸ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U
A1	0,16	0,012	0,0006	0,015	13	0,0465	1,3
A2	0,092	0,009	0,0004	0,011	9,9	0,0465	1,2
A3	0,36	0,08	0,0036	0,10	5,0	0,0470	1,4
A4	0,34	0,11	0,005	0,13	3,1	0,0463	1,2
A5	0,046	0,027	0,0012	0,034	1,7	0,0466	1,3
A6	0,12	0,034	0,0017	0,048	3,5	0,0469	1,1
P1	1,2	1,2	0,056	1,5	1,1	0,0467	1,3
P2	0,73	0,48	0,022	0,65	1,5	0,0464	1,4
P3	0,39	0,94	0,044	1,8	0,41	0,0460	1,9
P4	0,058	0,074	0,0035	0,087	0,79	0,0469	1,2
P5	0,18	0,25	0,012	0,37	0,72	0,0466	1,5
P6	0,70	0,68	0,031	1,0	1,0	0,0457	1,5
P7	0,29	0,21	0,010	0,31	1,4	0,0460	1,5
P8	0,046	0,06	0,0028	0,11	0,76	0,0470	1,8

Fonte: O autor (2020).

No gráfico da Figura 30 são observados diferentes comportamentos para as amostras de água. Nas águas de açude, a concentração de atividade segue a ordem $^{226}\text{Ra} \gg ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U} \gg ^{235}\text{U}$. Considerando esse comportamento, o ^{226}Ra é o principal contribuinte para o índice de atividade alfa total. No entanto, seus níveis não excedem o limite de $1,0 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ orientado para este radionuclídeo.

Nas águas de poço, os radionuclídeos não exibem o mesmo comportamento em todas as amostras. Assim, para P2 e P7, a atividade dos radionuclídeos segue a sequência indicada para as águas de açude: $^{226}\text{Ra} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U} \gg ^{235}\text{U}$, embora a atividade do ^{226}Ra seja agora muito semelhante a do ^{234}U . Nas outras amostras, a atividade de ^{226}Ra é menor que a de ^{234}U , sendo também menor que a de ^{238}U para algumas amostras. Portanto, considerando os radionuclídeos medidos, nas águas de poços, a contribuição para o índice de atividade alfa total é principalmente devido aos isótopos de urânio. Apenas a amostra P1 apresentou concentração de atividade de ^{226}Ra acima do limite estabelecido de $1,0 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 30 - Concentração de atividade de ^{235}U , ^{238}U , ^{234}U e ^{226}Ra nas amostras de água.

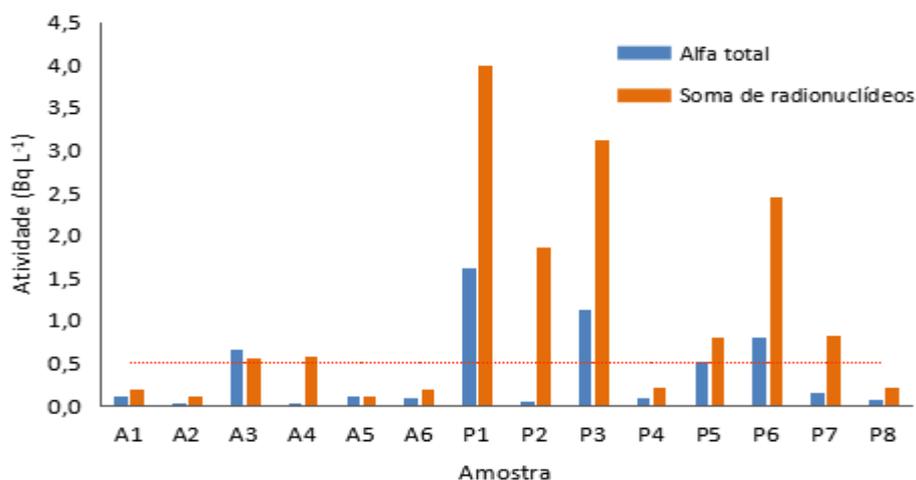


Linha de pontos representa valor máximo permitido para ^{226}Ra : 1,0 Bq·L⁻¹.

Fonte: O autor (2020).

Os resultados das medidas de radionuclídeos específicos também permitem avaliar o desempenho da metodologia alfa total usada neste estudo. A Figura 31 permite observar os valores da atividade alfa total determinada mediante procedimento analítico e os calculados a partir da soma da atividade dos isótopos naturais de U e ^{226}Ra para cada amostra. A linha pontilhada representa o limite de 0,5 Bq·L⁻¹.

Figura 31 - Atividade alfa total medida e calculada.



Linha de pontos representa valor máximo permitido para atividade alfa total: 0,5 Bq·L⁻¹.
Atividade alfa calculada: soma das atividades dos radionuclídeos ^{235}U , ^{238}U , ^{234}U e ^{226}Ra

Fonte: O autor (2020).

Na Figura 31, resulta evidente a grande diferença entre os valores de atividade alfa obtidos pelas duas vias, especialmente em várias amostras de água de poço. Pode-se apreciar que os valores calculados a partir da soma da atividade dos radionuclídeos permitem detectar oito amostras ultrapassando o valor limite, três a mais (A4, P2 e P7) do que consegue a medida mediante a metodologia de evaporação e medição em contador proporcional. Além disso, os valores de atividade alfa total são bastante menores que o valor da soma, subestimando, consequentemente, a atividade alfa nas amostras.

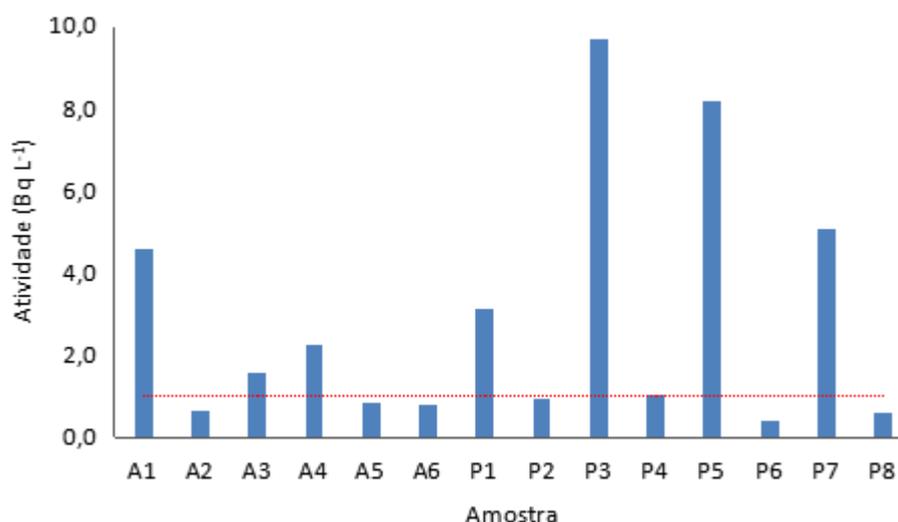
As diferenças encontradas são lógicas, considerando o desempenho notável dos sistemas modernos baseados em espectrometria de massa para a medida de radionuclídeos (especialmente dos isótopos naturais do U) e as limitações da metodologia para medida da atividade alfa total. Conforme indicado na secção 4.6.2.1, diferentes aspectos podem influenciar no desempenho limitado da metodologia para a medida alfa total utilizada no trabalho. Relacionado ao instrumento, deve-se mencionar o uso de plaquetas com área reduzida, o que permite acomodar apenas pequenas quantidades de sais de modo a não ultrapassar o valor de espessura de massa recomendado na análise de emissores alfa. Esta situação é agravada quando são consideradas as características das amostras, que apresentam elevada salinidade. Essa característica impede o uso de volumes apreciáveis, diminuindo a sensibilidade do método.

A restrição imposta pelo tamanho das plaquetas não pode ser evitada. A dificuldade derivada da salinidade da amostra poderia ser mitigada usando uma metodologia que inclua a separação dos radionuclídeos da matriz da amostra antes de ser medida no contador.

Os resultados do índice de atividade beta total, apresentados na Figura 32, indicam a presença de níveis mais altos nas águas de poço. No total, 8 amostras, cinco de poço e três de açude, ultrapassaram o valor máximo permitido de $1,0 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$.

Entre as fontes de água de açude, a atividade variou na faixa de 0,66 até $4,6 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, com as amostras A1 ($4,6 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$), A3 ($1,7 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$) e A4 ($1,6 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentando valores acima do limite. Cinco amostras de água de poço (mais da metade) mostram altos níveis de atividade beta total, excedendo o valor máximo permitido entre 3 e 10 vezes. São destacadas as amostras P3 ($9,7 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$), P5 ($8,2 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$), P7 ($5,0 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$) e P1 ($3,1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figura 32 - Valores do índice Beta Total nas amostras de água.



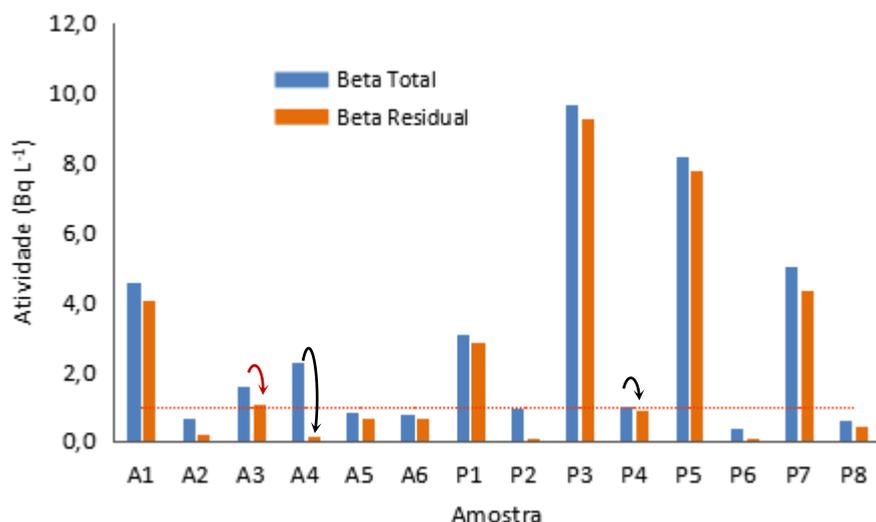
Linha de pontos representa valor máximo permitido para atividade beta total: 1 Bq·L⁻¹.

Fonte: O autor (2020).

Dada à abundância do elemento K, seu isótopo instável ⁴⁰K pode contribuir para esses resultados. Ao subtrair a atividade deste radionuclídeo do valor da atividade beta total, foi obtido o resultado chamado de Atividade Beta Residual. Para avaliar visualmente a contribuição do ⁴⁰K para a atividade beta nas amostras, foram plotados simultaneamente os dados de atividade beta total e beta residual (Figura 33). Na figura as setas indicam as amostras para as quais a atividade beta residual resulta em valores abaixo e muito perto do valor máximo permitido.

Pode-se apreciar que a contribuição do ⁴⁰K para as amostras com valores acima do valor máximo permitido é modesta. Assim, para as amostras de água de poço que ultrapassaram 1,0 Bq·L⁻¹, esse radionuclídeo contribui apenas para diminuir o valor do índice na amostra P4 a nível um pouco abaixo do permitido. Entre as amostras de água de açude, o efeito é acentuado na amostra A4, uma vez que o valor do índice cai de 2,2 Bq·L⁻¹ para 0,16 Bq·L⁻¹, indicando que, neste caso, ⁴⁰K é responsável por 92% da atividade beta total na amostra. Fato que também se mostrou significativo para a amostra A3, cerca de 30% da atividade, considerando que o índice caiu de 1,6 Bq·L⁻¹ para 1,1 Bq·L⁻¹.

Figura 33 - Valores de Atividade Beta Total e Residual nas amostras de água.



Linha de pontos representa valor máximo permitido para atividade beta total: 1 Bq·L⁻¹.

Fonte: O autor (2020).

