

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

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

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES**

ADRIANA MUNIZ DE ALMEIDA ALBUQUERQUE

**AVALIAÇÃO DE METAIS E RADIONUCLÍDEOS NOS SISTEMAS DE
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO NO ESTADO DE PERNAMBUCO**

Recife

2017

ADRIANA MUNIZ DE ALMEIDA ALBUQUERQUE

**AVALIAÇÃO DE METAIS E RADIONUCLÍDEOS NOS SISTEMAS DE
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO NO ESTADO DE PERNAMBUCO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação
Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

**Orientadora: Prof.^a Dr.^a Eliane Valentim
Honorato**

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

A345a Albuquerque, Adriana Muniz de Almeida.
 Avaliação de metais e radionuclídeos nos sistemas de tratamento de água para
consumo no Estado de Pernambuco / Adriana Muniz de Almeida Albuquerque. - 2017.
 108 folhas, il., tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin.

 Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Eliane Valentim Honorato.

 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Nuclear, 2017.

 Inclui Referências.

 1. Engenharia Nuclear. 2. Resíduo. 3. Água. 4. Metais. 5. Radionuclídeos. I. Hazin,
Clovis Abrahão (Orientador). II. Honorato, Eliane Valentim (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621.48 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-16

Avaliação de Metais e Radionuclídeos nos Sistemas de Tratamento de Água para Consumo no Estado de Pernambuco

Adriana Muniz de Almeida Albuquerque

APROVADA EM: 23.11.2017

ORIENTADORES: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin – CRCN-NE/CNEN

Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior – CRCN-NE/CNEN

Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu – IFPE e UNICAP

Profa. Dra. Patrícia Brandão da Silveira – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Ebenézer Moreno de Souza – CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenador (a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

A Deus por sua infinita graça.

À minha família por seu apoio e amor.

Aos meus orientadores por toda ajuda e amizade.

Aos amigos que contribuíram direta e indiretamente para execução deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora por toda contribuição e cooperação.

Ao Laboratório de Análises Ambientais do CRCN/NE pela estrutura fornecida para execução das análises.

À CNEN pela bolsa de estudos concedida.

A todos que compõem o PROTEN e possibilitaram a execução deste trabalho.

RESUMO

Os metais e radionuclídeos estão naturalmente incorporados às águas naturais, e podem estar presentes em níveis que condicionam risco a saúde da população. Em vista disso, as agências de saúde regulamentam normas que determinam valores de concentração máximos para esses elementos nas águas destinadas ao consumo humano. Contudo, os mananciais não apresentam a qualidade requerida, sendo necessária a aplicação de tecnologias de tratamento. Essas tecnologias removem as impurezas inicialmente incorporadas às águas dos mananciais a partir da aplicação de processos físicos e químicos. As impurezas são retidas e concentradas nos sistemas de tratamento dando origem a um resíduo que pode conter concentrações apreciáveis de metais e radionuclídeos, sendo esse resíduo incluído entre os Material Radioativo de Ocorrência Natural Concentrado Tecnologicamente (TENORM) pela United States Environmental Protection Agency – USEPA. Em decorrência no presente estudo foi realizada a investigação de amostras de água bruta, tratada e resíduos, provenientes de 19 Estações de Tratamento de Água localizadas no estado de Pernambuco, quanto ao comportamento dos metais Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra , alfa e beta totais e emissores gama nos sistemas de tratamento, a partir da análise das concentrações desses nas águas e resíduos, avaliando a adequação das águas tratadas ao estabelecido nas normas vigentes, e também o risco associado a disposição dos resíduos que são comumente lançados no ambiente. Os resultados obtidos para os metais indicaram que os sistemas de tratamento devem ter seus processos otimizados, para garantir a adequação da água fornecida a população aos parâmetros de potabilidade, e para os resíduos foram observados níveis que podem gerar risco ambiental. Para os radionuclídeos os níveis encontrados nas águas foram baixos, indicando um baixo aporte desses aos mananciais submetidos a tratamento, e nos resíduos os níveis foram baixos, porém dentro da faixa do descrito na literatura, corroborando sua classificação como um TENORM, indicando a necessidade do estudo da influência da dispersão dos radionuclídeos em consequência a forma de disposição desse resíduo.

Palavras-chave: Resíduo. Água. Metais. Radionuclídeos.

ABSTRACT

The metals and radionuclides are naturally incorporated into natural waters, and may be present at levels that condition the health of the population. In view of this, health agencies regulate standards which determine maximum concentration values for these elements in water intended for human consumption. However, the water sources do not have the required quality and the application of treatment technologies is necessary. These technologies remove the impurities initially incorporated into the waters of the fountains from the application of physical and chemical processes. The impurities are retained and concentrated in the treatment systems giving rise to a residue which may contain appreciable concentrations of metals and radionuclides, and this residue is included among the United States Environmental Protection Agency (USEPA). In the present study, the investigation of raw, treated and wastewater samples from 19 Water Treatment Stations located in the state of Pernambuco, in relation to the behavior of Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn and radionuclides ^{226}Ra and ^{228}Ra , alpha and beta total and gamma emitters in the treatment systems, from the analysis of the concentrations of these in the waters and residues, evaluating the suitability of the waters in accordance with established in the norms in force, as well as the associated with the disposal of wastes that are commonly released into the environment. The results obtained for the metals indicated that the treatment systems must have their processes optimized to ensure the adequacy of the water supplied to the population to the potability parameters and for the residues levels that could generate environmental risk were observed. For the radionuclides the levels found in the waters were low, indicating a low contribution of these to the sources undergoing treatment, and in the residues the levels were low, but within the range described in the literature, corroborating its classification as a TENORM, indicating the necessity of the study of the influence of the dispersion of radionuclides as a consequence of the form of disposal of this residue.

Keywords: Waste. Water. Metals. Radionuclides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Fluxograma esquemático do sistema de tratamento de ciclo completo.	17
Figura 2 – Representação esquemática de funcionamento do EDXRF.....	34
Figura 3 – Representação esquemática de funcionamento do FAAS.	36
Figura 4 – Representação esquemática de um detector proporcional de fluxo gasoso....	39
Figura 5 - Representação esquemática de um espectrômetro gama.....	42
Figura 6 – Imagem por satélite com destaque da região em estudo.	43
Figura 7 - Acumulação de chuva nos meses de coleta de estação seca.	46
Figura 8 - Acumulação de chuva nos meses de coleta de estação chuvosa.....	47
Figura 9 - Coleta de amostra de água bruta.	48
Figura 10 - Tanque de coleta de resíduos.....	49
Figura 11- Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia.	50
Figura 12 - Espectrômetro de absorção atômica por chama.....	51
Figura 13 - Contador proporcional de fluxo gasoso.....	53
Figura 14 - Sistema de espectrometria gama.	57
Figura 15 - Concentração dos metais nas águas tratadas e o padrão de potabilidade. ...	60
Figura 16 – Concentração dos metais nas águas brutas e tratadas.	64
Figura 17 - Concentração de metais nos resíduos.	73
Figura 18 - Concentração de metais nos resíduos e Resoluções CONAMA.	78
Figura 19 - Concentração Cu nos resíduos por região.....	82
Figura 20 - Concentração de atividade alfa total e beta total e níveis de potabilidade....	83
Figura 21 – Concentrações alfa total e beta total nas águas brutas e tratadas.....	84
Figura 22 - Concentração de atividades alfa total e beta total por região.	87
Figura 23 - Concentração de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água.....	88
Figura 24 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água por região.	90
Figura 25 - Concentrações de atividade dos emissores gama presentes nos resíduo.	91
Figura 26 - Concentração dos emissores gama nos resíduos por região.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das águas e respectivos tratamentos indicados para potabilização.	15
Tabela 2 – Eficiência de remoção de radionuclídeos.	26
Tabela 3 - Concentrações de atividade de radionuclídeos em resíduos de ETA's.....	28
Tabela 4 – Resultados da utilização do resíduo de tratamento de água em solos.....	31
Tabela 5 – ETA's e respectivos mananciais de abastecimento.....	44
Tabela 6 - Participação dos setores econômicos nos municípios estudados.	45
Tabela 7 - Variações percentuais entre os valores obtidos e descritos dos materiais de referência.....	51
Tabela 8 - Recuperação do material de referência para metais.....	52
Tabela 9 - Energias gama utilizadas para determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra	58
Tabela 10 – Eficiência de remoção dos metais.	67
Tabela 11 – pH e condutividade das amostras de água.	70
Tabela 12 – Correlação entre os metais nas amostras de águas.....	71
Tabela 13 – Componentes dos resíduos das ETA's em estudo.....	72
Tabela 14– Correlação entre os metais nas amostras de resíduo.....	77
Tabela 15– pH dos resíduos.	77
Tabela 16 – Eficiência de remoção alfa e beta totais.	85
Tabela 17 – Correlação entre concentrações de atividade alfa e beta totais, pH e condutividade.....	86
Tabela 18– Eficiência de remoção de ^{226}Ra e o ^{228}Ra	89
Tabela 19 - Correlação entre os radionuclídeos no resíduo.....	95