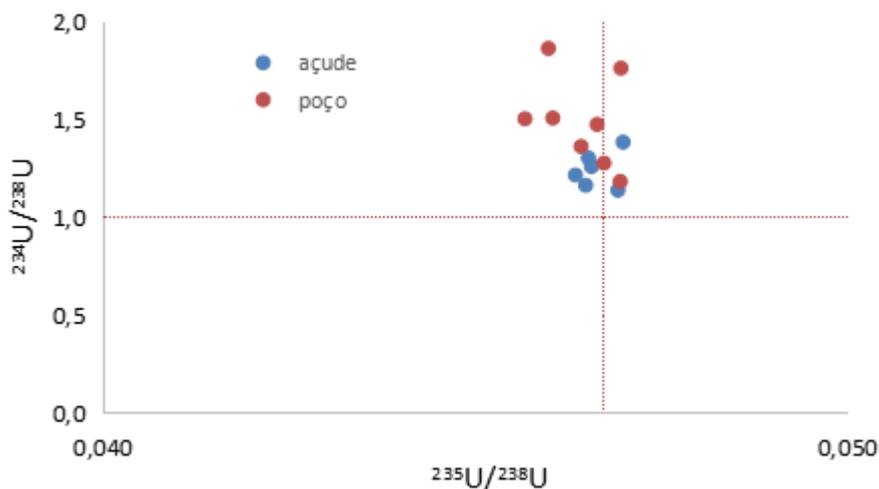
Para o caso da atividade beta, não houve análises de radionuclídeos específicos (desconsiderando o ⁴⁰K), especialmente ²²⁸Ra e ²¹⁰Pb, considerados os principais responsáveis pelos níveis de atividade beta em águas naturais, portanto, não foi possível avaliar o desempenho da metodologia de medida beta total, conforme foi realizado com a medição alfa total.

6.1.4.1 Avaliação do estado de equilíbrio radioativo na série do urânio

A distribuição das razões de atividade ²³⁴U/²³⁸U e ²³⁵U/²³⁸U (dados da Tabela 17), calculadas para as amostras de água de açude e poço, é mostrada na Figura 34. As linhas vertical e horizontal tracejadas e na cor vermelha representam o valor esperado da relação ²³⁵U/²³⁸U (0,0467) e o equilíbrio secular ²³⁴U/²³⁸U = 1, respectivamente.

Conforme observado na Figura 34, as amostras aparecem distribuídas na linha que indica o valor esperado da relação ²³⁵U/²³⁸U. O valor médio desta razão calculado a partir dos dados de todas as amostras foi de $0,0465 \pm 0,0004$, muito semelhante ao reportado na literatura (0,0467). Este resultado demonstra que, nas águas analisadas o urânio tem origem exclusivamente de fontes naturais.

Figura 34 - Distribuição das razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas amostras de água.

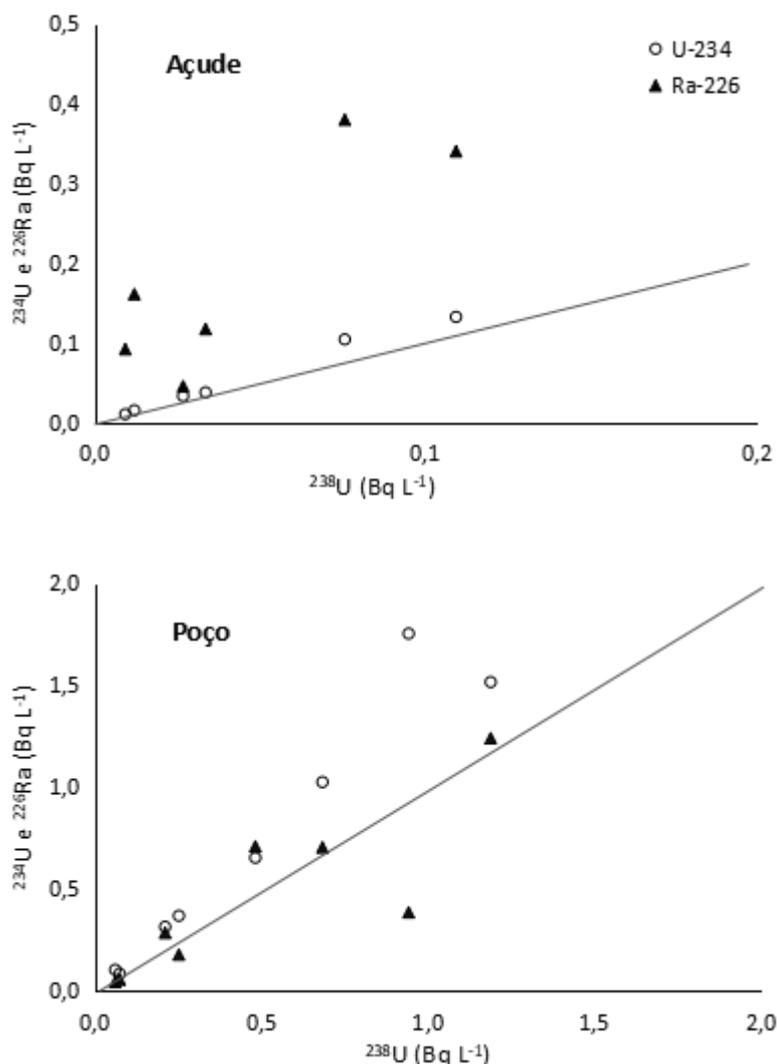


Linha de pontos horizontal indica equilíbrio secular: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$.
 Linha de pontos vertical indica valor esperado da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$: 0,0467.
 Fonte: O autor (2020).

Comportamento diferente foi observado para a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, uma vez que, todas as amostras partem da linha horizontal indicativa do equilíbrio secular, em direção a valores maiores que 1. Duas amostras, P3 e P8, estão um pouco separadas das demais, com valores próximos a 2. Valores superiores a 1 para a relação $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ são habituais nas águas superficiais e subterrâneas devido à remoção preferencial de ^{234}U dos minerais (PRIESTLEYA, 2018; LOWSON, 2013). Diversos processos de fracionamento foram propostos para explicar este fenômeno, tais como: ejeção direta do ^{234}Th à água devido ao recuo alfa durante o decaimento do ^{238}U ; oxidação de ^{234}U a U hexavalente solúvel durante o decaimento; e lixiviação de ^{234}U ocupando sítios de rede cristalina danificados por radiação após o decaimento alfa do ^{238}U .

O estado da condição de equilíbrio do ^{238}U relativo a seus produtos de decaimento, ^{234}U e ^{226}Ra , pode ser avaliada visualmente em detalhe por meio dos gráficos que aparecem na Figura 35. A linha diagonal indica a condição de equilíbrio secular, sendo que, os dados relativos ao ^{226}Ra e ^{234}U são representados com triângulo e círculo, respectivamente.

Figura 35 Comportamento dos isótopos ^{234}U e ^{226}Ra versus ^{238}U nas águas de açude e poço.



Fonte: O autor (2020).

Conforme se pode observar pelos gráficos da Figura 35, a atividade do ^{238}U nas amostras de açude é baixa, até uma ordem de grandeza menor que para as amostras de poço. Quando considerada a origem da água (açude ou poço) os gráficos revelam dois cenários. O primeiro indica que todas as amostras retiradas de açudes apresentam valores de atividade para o ^{234}U e ^{226}Ra superiores à atividade dos isótopos de urânio ^{238}U , situação refletida na posição dos dados acima da linha representativa do equilíbrio secular. No caso do ^{234}U , pode-se apreciar que os dados aparecem homogeneamente distribuídos na vizinhança da linha indicativa do equilíbrio, daí a semelhança dos valores da razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (1,1 a 1,4). No entanto, o desequilíbrio é acentuado no caso do ^{226}Ra , especialmente para as amostras com menor atividade do progenitor. Para esse radionuclídeo também foi encontrada grande dispersão dos resultados, com valores da razão isotópica $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ na faixa de 1,7 a 13.

O segundo cenário é marcado pela distribuição dos dados para o ^{226}Ra nas amostras de poço, ao redor da linha indicativa do equilíbrio, com valores de atividade maiores, menores e ainda muito similares, à atividade de ^{238}U , resultando em valores da razão isotópica $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ variando entre 0,41 e 1,5. Nesse grupo de oito amostras, duas apresentaram valores próximos à unidade (condição próxima ao equilíbrio radioativo), quatro amostras apresentaram valores menores que 1, enquanto outras duas apresentaram valores próximos a 2. Já para o ^{234}U , encontrou-se que, todas as amostras de poço apresentaram valores mais elevados quando comparado ao ^{238}U , portanto, todos os valores calculados da razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ foram superiores a 1 (1,3 a 1,9). Esse resultado indica desequilíbrio maior para os isótopos de urânio avaliados nas amostras de água de poço, quando comparado com as amostras de açude.

A atividade em solução dos radionuclídeos ^{234}U e ^{226}Ra é resultado da combinação de fatores que afetam a solubilidade, bem como, da contribuição do recuo alfa. Embora o recuo alfa favoreça a mobilidade de ambos radionuclídeos (^{226}Ra e ^{234}U), não explica as grandes diferenças entre os valores de atividade, bem como, a grande dispersão dos valores para o ^{226}Ra , especialmente nos açudes. Sendo elementos com comportamento químico diferenciado, os resultados indicam a ocorrência de processos que favorecem, em maior medida, a solubilidade do ^{226}Ra para a solução, sendo o efeito de intensidade variável nos açudes, associado as diferentes condições que podem acontecer nesses sistemas. Assim, esses fatores influem de maneira dominante sobre o estado de equilíbrio radioativo.

A ocorrência de Ra é amplamente controlada pelas suas propriedades geoquímicas, principalmente sorção, dessorção e troca iônica e, possivelmente, coprecipitação com a barita (SZABO, 2012). Quando os sistemas apresentam características como alto conteúdo de matéria orgânica e/ou confinamento hidrológico, que levam à rápida transformação de espécies redox como ferro e manganês, o aumento relativo da mobilidade do Ra (menor adsorção do elemento) é provável, mesmo que o Ra não seja abundante no leito rochoso ou sedimento.

No caso dos açudes, a matéria orgânica acumulada nos sedimentos do fundo é transformada, consumindo o oxigênio dissolvido, situação potenciada nas condições de estratificação térmica que acontece frequentemente nos reservatórios (CHAPMAN, 1996). Esse processo leva ao aparecimento de condições que favorecem a dissolução redutiva de Fe e Mn, limitando a absorção potencial de Ra sobre os oxidróxidos reativos destes metais, com o consequente aumento relativo da mobilidade do Ra. Essas condições, por sua vez, podem favorecer a espécie de U(IV) sobre o U(VI), diminuindo a mobilidade do elemento.

Conforme mostrado, os resultados de Fe e Mn indicam concentrações mais elevadas desses elementos nas amostras de açude, o que sugere condições mais favoráveis para a

formação das espécies solúveis. Além disso, os teores elevados de sais dissolvidos podem ter contribuído para limitar a adsorção dos radionuclídeos devido a competição com cátions presentes na água.

Nos poços, por outro lado, foram encontradas condições geoquímicas que afetam de forma diferenciada a solubilidade do ^{226}Ra . Assim, em duas das amostras a atividade de ^{226}Ra foi inferior à do ^{238}U , especialmente na amostra P3, resultando em valores de $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ inferiores a 1. Apenas duas amostras (P2 e P7) apresentaram valores de atividade de ^{226}Ra superiores ao ^{238}U , embora muito similar ao ^{234}U . Em geral, esses resultados sugerem condições oxidantes que favorecem a formação da espécie solúvel U(VI), bem como, a formação de oxidróxidos de Fe e Mn, com sítios ativos onde pode acontecer a adsorção, relativamente mais elevada, do ^{226}Ra . Considerando que a solubilidade dos radionuclídeos ^{238}U e ^{234}U é afetada por igual para determinadas condições no aquífero, os valores mais elevados de atividade do ^{234}U evidenciam a sua mobilidade preferencial causada pelos processos decorrentes do recuo alfa.

6.1.4.2 Cálculo de dose

Conforme mostrado em discussão prévia, a triagem alfa e beta total possibilita identificar a presença de níveis de atividade acima do recomendado. As análises específicas demonstraram que os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U contribuem para os valores de atividade alfa total, embora a contribuição do ^{235}U pode ser desconsiderada pelos seus baixos níveis. Nesse caso é recomendado pelo WHO (2011) comparar os resultados dos radionuclídeos com o correspondente valor guia (ver Tabela 3). Quando esses valores são excedidos, o limite anual de dose de 0,1 mSv pode ser ultrapassado pelo consumo da água. Ao serem identificados os radionuclídeos, a soma dos valores de atividade deve ser considerada para verificar a possibilidade de superar o valor de referência. A Equação 8 foi utilizada para formulação dos cálculos.

$$\sum_i \frac{C_i}{GL_i} \leq 1 \quad (8)$$

Sendo: C_i a atividade medida para cada radionuclídeo e GL_i o correspondente valor guia. Os valores de atividade dos radionuclídeos e os resultados dos cálculos são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores de atividade e soma para os radionuclídeos estudados.

Amostra	Atividade (Bq·L ⁻¹)				Valor da soma
	²²⁶ Ra (1)	²³⁸ U (10)	²³⁵ U (1)	²³⁴ U (1)	
A1	0,16	0,012	0,0006	0,015	0,18
A2	0,092	0,009	0,0004	0,011	0,10
A3	0,36	0,08	0,0036	0,10	0,18
A4	0,27	0,11	0,005	0,13	0,42
A5	0,12	0,027	0,0012	0,031	0,15
A6	0,39	0,034	0,0017	0,04	0,44
P1	1,2	1,2	0,056	1,5	2,9
P2	0,73	0,48	0,022	0,65	1,5
P3	0,39	0,94	0,044	1,7	2,3
P4	0,065	0,074	0,0034	0,09	0,17
P5	0,18	0,26	0,012	0,37	0,59
P6	0,70	0,68	0,031	1,0	1,8
P7	0,37	0,21	0,010	0,31	0,71
P8	0,046	0,06	0,0028	0,11	0,16

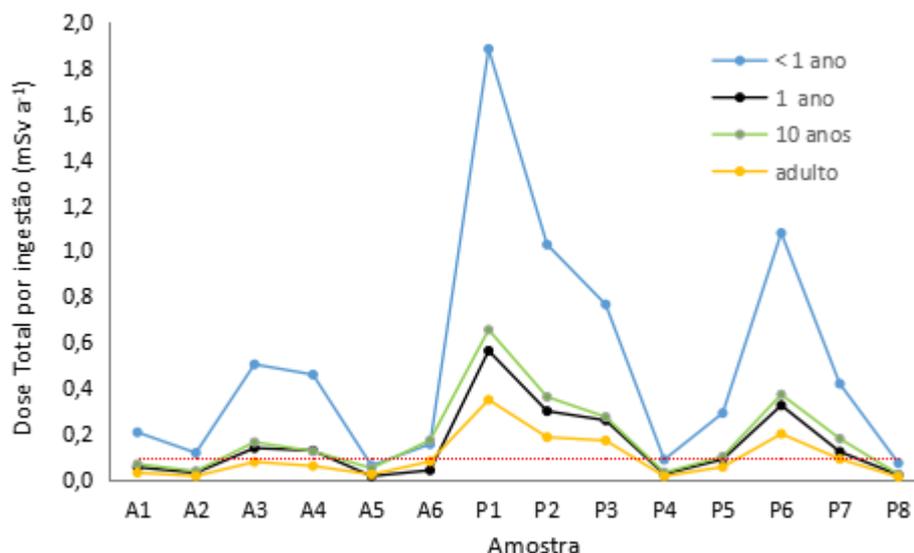
Nota: entre parêntesis reporta-se o nível guia para o radionuclídeo.

Fonte: O autor (2020).

Quando considerados os radionuclídeos individuais, as atividades do ²²⁶Ra e ²³⁴U ultrapassaram o valor guia correspondente para a amostra P1. Também nas amostras P3 e P6, a atividade do ²³⁴U foi superior ao valor guia, que é de 1 Bq·L⁻¹. A amostra P2, a pesar de não apresentar valores de atividade acima dos de referência para qualquer radionuclídeo, a soma das atividades ultrapassa o valor de 1. No total, quatro amostras acumularam valores soma acima de 1. O resultado sugere que o consumo dessas águas poderia resultar num valor de dose acima de 0,1 mSv·a⁻¹.

Para elucidar a situação, foram estimados os valores de dose efetiva anual a partir da Equação 7 e com base em diferentes faixas etárias. O isótopo ²³⁵U não foi considerado nos cálculos, uma vez que os valores de atividade são muito baixos e o valor do seu coeficiente de conversão de dose é similar ao dos outros isótopos de urânio. Os resultados obtidos foram utilizados para elaborar o gráfico que aparece na Figura 36.

Figura 36 - Distribuição dos valores de dose efetiva para as diferentes faixas etárias.



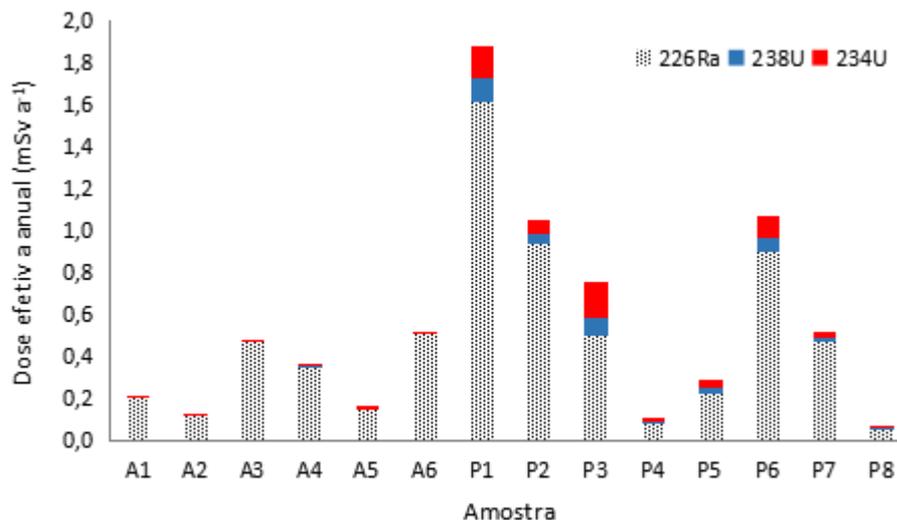
Fonte: O autor (2020).

A partir do gráfico pode-se observar que as doses mais elevadas foram reportadas para as crianças com menos de 1 ano. Nessa idade, os valores de doses para quase todas as amostras (exceto A5, P4 e P8) são superiores a 0,1 mSv (linha vermelha de pontos no gráfico). Não foram observadas diferenças grandes para as outras faixas etárias, que apresentaram doses menos expressivas. Com o aumento da idade, as doses para as amostras P2 e P3 são similares e ligeiramente inferiores à dose calculada para a amostra P6. Para uma pessoa adulta, os valores de dose são superiores a 0,1 mSv·a⁻¹ apenas para as amostras P1, P2, P3 e P6, corroborando com a estimativa feita pela soma das atividades individuais (Tabela 19).

As doses mais elevadas são derivadas do consumo de água dos poços (excetuando as amostras P4 e P8) e da água de dois açudes (A3 e A4). É importante salientar que, o consumo de água procedente de três poços (P1, P2 e P6) resultam em doses efetivas, à crianças com menos de 1 ano, ainda acima do valor de referência de 1 mSv·a⁻¹ para exposição a radionuclídeo em água potável recomendado pelos Padrões Internacionais de Segurança Básica (International Basic Safety Standards pelas siglas em inglês) (IAEA, 2014), sendo os valores de 1,88 mSv·a⁻¹ (P1), 1,03 mSv·a⁻¹ (P2) e 1,08 mSv·a⁻¹ (P6).

A contribuição para a dose de cada radionuclídeo é diferente, dependendo do valor correspondente ao coeficiente de conversão de dose e concentração de atividade na amostra. A modo de ilustração, na Figura 37 é apresentada a contribuição dos radionuclídeos para os valores de dose calculados para crianças de 1 ano.

Figura 37 - Contribuição dos diferentes radionuclídeos para a dose total.



Valores calculados para crianças de menos de 1 ano.

Fonte: O autor (2020).

Fica evidente o aporte do ^{226}Ra para o valor de dose, especialmente para as amostras de água superficial. Embora a atividade do ^{234}U seja mais elevada na maioria das amostras de água subterrânea, o maior valor do fator de conversão de dose do ^{226}Ra compensa a diferença. O resultado é relevante, pois ao considerar o tratamento da água, deve-se utilizar um processo que permita diminuir os níveis de ^{226}Ra , embora seja importante considerar a eliminação simultânea dos radionuclídeos de urânio.

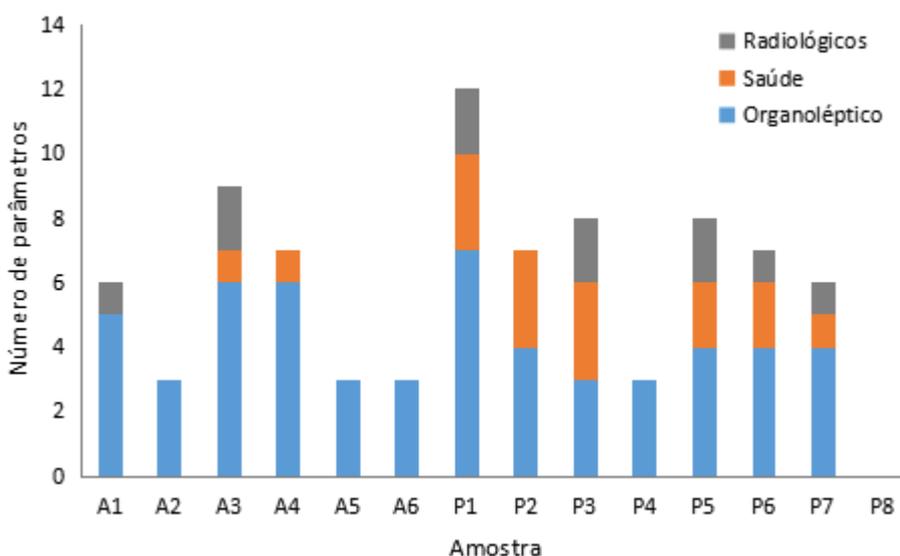
Embora os resultados indiquem a existência de risco radiológico, especialmente para as fontes de água com níveis elevados de radionuclídeos e que, resultam em taxas de dose acima do valor de referência de $1,0 \text{ mSv} \cdot \text{a}^{-1}$, é importante realizar estudos adicionais para se ter uma perspectiva completa da situação na região. Tendo em conta que os cálculos de dose são baseados em dados de concentração de atividade dos radionuclídeos e taxa de ingestão de água, uma avaliação detalhada das doses será possível, apenas, a partir de informação acerca dos níveis de concentração de atividade medidos ao longo do tempo, bem como, dos hábitos de consumo de água da população local.

6.2 RESUMO DA AVALIAÇÃO DOS PADRÕES DE POTABILIDADE CONSIDERADOS

Ao longo do texto, diferentes parâmetros de qualidade foram apresentados e analisados nas fontes de água da região do Seridó Oriental. A maioria deles, está incluído nos regulamentos estabelecidos pelo Ministério da Saúde, objetivando a garantia da qualidade e segurança das fontes de água.

Os resultados da caracterização física, química e radiológica dos recursos hídricos analisados indicam a presença de várias alterações que afetam a qualidade da água. Somente as concentrações de nitrito ficaram abaixo do limite de detecção em todas as amostras ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Como resumo, na Figura 38 é apresentada a distribuição do número de parâmetros que falharam em cada amostra.

Figura 38 - Distribuição dos parâmetros com alterações nas amostras.



Fonte: O autor (2020).

Os parâmetros foram agrupados de modo a permitir avaliação do padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde (Saúde), padrão radiológico (Radiológicos) e padrão organoléptico (Organoléptico) de potabilidade. O gráfico da Figura 37 permite ter uma definição do estado atual dos recursos hídricos, com base nos resultados do estudo.

Pode-se observar que, as falhas mais frequentes nas águas de açude aparecem nos parâmetros organolépticos (STD, dureza, sódio e cloreto) e, em menor grau, nas variáveis que representam risco à saúde (altos níveis de Se e U) e as radiológicas. A amostra A3 apresenta a pior condição entre as amostras de açude.

A água que provém dos poços exhibe a pior situação, considerando que foram evidenciadas várias amostras com alto número de parâmetros ultrapassando o valor limite. Vale ressaltar que, as águas de poço apresentaram mais falhas nos parâmetros de risco à saúde, especificamente urânio, nitrato e selênio. Altos valores de atividades alfa e beta total também foram encontrados em várias amostras. Entre as amostras de água de poço, P1, P3 e P5 apresentaram as piores condições, especialmente a amostra P1. Ainda verifica-se o fato interessante de encontrar a única amostra (P8) que não apresentou alterações nos parâmetros avaliados.

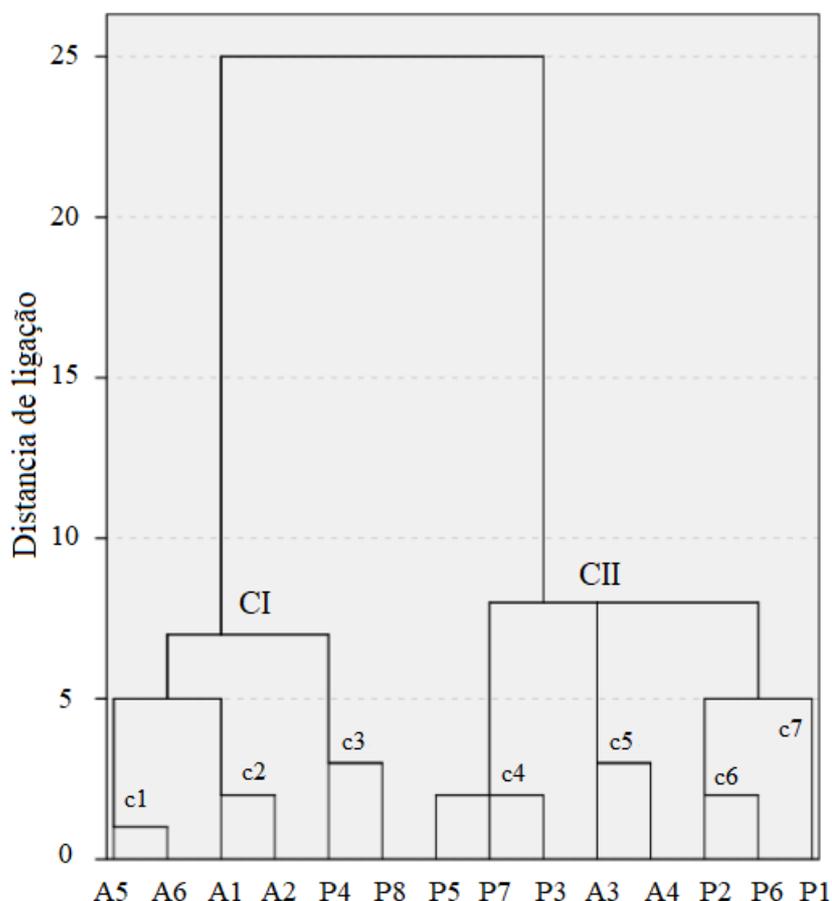
Sem dúvida, os resultados das medidas dos parâmetros do padrão de potabilidade indicam que as características de quase todas as fontes de água analisadas, as tornam inadequadas para consumo humano sem tratamento adequado.

6.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS POR MEIO DA ANÁLISE DE CLUSTER HIERÁRQUICA (AHC)

Diferentemente dos diagramas de Piper e Gibbs, que utilizam apenas poucas variáveis para a análise geoquímica e classificação das amostras, a ACH permite avaliar a influência de todas as variáveis que sejam de interesse para encontrar semelhanças entre as amostras. Assim, a classificação foi realizada com base no conjunto de variáveis físico-químicas e radiométricas. Para visualizar o processo de agrupamento, foi utilizado o dendrograma resultante e apresentado na Figura 39. Pode-se observar que, o processo de classificação das amostras de acordo com o grau de similaridade, termina na formação de dois clusters, CI e CII.

A composição dos clusters revela que algumas amostras diferem em suas características do grupo principal correspondente, água de açude ou poço. Desse modo, o resultado do agrupamento em dois clusters principais sugere que as amostras P4 e P8 apresentam maior semelhança com as águas de açude, sendo alocadas no cluster CI. Com as amostras A3 e A4 acontece situação similar e oposta, aparecendo agrupadas com a maior parte das amostras de água de poço no cluster CII.

Figura 39 - Dendrograma resultante da Análise de Cluster Hierárquica.



Fonte: O autor (2020).

Conforme foi apresentado em discussão prévia, as amostras A3 e A4 têm alta salinidade, valores elevados de elementos traços Se, Ni, Cu, Cr, Zn e os parâmetros radiométricos, similares às amostras de água de poço. As amostras P4 e P8 foram às únicas, do grupo de água de poço, que não ultrapassaram o valor limite de STD, bem como, apresentaram os menores resultados para os elementos traços e parâmetros radiológicos. Estas diferenças são detectadas no ACH e refletidas no resultado da classificação. Assim, considerando os dois clusters, pode-se afirmar que, CI agrupa as amostras com valores menores dos parâmetros usados para caracterizar as águas da região.

Por sua vez, os dois clusters principais são compostos por uma série de outros, agrupados a distâncias de ligação menores. Sete agrupamentos são definidos quando considerada distância de ligação igual a4, indicados no gráfico como c1, c2, c3, c4, c5, c6 e c7. A designação da distância para o agrupamento final é subjetiva, a modo de obter aglomerados que permitem uma explicação coerente dos resultados (CLOUTIER, 2008).

Para descrever as características dos clusters gerados, os valores médios dos parâmetros foram calculados e os resultados apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Valor médio dos parâmetros derivados da análise de cluster.

Parâmetro	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	VMP
	A5, A6	A1, A2	P4, P8	P3, P5, P7	A3, A4	P2, P6	P1	
STD (mg·L ⁻¹)	374	635	524	1650	1790	3299	2060	1000
C.E (μS·cm ⁻¹)	575	978	807	2538	2755	5076	3169	
Dureza (mgCaCO ₃ ·L ⁻¹)	185	180	155	457	450	1195	880	500
pH	8,12	7,98	7,26	7,54	8,14	7,31	7,66	6-9,5
HCO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	169	135	270	376	415	687	434	
SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	18	12	14	36	77	91	155	250
Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	58	213	129	591	614	1622	783	250
Na ⁺ (mg·L ⁻¹)	44	162	141	386	441	683	641	200
K ⁺ (mg·L ⁻¹)	19	16	7,5	24	25	65	8,8	
Mg ²⁺ (mg·L ⁻¹)	19	32	16	57	68	185	90	
Ca ²⁺ (mg·L ⁻¹)	45	18	33	88	66	172	205	
Cd (μg·L ⁻¹)	0,027	0,023	0,039	0,074	0,038	0,41	0,56	5
Pb (μg·L ⁻¹)	1,1	0,14	2,7	0,28	1,6	0,72	8,1	10
Cu (μg·L ⁻¹)	6,9	4,1	1,9	4,4	11	20	59	2000
Cr (μg·L ⁻¹)	6,3	0,56	0,75	1,5	4,3	4,5	24	50
U (μg·L ⁻¹)	2,4	0,86	5,3	38	7,6	46	99	30
Se (μg·L ⁻¹)	2,5	4,2	4,4	15	17	41	20	10
Ni (μg·L ⁻¹)	6,0	1,1	1,7	3,5	6,8	8,6	14	70
Zn (μg·L ⁻¹)	9,8	2,9	61	0,93	34	17	163	5000
Ba (mg·L ⁻¹)	0,16	0,19	0,20	0,26	0,34	0,56	0,33	0,7
Al (mg·L ⁻¹)	2,1	1,9	0,13	0,0063	4,1	0,0085	2,9	0,2
Fe (mg·L ⁻¹)	2,9	1,0	0,18	0,60	2,2	1,4	4,5	0,3
Mn (mg·L ⁻¹)	0,26	0,10	0,0019	0,0061	1,9	0,0057	2,3	0,1
Alfa total (Bq·L ⁻¹)	0,38	0,075	0,085	0,70	0,070	0,61	1,6	0,5
Beta total (Bq·L ⁻¹)	0,80	2,6	0,81	7,6	1,9	0,67	3,1	1,0
⁴⁰ K (Bq·L ⁻¹)	0,56	0,49	0,22	0,73	0,75	1,9	0,26	
²³⁸ U (Bq·L ⁻¹)	0,030	0,011	0,067	0,47	0,10	0,58	1,2	
²³⁵ U (Bq·L ⁻¹)	0,0014	0,0005	0,0031	0,022	0,0043	0,027	0,056	
²³⁴ U (Bq·L ⁻¹)	0,036	0,013	0,10	0,81	0,12	0,84	1,5	
²²⁶ Ra (Bq·L ⁻¹)	0,26	0,13	0,055	0,31	0,32	0,71	1,2	1,0
²³⁴ U/ ²³⁸ U	1,1	1,2	1,5	1,6	1,3	1,4	1,3	
²²⁶ Ra/ ²³⁸ U	8,1	12	0,82	1,0	3,6	1,3	1,1	
Dose (mSv·a ⁻¹)	0,054	0,027	0,017	0,11	0,072	0,19	0,35	

Fonte: O autor (2020)

Os clusters c1, c2 e c3, que resultam da desagregação de CI, são caracterizados por incluir o maior conjunto de valores mínimos para os parâmetros, sendo que, entre eles não é possível definir um comportamento claro. O maior destaque está na presença de valores elevados da razão ²²⁶Ra/²³⁸U no cluster c1 (8,1) e cluster c2 (12). Para os outros clusters, em

geral, o comportamento é definido como o aumento no valor dos parâmetros desde o cluster c4 ao c7.

O resultado também permite classificar às águas considerando, apenas, os parâmetros do padrão de potabilidade. Assim, os clusters c4 a c7 agrupam as fontes de água com qualidade inferior, uma vez que, ao apresentar os valores mais elevados a probabilidade de ultrapassar o valor máximo permitido aumenta. De fato, o cluster c7 representa a fonte de água (P1) com a pior condição de qualidade, conforme mostrado na Figura 38. Nos clusters c4 a c7 estão relacionadas às amostras que apresentaram falhas em 6 ou mais parâmetros, sendo que, as amostras dos clusters c1 a c3 apresentaram falhas em apenas três parâmetros ou menos. Nesse último grupo aparece à única amostra cujos valores dos parâmetros de potabilidade não ultrapassaram o valor máximo permitido correspondente.

6.4 AVALIAÇÃO DA EFETIVIDADE DOS SISTEMAS DE TRATAMENTO

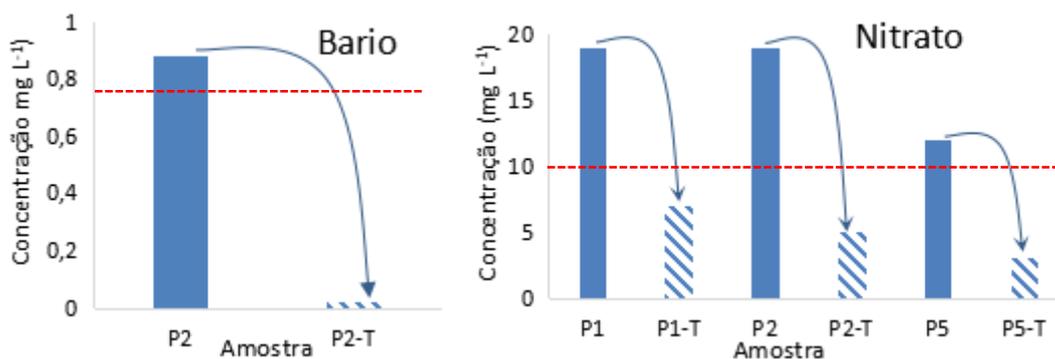
Conforme indicado em análise precedente, quase a totalidade das fontes de água apresentaram valores dos diversos parâmetros superiores ao corresponde ao valor máximo permitido. Nesta secção é avaliado o efeito do sistema de tratamento de água mediante comparação do valor do parâmetro de interesse nas amostras antes e após o tratamento.

6.4.1 Substâncias químicas de risco para a saúde

No caso dos parâmetros do padrão que considera as substâncias químicas de risco para a saúde, foram detectados valores elevados para bário, nitrato, urânio e selênio. Porém, apenas determinações de bário e nitrato foram feitas em amostras de água tratada. Concentrações elevadas de U foram encontradas nas amostras P1, P2, P3 e P6. Até oito amostras, A3, A4, P1, P2, P3, P5 P6 e P7 apresentaram concentrações elevadas de Se. Embora não seja possível avaliar diretamente o efeito do tratamento sobre o U e Se, os resultados obtidos para Ba e nitratos, bem como, informações disponibilizadas na literatura, permitem fazer algumas inferências.

Na Figura 40 aparecem os resultados das determinações de bário e nitrato em amostras de água bruta (todas procedentes de poços) e sua correspondente amostra tratada. A linha vermelha representa o valor máximo permitido para o parâmetro.

Figura 40 - Comparação das medidas de nitrato e Ba nas águas bruta e tratada.



Linha de pontos representa valor máximo permitido para o elemento: Ba 0,77 mg·L⁻¹ e NO₃ 10 mg·L⁻¹.

Sistema de tratamento: P1-T e P2-T Troca iônica; P5-T Troca iônica e cloração.

Fonte: O autor (2020).

A amostra de água bruta P2 apresentou valores de concentração de Ba, nitratos e urânio maiores que o valor limite. Após o tratamento, o teor de Ba e nitrato na água resultante (P2-T) caiu para valores bem abaixo do recomendado. As amostras de água tratada P1-T e P5-T, também apresentaram concentração de nitrato inferiores ao recomendado, demonstrando a efetividade do processo de troca iônica para remover às espécies químicas consideradas.

No tratamento por troca iônica, a água passa por duas resinas conectadas em série, a primeira em forma aniônica e a segunda em forma catiônica. Considerando o pH das amostras de água, o urânio deve estar preferencialmente complexado com carbonatos, formando uma espécie química com carga negativa. Considerando o comportamento do ânion nitrato (NO₃⁻), cujo conteúdo é reduzido quando a água passa pelo sistema de troca iônica, espera-se que, as espécies de U também sejam trocadas com os ânions da resina e retidas nesta, embora não seja possível estimar a eficiência da remoção de complexos de urânio. Na literatura, reporta-se a eficácia da troca iônica (>70%) para a remoção de urânio (BROWN, 2008). Também se reconhece que o tratamento elimina selênio da água. No entanto, a eficiência é menor (40-70%).

Por outro lado, as amostras P3 e P6 estão em uma situação muito desfavorável, causada pela ausência de sistema de tratamento no ponto de amostragem. Concentrações de U, Se e nitrato superior ao VMP, somado à ausência de controle microbiológico, representam um sério risco para as pessoas que consomem essas águas.

6.4.2 Características organolépticas

Na Figura 41 são apresentadas as medidas de parâmetros que influenciam na qualidade organoléptica em amostras de água bruta e tratada. Nota-se um incremento no número de parâmetros que apresentam alterações, quando comparados com os resultados das substâncias químicas de risco para à saúde.

As amostras que resultam do tratamento por troca iônica da água bruta (P1-T, P2-T e P5-T), melhoraram significativamente os parâmetros de qualidade. O sistema de tratamento no ponto de amostragem da amostra P1 é particularmente benéfico, tendo em conta que, essa amostra apresenta alterações em todos os parâmetros organolépticos aqui considerados.

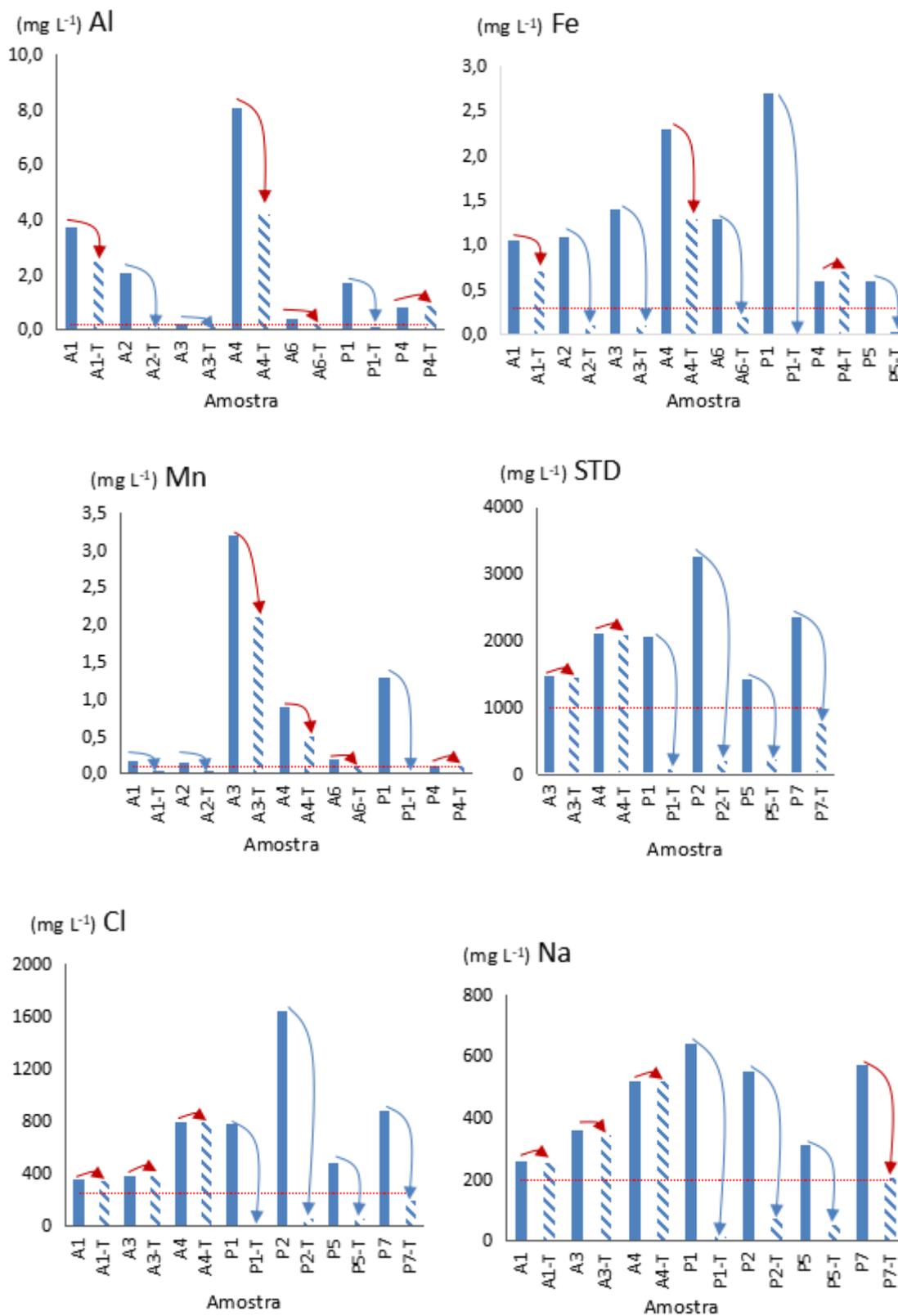
Todas as amostras de água de açude e duas de poço (P4-T e P7-T) recebem apenas tratamento com cloro. Quando os resultados são revisados, possibilitam observar que os valores dos parâmetros Fe, Mn e Al diminuem diferentemente entre as amostras. Em vários casos, o nível desses elementos fica abaixo do valor permitido, melhorando as características da água resultante (A-1: Al; A2-T: Al, Fe e Mn; A3-T: Fe, A6-T: Fe, Mn).

Sabe-se que, o cloro, além de sua capacidade desinfetante, também pode ser usado para remover Fe e Mn (WHO, 2011). Isto é baseado na sua capacidade de oxidar o Fe e Mn, formando espécies insolúveis desses elementos. No entanto, este deve ser um processo controlado, para atingir a máxima eficácia.

Neste caso, a principal função do cloro é a desinfecção, portanto, sua eficácia na eliminação de Fe e Mn é variável. Vale ressaltar que, na amostra P4-T, os níveis de Fe e Mn são muito semelhantes aos da amostra de água bruta, indicando que a cloração não alterou o conteúdo desses elementos. Este resultado questiona a eficácia do processo de cloração na data em que a amostragem foi realizada.

Por outro lado, no caso da amostra P7-T, ocorre uma apreciável diminuição nos valores de Na, STD e Cl⁻. Este resultado é anômalo e sugere um estágio de tratamento capaz de remover os íons da solução, informação não reportada durante a coleta da amostra.

Figura 41 - Comparação da qualidade organoléptica das águas bruta e tratada.



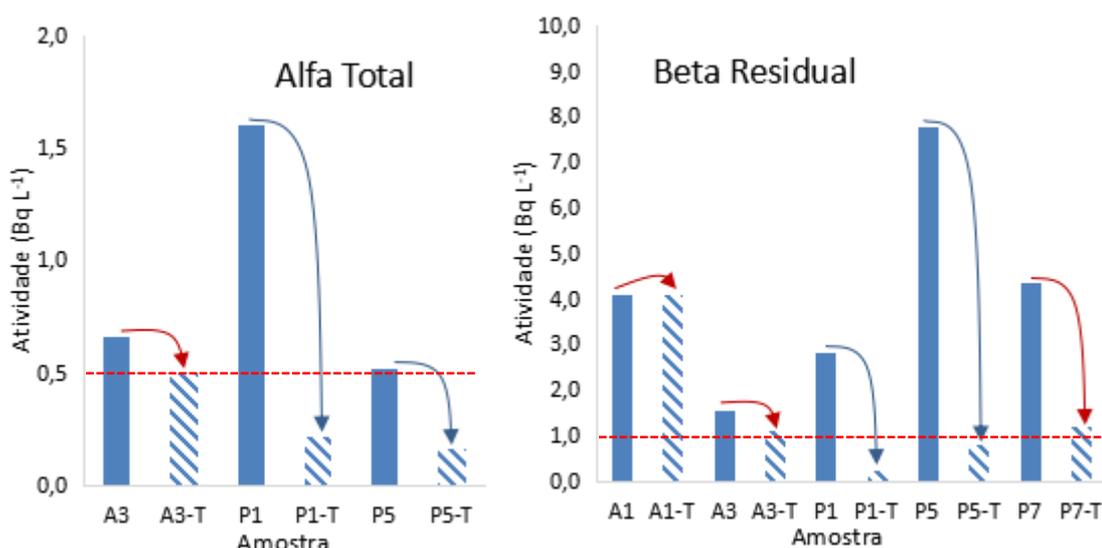
Linha de pontos representa valor máximo permitido para o elemento: Al $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mn $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, STD $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cl $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e Na $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Fonte: O autor (2020).

6.4.3 Aspectos radiológicos

Na Figura 42 são apresentados os resultados das determinações dos parâmetros radiológicos da água potável mostrando valores discordantes com o padrão de potabilidade correspondente.

Figura 42 - Comparação da atividade α total e β residual nas águas bruta e tratada.



Fonte: O autor (2020).

Os resultados são consistentes com os reportados anteriormente, quando se considera a efetividade dos sistemas de tratamento.

A desinfecção com cloro não tem influência marcante no valor dos parâmetros radiológicos na amostra tratada, procedente de açude. O tratamento não altera o valor do parâmetro (A1-T: beta residual) ou não consegue diminuir fortemente o valor do parâmetro (A3-T: alfa total e beta residual). No caso da amostra P7-T, ocorre uma diminuição no índice total de atividade beta, situação anômala comentada anteriormente, durante a análise dos resultados dos parâmetros do padrão organoléptico.

Quando o tratamento de troca iônica é utilizado, as amostras de água resultantes (P1-T e P5-T) apresentam baixos níveis de parâmetros radiológicos, de acordo com o padrão radiológico. Levando em conta que os emissores alfas responsáveis pela atividade são principalmente ²³⁸U, ²³⁴U e ²²⁶Ra, a diminuição do índice de atividade alfa nas amostras tratadas corrobora para com a eliminação do urânio durante o tratamento. O ²²⁶Ra também resulta retido na resina de troca iônica.

Como resumo da avaliação do efeito dos sistemas de tratamento sobre os parâmetros de qualidade, pode-se afirmar que, a desinfecção com cloro somente alcança melhorias sobre alguns dos parâmetros do padrão organoléptico (Fe e Mn), de modo que, seu uso, como tratamento isolado, não tem efeito positivo sobre a maior parte dos parâmetros estudados, especialmente os radiológicos. Seria aconselhável incorporar tratamentos avançados, como a osmose reversa ou a troca iônica. Como pode ser visto, este último melhorou efetivamente o desempenho de todos os parâmetros que apresentaram alterações nos pontos de amostragem onde foi aplicado.

7 CONCLUSÕES

A execução das atividades planejadas no âmbito do estudo permitiu cumprir os objetivos propostos, fornecendo uma visão ampla do estado atual das fontes de água da região do Seridó Oriental no estado de Rio Grande do Norte. Foi gerada informação abundante relacionada com as características físicas, químicas e radiológicas dos recursos hídricos da região. Os dados representam uma fonte de informação muito abrangente, servindo de referencial para outros estudos. Os resultados obtidos para os diferentes radionuclídeos e metais traço contribuem para as novidades do trabalho.

A avaliação dos resultados do trabalho permitiu chegar às conclusões apresentadas na sequência:

- a) Comprovou-se elevada salinidade das águas (71% água salobra), o predomínio de águas cloretadas-sódicas (64%), bem como, a influência dos fatores naturais (clima e processos geoquímicos) na química das águas.

Elementos traço Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Se e U estão presentes nas águas analisadas, embora com níveis baixos, exceto Se e U. Concentrações mais expressivas dos elementos traços foram encontradas nas águas de poços, no entanto, valores elevados de Al, Fe e Mn foram evidenciados nos açudes.

A razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ indica que o urânio provém, apenas, de fontes naturais, bem como os valores de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ caracterizam a ausência de equilíbrio secular em várias amostras de água analisadas, especialmente procedentes dos açudes. A maior mobilidade de ^{226}Ra nesses sistemas é indicativo da ocorrência de condições redutoras.

- b) As águas brutas não possuem características adequadas, decorrente das não conformidades detectadas, que abrangem diversos parâmetros contemplados nos três aspectos de qualidade considerados. Evidencia-se assim que quase todas as fontes de água são inadequadas para consumo humano, se não passarem por tratamento adequado. A avaliação rotineira da água, apenas por meio do padrão microbiológico e poucos parâmetros do padrão organoléptico, não permite fornecer informação da qualidade real da água potável produzida na região.
- c) Evidenciou-se incremento de risco radiológico para a saúde da população, pelo potencial consumo da água não tratada e contendo altos níveis de radioatividade, que

resultam em doses anuais superiores a $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ (ainda superiores a $2,4 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$ para várias fontes de água subterrâneas), especialmente para crianças de 1 ano e menos de 1 ano.

- d) Grande parte dos sistemas de tratamento não produz água com as características requeridas pelo Ministério da Saúde. Aqueles tratamentos baseados na desinfecção com cloro só apresentam melhorias parciais, ou nenhuma, quando consideradas diversas variáveis químicas. No entanto, foi demonstrada a eficácia do sistema de tratamento por troca iônica para resolver esses inconvenientes.

REFERÊNCIAS

- A. LINTERN, A.; WEBB, J. A.; RYU, D.; LIU, S.; BENDE-MICHL, U.; WATERS, D.; LEAHY, P.; WILSON, P.; WESTERN, A. Key factors influencing differences in stream water quality across space. **WIREs Water**, v. 5:e1260, 2018. DOI: 10.1002/wat2.1260
- ABBASISIAR, F.; HOSSEINI, T.; FATHIVAND, A.; HERAVI, G. H. Determination of uranium isotopes (^{234}U , ^{238}U) and natural uranium (U-nat) in water samples by alpha spectrometry. **Iran. J. Radiat. Res.**, v. 2, n.1, p. 1-6, 2004.
- ALBU, M., BANKS, D.; NASH, H. **Mineral and Thermal Groundwater Resources**. London, Ed. Chapman & Hall, 1997, 447 p.
- AL-FARTUSIE, F.; MOHSSAN, S. Essential Trace Elements and Their Vital Roles in Human Body. **Indian Journal of Advances in Chemical Science**, v.5, n.3, p. 127-136, 2017.
- ALLARD, B. **Groundwater. Trace elements in natural waters**. Boca Raton: Ed. Salbu, B. & Steinnes, E. Press, 1995, 176 p.
- ALVARADO, J. J.; BALSIGER, B.; ROLLIN, S.; JAKOB, A.; BURGUER, M. Radioactive and chemical contamination of the water resources in the former uranium mining and milling sites of Mailuu Suu (Kyrgyzstan). **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 138, p.1-10, 2014.
- ALVARES, C.; STAPE, J.; SENTELHAS, P.; GONÇALVES, J.; SPAROVEK, G. Koppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p.711–728, 2013.
- ANA. **A Questão da Água no Nordeste**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília, DF: CGEE, Agência Nacional De Águas, 2012.
- ANA. **Reservatórios do semiárido brasileiro. Hidrologia, Balanço Hídrico e Operação-Relatório síntesis**. Agência Nacional De Águas, 2017. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/noticias/estudo-reservatorios/reservatorios-do-semiarido-brasileiro_hidrologia-balanco-hidrico-e-operacao-1.pdf> Acesso em: 15 jan. 2019.
- ASTM. **Standard test methods for alpha particle radioactivity of water**. Method ASTM, D1943–05. American Society for Testing and Materials, 2012.
- APPELO, C. A. J; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands. Second Edition, 2005, 647 p.
- ARORA, M.; CASAS-MULET, R.; COSTELLO, J. F.; PETERSON, T. J.; MCCLUSKEY, A. H.; STEWARDSON, M. J. **Water for the Environmen. Chapter 6: Impacts of hydrological alterations on water quality**. The University of Melbourne, Parkville, VIC, Australia: Ed. Elsevier, 2017, 125 p. doi: 10.1016 / b978-0-12-803907-6.00006-1

ATSD. **Toxicological profile for Uranium** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2013.

BAFFIA, C.; BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S. Comparison of different analytical procedures in the determination of trace elements in lichens. **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 299-306, 2002.

BARBOSA, J.; MEDEIROS, E.; BRASIL, J.; CORDEIRO, R.; CRISPIM, M.; SILVA, G. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 24, n. 1, p. 103-118, 2012.

BARKER, F.B.; ROBINSON, B.P. Determination of Beta Activity in Water. **Radiochemical analysis of water. Geological Survey water-supply paper 1696A**, 37 p. 1963.

BERGLUND, B. Environmental dissemination of antibiotic resistance genes and correlation to anthropogenic contamination with antibiotics. **Infection Ecology & Epidemiology**, v. 5, n. 1, p. 1-10, 2015. doi: 10.3402/iee.v5.28564

BEZERRA, J.; SILVA, N. Caracterização geoambiental da microrregião do Seridó Oriental do Rio Grande do Norte, v. 2, p. 78-91 - 2007.

BOEREMA, A.; PEETERS, A.; SWOLFS, S.; VANDEVENNE1, F.; JACOBS, S.; STAES, J.; MEIRE, P. Soybean Trade: Balancing Environmental and Socio-Economic Impacts of an Intercontinental Market. **PLoS ONE**, v. 11, n.5, p. 1-13, 2016.

BOLANN, B. J., RAHIL-KHAZEN, R., HENRIKSEN, H., ISRENN, R. ULVIK, R. J. Evaluation of methods for trace-element determination with emphasis on their usability in the clinical routine laboratory. **Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation**, v. 67, n.4, p. 353 - 366, 2007.

BORYLO, A. Determination of uranium isotopes in environmental samples. **J. Radioanal Nucl Chem**, v. 295, p. 621-631, 2013. doi:10.1007 / s10967-012-1900-1

BOUVY, M.; FALCÃO, D.; MARINHO, M.; PAGANO, M.; MOURA, A. Occurrence of *Cylindrospermopsis* (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. **Aquat Microb Ecol**, v. 23, p. 13-27, 2000.

BOUVY, M.; MOLICA, R.; OLIVEIRA, S.; MARINHO, M.; BEKER, B. Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (*Cylindrospermopsis raciborskii*) in a shallow reservoir in the semi-arid region of northeast Brazil. **Aquat Microb Ecol**, v. 20, p. 285-297, 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. (Série B. Textos Básicos de Saúde). Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília, 2006, 212 p.

BRASIL. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28/09/2017**. Brasília: Ministério da Saúde, Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde (PDF), 2017. Disponível em:

<http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/portarias/portaria-de-consolidacao-no-5-de-28-de-setembro-de-2017-1/at_download/file> Acesso em: 24 abril 2019.

BRASIL. **Portaria MSn° 2.914, de 12/12/2011.** Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf. Acesso em: 18 nov. 2016.

BRASIL. **Portaria MS nº 518, de 25/03/2004.** Disponível em: <<http://app.cidades.gov.br/snisweb/src/pdf/Portaria-518-2004.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2016.

BRASIL. **Portaria MS/GMn° 36, de 19/01/1990.** Disponível em: <http://189.28.128.100/dab/docs/legislacao/portaria36_19_01_90.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2016.

BRASIL. **Portarian° 1.469 de 29/12/2000.** Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2016.

BROSS, R.; TURPIN, L; GAUTHIER-LAFAYE, F.; HOLLIGER, P.; STILLER, P. Occurrence of naturally enriched ²³⁵U: Implications for plutonium behaviour in natural environments., v. 57. p. 1351-1356, 1972.

BROWN, R. J. C.; MILTON, M. J. Analytical techniques for trace element analysis: an overview. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, 2005.

BROWN, J.; HAMMOND, B.; WILKINS D.T. (2008) **Handbook for assessing the impact of a radiological incident on levels of radioactivity in drinking water and risks to operatives at water treatment works: Supporting scientific report.** Chilton, Oxfordshire, Health Protection Agency (HPA-RPD-041) Disponível em: <http://www.dwi.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70-2-192_supporting.pdf> Acesso em agosto 2019.

BU, W.; NI, Y.; STEINHAUSER, G.; ZHENG, W.; ZHENG, J.; FURUTAF, N. The role of mass spectrometry in radioactive contamination assessment after the Fukushima nuclear accident. **J. Anal. Spectrom**, v. 33, p. 519-546, 2018.

BULLOCK, L.; PARNELL, J. Selênio e enriquecimento de molibdênio em depósitos de urânio em frente de Wyoming e Colorado, USA. **J. Geochem, Explor**, v.180, p. 111-112, 2017.

BULSKA, E.; RUSZCZYNSKA, A. Analytical Techniques for Trace Element Determination. *Physical Sciences Reviews*, v. 2, n. 5, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2017-8002>

CAERN. **Relatórios de qualidade da água potável.** 2017. Disponível em: <<http://www.caern.rn.gov.br/Conteudo.asp?TRAN=ITEM&TARG=144683&ACT=&PAGE=0&PARM=&LBL=qualidadeagua2017>>. Acesso em: 2 mar. 2017.

CANBERRA. **Tennelec S5E/S5APC Low Background Count System. User Manual,** 2000, 36 p.

CARVALHO F. P., FAJGELJ A. Radioactivity in Drinking Water: Routine Monitoring and Emergency Response. **Water Air Soil Pollut**, v. 224:1597, n. 6, p. 2-7, 2013.

CARVALHO, F. P.; OLIVEIRA, J. M. J. Performance of alpha spectrometry in the analysis of uranium isotopes in environmental and nuclear materials. **Radioanal Nucl Chem**, v. 281, p. 591-596, 2009.

CFARKU, F.; XHIXHA, G.; BYLYKU, E.; ZDRULI, P.; MANTOVANI, F.; PERPUNJA, F.; CALLEGARI, I.; GUASTALDI, E.; XHIXHA, M.; THOMA, H. A Preliminary study of gross alpha/beta activity concentrations in drinking waters from Albania. **J Radioanal Nucl Chem**, v. 301, p. 435-44, 2014.

CHAPMAN, D. **Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring**. Published by F & FN Spon, 11 New Fetter Lane, London, UK, Second Edition, 1996, 651 p.

CHAU, N. D.; DULINSKI, M.; JODLOWSKI, P.; NOWAK, J.; ROZANSKI, K.; SLEZIAK, M.; WACHNIEW, P. Natural radioactivity in groundwater, a review. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 47, n. 4, p. 415-437, 2011.

CLOUTIER, V.; LEFEBVRE, R.; THERRIEN, R.; SAVARD, M. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. **Journal of Hydrology**, v. 353, 294-313, 2008.

COHEN, A.; O'NIONS, R. Precise Determination of Femtogram Quantities of Radium by Thermal Ionization Mass Spectrometry. **Anal. Chem**, v. 63, p. 2705-2708, 1991.

COSTA, A.M.; MELO, J.G.; SILVA, F.M. Aspectos da salinização das águas do aquífero cristalino no estado do Rio Grande do Norte, nordeste do Brasil. **Água subterrâneas**, v.20, n.1, p.67-82, 2006.

COSTELLOE, J.F.; GRAYSON, R.B.; MCMAHON, T.A.; ARGENT, R.M. Spatial and temporal variability of watersalinity in an ephemeral arid-zone river, central Australia. **Hydrol. Process.**, v. 19, p. 3147-3166, 2005.

DINIZ, J. B.; GERALDO DE MELO, J.; BARROSO, T. T.; DUARTE, U. Potencialidades e consumo de águas subterrâneas no médio e baixo curso da bacia hidrográfica do rio Ceará Mirim/RN. In: **1ST JOINT WORLD CONGRESS ON GROUNDWATER**, 2000, Fortaleza. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/viewFile/23893/15965>>. Acesso em: 25 de out 2018.

DJOGIC, R.; PIZETA, I.; BRANICA, M. Electrochemical determination of dissolved uranium in KRKA river estuary. **Water Res**, v. 35, n.8, p.1915-1920, 2001.

EATON, D.; SHANNON, R. **Radionuclide Rule Compliance: Utility Guidance on Analytical Methods**. American Water Works Association. AWWA 2015. Disponível em: <<http://www.awwa.org/Portals/0/files/legreg/documents/RadionuclideAnalyticalMethodsGuide.pdf>>. Acesso em: abr. 2016.

EDMUNDS, W.M.; & SMEDLEY, P.L. **Groundwater geochemistry and health: an overview**. In: Appleton, J.D., Fuge, R. & McCall, G.J.H. (eds.) *Environmental Geochemistry and Health*. Geological Society Special Publication, 1996, 113 p.

EPA. **Evaluation of Guidelines for Exposures to Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials**. Committee on Evaluation of EPA. National Research Council, NRC, 1999. Disponível em: <<http://www.nap.edu/catalog/6360.html>>. Acesso em: 12 ago. 2016.

ESKINAZI-SANTANNA, E., MENEZES, R., COSTA, I., PANOSSO, R., ARAÚJO, M.; ATTAYDE, J. Composição da comunidade zooplancônica em reservatórios eutróficos do semi-árido do Rio Grande do Norte. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 3, p. 345-356, 2007.

FERRARI, C. R.; NASCIMENTO, H.; RODGHER, S.; ALMEIDA, T.; BRUSCHI, A.; NASCIMENTO, M.; BONIFÁCIO, R. Effects of the discharge of uranium mining effluents on the water quality of the reservoir: an integrative chemical and ecotoxicological assessment. **SciEntific RepoRts**, v. 7, n. 1, 2017.doi:10.1038/s41598-017-14100-w

FITZPATRICK, R. W.; MERRY, R.; COX, J. What are saline soils and what happens when they are drained? **Journal of the Australian Association of Natural Resource Management**, v. 6, p. 26-30, 2000.

FLANAGAN, S.M., AYOTTE, J.D., ROBINSON, G.R. 2018, **Quality of water from crystalline rock aquifers in New England, New Jersey, and New York, 1995–2007** (ver. 1.1, April 2018): U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5220, 104 p., <https://doi.org/10.3133/sir20115220>

FORDYCE, F. Selenium Geochemistry and Health. **Ambio**, v. 36, n. 1, p. 94-97, 2007. doi: [http://dx.doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36\[94:SGAH\]2.0.CO](http://dx.doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[94:SGAH]2.0.CO).

FORTE, M.; RUSCONI, R.; MARGINI, C.; ABBATE, G.; MALTÊS, S.; BADALAMENTI, P.; BELLINZONA, S. Determination of Uranium Isotopes in Food and Environmental Samples by Different Techniques: A Comparison. **Rad. Prot. Dos.** v. 97, n. 4, p. 325-328, 2001.

FRENGSTAD, B.; SKREDE, A.; BANKS, D.; KROG, J.; SIEWERS, U. The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analyzed by ICP-MS techniques. **The Science of the Total Environment** v. 246, p. 21-40, 2000.

GARCIA, L.; RIBEIRO, D.; ROQUE, F.; CHOA-QUINTERO, J.; LAURANCE, W. Brazil's worst mining disaster: Corporations must be compelled to pay the actual environmental costs 2. **Ecological Applications**, v. 27, n. 1, p. 5-9, 2017.

GASCOYNE, M. **Geochemistry of the actinides and their daughters**. Oxford: Clarendon, In M. Ivanovich & R. S. Harmon (Eds.), *Uranium series disequilibrium. Applications to earth, marine, and environmental sciences*: 2nd Ed, 1992,911 p.

GHOSH, G.; MUKHOPADHYAY, D. K. **Groundwater development and management.** Human Health Risk due to fluorine and arsenic contamination of water and food chain. Ed. Sikdar P. Springer, Cham, 2019, 535 p.

GHEsqUIÈRE, O.; WALTER, J.; CHESNAUX, R; ROLEAU, A. Scenarios of groundwater chemical evolution in a region of the Canadian Shield based on multivariate statistical analysis. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 4, p. 246-266, 2015.

GIBBS, R. J. Mechanism controlling world water chemistry. **Sciences**, v. 170, n. 3962, p.795-840, 1970.

GUERIN, N.; CALMETTE, R.; JOHNSON, T.; LARIVIERE, D. Multi-dimensional extraction chromatography of actinides for alpha and mass spectrometry. **Anal. Methods**, v. 3, n. 7, p. 1560-1567, 2011 .

GUNTHER, C. **Water quality management in the United State.** CRC Press. Ed. Taylor & Francis Group's, 1986, 684 p.

HEAD, R. **Basic Ground-Water Hydrology: U.S. Geological Survey water-supply paper2220.** North Carolina, Ed: 1982, 86 p.

HELALUDDIN, A.B.M.; KHALID, R.S.; ALAAMA, M.; ABBAS, S.A. Main Analytical Techniques Used for Elemental Analysis in Various Matrices. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v.15, n. 2, p. 427-434, 2016.

HEM, J. D. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water.** North Carolina: Ed U.S. Geological Survey water-supply paper 2254, 1985, 272 p.

HENAO, R. **Introducción a la Geostatística. Teoría y Aplicación.** Disponível em: <<http://www.docentes.unal.edu.co/rgiraldoh/docs/LIBRO%20DE%20GEOESTADISTICA>> Acesso em: 27 abril 2018.

HOU, X.; ROOS, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 608, n. 2, p. 105-139, 2008.

HUANG, G.; ZHANG, M.; LIU, C.; LI, L.; CHEN, Z. Heavy metal(loid)s and organic contaminants in groundwater in the Pearl River Delta that has undergone three decades of urbanization and industrialization: Distributions, sources, and driving forces. **Science of the Total Environment**, v.635, 913–925, 2018

IAEA **Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples.** Analytical Quality in Nuclear Applications No. IAEA/AQ/19, ISSN 2074–7659. IAEA, Vienna ,2010.

IAEA. **Radiation protection and safety of radiation sources: International Basic Safety Standards.** IAEA Safety Standards Series No. GSR Part 3. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014.

IBGE. **Diretoria de Pesquisas - DPE – Coordenação de População e Indicadores Sociais - COPIS**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2016. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2016/estimativa_2016_TCU.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2017

IBGE. **Divisão regional do Brasil em regiões geográficas imediatas e regiões geográficas intermediárias**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv100600.pdf>> Acesso em: 10 abr. 2019.

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

ICRP. Assessment of radiation exposure of astronauts in space. Includes corrigenda to ICRP Publication 119: Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60 [Ann. ICRP 41(s) 2012]. International Commission Radiation Protection. **ICRP Publication 123**. Ann. ICRP 42(4)

ICRP. Protection ²²²Rn at Home and at Work. International Commission Radiation Protection. **ICRP Publication 65**, Annals of the ICRP 23, 1993.

ICRP. Alkaline earth metabolism in adult man. International Commission Radiation Protection. **ICRP Publication 20**. Pergamon Press, Oxford, 1973.

ISO - International organization for standardization. **Water Quality-Measurement of Gross Alpha Activity in Non-Saline Water-Thick Source**. Geneva: ISO, N.9696, 2007.

ISO - International organization for standardization. **Water Quality-Measurement of Gross Beta Activity in Non-Saline Water-Thick Source Method**, Geneva: ISO, N. 9697,2008.

ISO - International organization for standardization. **Water Quality-Uranium Isotopes-Test Method, using alpha spectrometry**. Geneva: ISO, N. 9697,2008.

ISO/FDIS - International organization for standardization. **Determination of the detection limit and decision threshold for ionizing radiation measurements. Part 1: Fundamentals and application to counting measurements without the influence of sample pretreatment**. Geneva: ISO, N 11929-1.2.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. International Union of Pure and Applied Chemistry. Gold Book. Version 2.3.3 2014-02-24

JANEIRO, D.I. Ocorrência de ovos de helmintos e cistos de protozoários e sua relação com sólidos totais e frações em um rio poluído do semi-árido paraibano. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITÁRIA Y AMBIENTAL, 28, 2002. Cancún - México: AIDIS - 2002. v. 1, CD-ROM.

JOBBÁGY, V., MERE, J., WÄTJEN, U. Critical remarks on gross alpha/beta activity analysis in drinking waters: Conclusions from a European interlaboratory comparison. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 87, p. 429–434, 2014.

JOINT FAO/WHO Food standards programme, Codex Alimentarius Commission, **Codex General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed, Schedule 1- Radionuclides**, CODEX STAN 1931995, CAC, Rome 2006.

JONES, E.; VAN VLIET, M. T. H. Drought impacts on river salinity in the southern US: Implications for water scarcity. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 844-853, 2018.

KEHAGIA, K.; POTIRIADIS, C.; BRAKATOS, S.; KOUKOULIOU, V.; DRIKOS, G. Determination of ^{226}Ra in urine samples by alpha spectrometry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 127, n 1-4, p. 293-296, 2007.

KIM, J. J. **Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Aquatic Systems, in Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides**, Amsterdam, Ed by A.J. Freeman and C. Keller, Elsevier Science Publishers, 1986, 608 p.

KIRBY, H. W.; SALUTSKY, M. L. **The Radiochemistry of radium**. Springfield VA 22151: National Technical Information Service. U.S. Atomic Energy Commission NAS-NS-3057; 1964.

KLEINSCHMIDT, R.; BLACK, J.; AKBER, R. Mapping radioactivity in groundwater to identify elevated exposure in remote and rural communities. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 102, p. 235-243, 2011.

KOHLER, M.; PREUE, W.; GLEISBERG, B.; SCHAFER, I.; HEINRICH, T.; KNOBUS, B. Comparison of methods for the analysis of ^{226}Ra in water samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 56, p. 387-392, 2002.

LALLY, A.E.; GLOVER, K.M., Source preparation in alpha spectrometry, **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.**, v. 223, p. 259-265, 1984.

LANGMUIR, D., KRIESE, A. C. The Thermodynamic Properties of Radium. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 49, n. 7, 1593-1601, 1985.

LARIVIÈRE, D.; EPOV, V.; EVANS, R.; CORNETT, R. Determination of radium-226 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after sequential selective extraction. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 18, p. 338-343, 2003.

LEGRAND, H.E. Chemical character of water in the igneous and metamorphic rocks of North Carolina. **Economic Geology**, v. 3, 178-189, 1985.

LINTERN, A.J.; WEBB, A.; RYU, D.; LIU, S.; BENDE-MICHL, U.; WATERS, D.; LEAHY, P.; WILSON, P.; WESTERN, A. W. Key factors influencing differences in stream water quality across space. **WIREs Water**, v. 5, p. 1-31, 2018. doi: 10.1002/wat2.1260

LIU, C.; HUB, B.; JIANBO, J.; LI, J.; ZHANG, X. CHEN, H. Determination of uranium isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) using extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 26, p. 2045-2051, 2011.

LOPEZ, M. G., SANCHEZ, A. M. Present status of ^{222}Rn in Groundwater in Extremadura. **J. Environ. Radioact.**, v. 99, n.10, 1539-1543, 2008.

LOUIE, H.; WU, M.; DI, P.; SNITCH, P.; CHAPPLE, G. J. Direct determination of trace elements in sea-water using reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. At. Spectrom**, v. 17, p. 587-591, 2002.

LOWSON, R.; MCINTYRE, M. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ signatures associated with uranium ore bodies: part 2, Manyingee. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.118, p. 157-162, 2013.

MALTCHIK, L.; MEDEIROS, E. Conservation importance of semi-arid streams in north-eastern Brazil: implications of hydrological disturbance and species diversity. **Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems**, v. 16, n.7, p. 665-677, 2006.

Manual for the FIALab-2500/2600/2700 System, 54 p.

MARANDIA, A.; SHAND, P. Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram. **Applied Geochemistry**, v. 97, 209–212, 2018.

MARKICH, S.J. Uranium speciation and bioavailability in aquatic systems: an overview. **TheScientificWorldJournal**, v. 2, p. 707-729, 2002.

MAURICE, Y.T. **Uranium in granites**. Proceedings of a workshop held in Ottawa, Ontario, 25-26 November, 1980

MAXWELL III, S. Rapid method for ^{226}Ra and ^{228}Ra analysis in water samples. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v.270, p.651-655, 2006.

MEDLEY, R.; BOLLHOFER, M.; ILES, M; RYAN, B.; MARTIN, P. **Barium sulphate method for radium-226 analysis by alpha spectrometry**. Internal Report 501. June, Supervising Scientist, Darwin. Unpublished paper, 2005

Ministério da saúde. Secretaria de vigilância em saúde, 2012. **Perguntas frequentes sobre a PORTARIA MSN°2.914/2011** - Disponível em: <<http://www.saude.gov.br/images/pdf/2014/julho/24/PERGUNTAS-E-RESPOSTAS-SOBRE-A-PORTARIA-MS-N-2-914.pdf>> Acesso em: 16 jan. 2019.

Ministério da saúde. Secretaria de vigilância em saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/** – (Série B. Textos Básicos de Saúde). – Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 212 p.

Ministério de minas e energia. Secretaria de minas e metalurgia, CPRM – Serviço geológico do brasil. 2001. **Programa de Água Subterrânea para o Nordeste**. PDF Disponível em: <https://www.cprm.gov.br/publique/media/hidrologia/mapas_publicacoes/programa_agua_subterranea_nordeste.pdf> Acesso em: 23 fev. 2019.

MONTAÑA, M.; CAMACHO, A.; VALLE´S, I.; SERRANO, I. Experimental analysis of the mass efficiency curve for gross alpha activity and morphological study of the residue obtained by the co-precipitation method. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 70, p. 1541-1548, 2012.

MOORE, R. B.; STAUBITZ, W. W. Distribution and source of barium in ground water at Cattaraugus Indian Reservation, southwestern New York. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Water-Resources Investigations Report**, 84-4129, 1984.

MOURA, J.C. Radioactive pegmatites of the Parelhas region, Rio Grande do Norte, northeast Brazil. Preliminary investigation on radiominerals and radioactive minerals. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009**, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009. ISBN: 978-85-99141-03-8

Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual Volume III: Chapters 18-20 and Appendix G. July 2004.

MUNIZ, D.H.F.; OLIVEIRA-FILHO, E.C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, p. 83-100, 2006.

NAFTZ, D.L.; BULLEN, T. D.; STOLP, B. J.; WILKOWSKE, C. D. Utilizing geochemical, hydrologic, and boron isotopic data to assess the success of a salinity and selenium remediation project, Upper Colorado River Basin, Utah. **Science of the Total Environment**, v. 392, p. 1-11, 2008.

NATHANIAL, M. People and fresh water ecosystems: pressures, responses and resilience. **Aquatic Procedia**, v. 6, p. 99-105, 2016.

NEVES, J. A., MELO, S.; SAMPAIO, E. **Análise pluviométrica do Rio Grande do Norte: período de 1963 a 2009**. Natal/RN: EMPARN, 2010, 71p.

NYSTRAND, M.; ÖSTERHOLM, P.; YU, C.; ÅSTRÖM, M. Distribution and speciation of metals, phosphorus, sulfate and organic material in brackish estuary water affected by acid sulfate soils. **Applied Geochemistry**, v. 66, p. 264-274, 2016.

NRC. **Evaluation of Guidelines for Exposures to Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials**. Committee on Evaluation of EPA Guidelines for Exposure to Naturally Occurring Radioactive Materials, National Research Council, 1999. Disponível em: <<http://www.nap.edu/catalog/6360.html>>. Acesso em: 12 ago. 2016.

NRC, United State Nuclear Regulatory Commission. **Radiological and Chemical Properties of Uranium**. Oak Ridge Institute for Science and Education ORISE. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/docs/ML1122/ML11227A233.pdf>> Acesso em: 9 abr. 2018.

PARANHOS, M. H. **Teores de radionuclídeos em processos de extração e produção de petróleo no nordeste do Brasil**. 2005 100p. Tese (Doutorado em Ciências – Área de Tecnologia Nuclear), Recife: PROTEN/UFPE, 2005.

PETTA, R.; CAMPOS, T.; SINDERN, S.; NASCIMENTO, P.; MEYER, M. A radioactivity gis management of pegmatite rocks in the Seridó region. **Estudos Geológicos**, v. 19, n. 2, p. 287-291, 2009.

PIPER, A. M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. Transactions. **American Geophysical Union**, v. 25, n. 6, p. 914, 1944.

PLATER, A.J.; IVANOVICH, M.; DUGDALE, R. E. Uranium Disequilibrium in River Sediments and Waters: The Significance of Anomalous Activity Ratios. **Applied Geochem**, v. 7, p. 101-110, 1992.

Portal de Ecologia Aquática, Universidade São Paulo, USP. **Represas do Brasil**. Disponível em:

<http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=73&Itemid=416> Acesso em: 5 fev 2109.

PRESSER, T.S.; SWAIN, W.C. Geochemical evidence for Se mobilization by the weathering of pyritic shale, San Joaquin Valley, California, U.S.A. **Applied Geochemistry**, v. 5, p. 703-717, 1990.

PRIESTLEYA, S.; PAYNEA, T.; HARRISONA, J.; POSTB, V.; SHANDB, P. LOVEB, A.; WOHLING, D. Use of U-isotopes in exploring groundwater flow and inter-aquifer leakage in the south-western margin of the Great Artesian Basin and Arckaringa Basin, central Australia. **Applied Geochemistry**, v. 98 p. 331-344, 2018.

PRINCE, J. R. Comments on Equilibrium, Transient Equilibrium, and Secular Equilibrium in Serial Radioactive Decay. **The Journal of Nuclear Medicine**, v. 20, n. 2, p. 162-164, 1972.

PUJOL, L., SANCHEZ-CABEZA, S. A. Natural and artificial radioactivity in surface waters of the Ebro river basin (Northeast Spain). **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 51, n. 2, p. 181-210, 2000.

PUJOL, L., SUAREZ-NAVARRO, J. A. Self-absorption correction for beta radioactivity measurements in water samples. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 60, p. 69-702, 2004.

QIAO, J.; XU, Y. Direct measurement of uranium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, v.183, p.18-23, 2018.

RICHTER, S.; ALONSO, A.; TRUYENS, L.; KÜHN, H.; VERBRUGGEN, A.; WELLUM, R. REIMEP 18: **Inter-Laboratory Comparison for the Measurement of Uranium Isotopic Ratios in Nitric Acid Solution** Report to Participant. Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM, 2006

RIOTTE, J.; CHABAUX, F. (²³⁴U/²³⁸U) Activity Ratios in Freshwaters as Tracers of Hydrological Processes: The Strengbach Watershed (Vosges, France). **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.63, n.9, p. 1263-1275, 1999.

RODGHER, S.; AZEVEDO, H.; FERRARI, C.; ROQUE, C.; RONQUI, L.; CAMPOS, M.; NASCIMENTO, M. Evaluation of surface water quality in aquatic bodies under the influence of uranium mining (MG, Brazil). **Environ Monit Assess**, v. 185, p. 2395–2406, 2013. doi 10.1007/s10661-012-2719-5

RODRIGUES, D. K. F. Caracterização radiométrica e mineralógica de áreas com potencial radioativo nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Tese Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

RUANO, A. B.; SÁNCHEZ, A.; MARTÍN SÁNCHEZ, N.; DE LA TORRE PÉREZ, J. Gross alpha and beta indices in water samples revisited. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 81, p. 136-139, 2013.

SANTOS, H. G. **Brazilian Soil Classification System**. Brasília, DF:5th Ed. Embrapa, 2018.

SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; MENEZES, R. S. C.; ÁLVAREZ, J. R. E.; SANTOS, J. M. N.; FERNÁNDEZ, Z. H.; BEZERRA, J. D.; SILVA, A. A.; DAMASCENA, K. F. R.; NETO, J. A. M. Influence of terrestrial radionuclides on environmental gamma exposure in a uranium deposit in Paraíba, Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 154-159, 2017.

SEMKOW, T. M.; BARI, A.; PAREKH, P. P.; HAINES, D. K.; GAO, H.; BOLDEN, A. N.; DAHMS, K. S.; SCARPITTA, S. C.; THERN, R. E.; VELAZQUEZ, S. Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector. **Appl Radiat Isot.**, v. 60, n. 6. p. 879-86, 2004.

SERFES, M. **Groundwater quality in the bedrock aquifers of the highlands and valley and ridge physiographic provinces of New Jersey**. New Jersey Geological Survey, 2004. Geological Survey Report GSR39

SHABANA, E. I.; KINSARA, A. A. Radioactivity in the groundwater of a high background radiation area. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 137, p. 181-187, 2014.

SILVA, J. A. **Estruturas de acumulação de água subterrânea em rochas cristalinas: estudo geofísico e geológico de casos no estado do Rio Grande do Norte**. Dissertação de Mestrado para obtenção do título de Mestre em Geofísica pelo Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica da UFRN, 2000.

SIMLER, R. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, 2015. Diagramme version 6.48. Disponível para download em: <<http://www.lha.univ-avignon.fr/Fichiers/Diagrammes.zip>>

SKJELKVALE, B.L.; STEINNES, E.; ROGNERUD, S.; FJELD, E.; BERG, T.; ROYSET, O. **Trace metals in Norwegian surface waters, soils, and lake sediments – relation to atmospheric deposition**. Norwegian Institute for Water Research, REPORT SNO 5222-2006, 70p.

SMWW. **Co-precipitation Method for Gross Alpha Radioactivity in Drinking Water**. Standard Method for examination of Water and Wastewater (SMWW) 7110 C. 20th Edition, 1999.

SMWW. **Alkalinity. Titration method**. Standard Method for examination of Water and Wastewater (SMWW) 2320 B, 20th Edition, 1999

SMWW. **Chloride. Argentometric method**. Standard Method for examination of Water and Wastewater (SMWW) 4500 B, 20th Edition, 1999

SOUSA, W.; ATTAYDE, J. L.; ROCHA, E.; ESKINAZI-SANTANNA, E. The response of zooplankton assemblages to variations in the water quality of four man-made lakes in semi-arid northeastern Brazil. **Journal of Plankton Research**, v. 30, n. 6, p. 699-708, 2008.

State Water Resources Control Board, SWRCB. Electrical Conductivity/Salinity Fact Sheet. In: **The Clean Water Team Guidance Compendium for Watershed Monitoring and Assessment**. State Water Resources Control Board, 2002. Disponível em: <https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3130en.pdf> Acesso em: 12 jul. 2019.

STEPHEN R.; CARPENTER, E., STANLEY, H.; VANDER, M. J. State of the World's Freshwater Ecosystems: Physical, Chemical, and Biological Changes. **Annu. Rev. Environ. Resourc**, v. 36, p.75-99, 2011.

SUDENE. **Delimitação do semiárido**. Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste. Disponível em: <<http://www.sudene.gov.br/delimitacao-do-semiarido>> Acesso em: 24 abril 2019.

SUN, J.; YANG, Z.; LEE, H.; WANG, L. Simultaneous speciation and determination of arsenic, chromium and cadmium in water samples by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Methods**, v. 7, p. 2653-2658, 2015.

SZABO, Z.; DEPAUL, V.T.; FISCHER, J.M.; KRAEMER, T.F.; JACOBSEN, E. Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. **Applied Geochemistry**, v. 27, p. 729–752, 2012.

TEIXEIRA, M. G. Epidemia de gastroenterite na área da barragem de Itaparica, Bahia. **Boletín de la Oficina Sanitaria Panamericana**, v. 114, n. 6, p. 502-512, 1993.

TIZIANO, D. A.; SCOTT, K. Are we in deep water? Water scarcity and its limits to economic growth. **Ecological Economics**, v. 142, p. 130-47, 2017.

TROLEI, A.; SILVA, B. Os recursos hídricos do Rio Grande do Norte: uma análise da vulnerabilidade territorial ao colapso no abastecimento de água. **Confins**, v. 34, 2018. doi: 10.4000/confins.12901

UNEP. **Clearing the Waters. A focus on water quality solutions**. United Nations Environment Programme, 2010. Disponível em: <http://www.cep.unep.org/meetings-events/lbs-regional-experts-workshop/UNEP%20-Clearing%20the%20Waters-A%20focus%20on%20water%20quality%20solutions.pdf/at_download/file>. Acesso em: 10 abr. 2017.

USEPA. **Ground Water & Drinking Water. Fact Sheets**. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 2011. Disponível em: <<https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/categories/201454937-Fact-Sheet>> Acesso em: 11 mar 2019.

VAJDA, N.; MARTIN, P.; KIM, C. H. **Alpha Spectrometry. Ch 6** In: Handbook of Radioactivity Analysis. Third Edition. L'Annunziata. Academic Press, Elsevier. ISBN 978-0-12-384873-4, 2012.

VENGOSH, A. **Salinization and Saline Environments**. In Chapter 11 Treatise on Geochemistry, Volume 9. Ed: Barbara Sherwood Lollar, ISBN 0-08-043751-6. Elsevier. 2003, 612 p.

WARD, M.; JONES, R.; BRENDER, J.; DE KOK, T.; WEYER, P.; NOLAN, B.; VILLANUEVA, B. S. Drinking Water Nitrate and Human Health: An updated Review. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 15, n. 7, p. 1-31, 2018. doi: 10.3390/ijerph15071557

WILLIE, S. N. **The determination of trace elements in water**. In: Comprehensive Analytical Chemistry. Mester and Sturgeon (Eds.) Elsevier, 2003.

WOOD, J.R.; GILL, G. A.; KUO, L.; STRIVENS, J.E.; CHOE, K. Comparison of Analytical Methods for the Determination of Uranium in Seawater Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 15, 2016

WHO. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum**. 4th Ed., World Health Organization, Geneva, 2011.

WHO. **Management of radioactivity in drinking-water**. World Health Organization, Geneva. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO, 2018.

ZAPCZA, OS Y Z. SZABO, **Natural radioactivity in groundwater: a review**, 50 - 57pp In: Hydrological events and groundwater quality, Water supply document 2325, Geological Service EE.UU., Reston, VA, 1988.

ZORIY, M.; VARGA, Z.; PICKHARDT, C.; OSTAPCZUK, P.; HILLE, R. HALICZ, L.; SEGAL, I.; BECKER, S. Determination of ²²⁶Ra at ultratrace level in mineral water samples by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **J. Environ. Monit**, v.7, 514-518, 2005.