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1	Qualidade das águas.....	13
2.1.1	Classificação das águas	13
2.1.2	Padrão de potabilidade.....	15
2.2	Tecnologia de tratamento de água	16
2.2.1	Tecnologia de tratamento de ciclo completo	16
2.3	Resíduos de tratamento de água	19
2.4	Metais nas águas e resíduos dos sistemas de tratamento	20
2.5	Radionuclídeos nas águas e resíduos dos sistemas de tratamento	25
2.6	Disposição dos resíduos dos sistemas de tratamento.....	29
2.6.1	Aplicação na Agricultura.....	30
2.6.2	Construção civil.....	31
2.6.3	Reaproveitamento de Al	32
2.7	Instrumentação para determinação de metais.....	34
2.7.1	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva - EDXRF.....	34
2.7.2	Espectrometria de Absorção Atômica- AAS.....	36
2.8	Instrumentação utilizada para determinação de radionuclídeos.....	38
2.8.1	Detector proporcional de fluxo gasoso.....	38
2.8.2	Detector HPGe.....	40
3	MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1	Área de estudo.....	43
3.2	Coleta das amostras.....	46
3.3	Pré-tratamento das amostras de resíduos	49
3.4	Determinação dos metais	49
3.4.1	Análise por EDXRF	50
3.4.2	Análise por FAAS	51
3.5	Determinação dos radionuclídeos	53
3.5.1	Detector proporcional de fluxo gasoso.....	53
3.5.1.1	Determinação Alfa Beta Total	54
3.5.1.2	Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra	54

3.5.2	Análise por HPGe.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1	Metais nos sistemas de tratamento de água	60
4.2	Radionuclídeos nos sistemas de tratamento.....	82
5	CONCLUSÕES	99
	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A água é uma importante via de transporte de substâncias aos organismos, podendo veicular contaminantes que geram risco à manutenção da vida (ERVIM *et al.*, 2009; OGA *et al.*, 2008). Em vista disso, agências de saúde nacionais e internacionais estabelecem limites de concentração de substâncias nocivas nas águas destinadas ao consumo humano, com base em critérios científicos que avaliam o risco para a saúde do indivíduo e o dano causado pela exposição (BRASIL, 2006; WHO, 2008).

No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano e estabelece os padrões nacionais de potabilidade, sendo os valores por ela estabelecidos definidos a partir de recomendações referenciadas pela Organização Mundial da Saúde (BRASIL, 2011; WHO, 2008).

Os mananciais que possuem o volume adequado para utilização no abastecimento público, em geral, não apresentam a qualidade requerida tornando imprescindível a aplicação de tecnologias de tratamento para adequação da qualidade da água a ser destinada ao consumo da população (AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998; DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005).

As tecnologias de tratamento promovem a remoção das impurezas contidas nas águas dos mananciais a partir da retenção destas nas etapas do tratamento. Essa retenção promove a formação de um resíduo que concentra as impurezas, podendo apresentar níveis altos de substâncias nocivas (RICHTER, 2001; ERVIM, 2009).

Na literatura a caracterização dos resíduos gerados nas Estações de Tratamento de Água - ETA's tem demonstrado a presença significativa de metais e radionuclídeos (BAEZA *et al.*, 2014; FONOLLOSA *et al.*, 2015; LYTTLE *et al.*, 2014; IPPOLITO *et al.*, 2011; WISSER, 2003). Esses resíduos são classificados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT na Norma Brasileira - NBR 10004, como resíduos sólidos. Além de serem indicados como um Material Radioativo de Ocorrência Natural Concentrado Tecnologicamente (TENORM) pela agência ambiental americana (USEPA - United States Environmental Protection Agency) (ABNT, 2004; USEPA, 2005).

No Brasil, a principal forma de disposição desses resíduos tem sido o descarte nas águas superficiais, o que pode levar à dispersão de contaminantes e à deterioração da qualidade das águas dos mananciais, com a manifestação de um potencial tóxico aos peixes, crustáceos, comunidades bentônicas e planctônicas, e atravessando a cadeia trófica gerar dano

à saúde da população (ACHON *et al.*, 2013; PROSAB, 1999; SABESP, 2017; SPARLING AND LOWE, 1996). Esse o risco é agravado pelo grande volume de resíduos que são gerados nas ETA's, que corresponde, conforme o indicado na literatura, a aproximadamente de 1 a 4% do volume de água bruta que atravessa o sistema (BLAKEMORE *et al.*, 1998; DASSANAYAKE *et al.*, 2015; PROSAB, 1999).

Diante do exposto é evidenciada a necessidade da avaliação da qualidade da água fornecida à população, bem como, da eficiência dos tratamentos aplicados e a caracterização dos resíduos quanto aos níveis de contaminantes, considerando o potencial risco associado à sua disposição.

Em vista disso, o presente estudo teve como objetivo avaliar sistemas de tratamentos localizados no estado de Pernambuco, quanto a concentrações de metais e radionuclídeos nas águas tratadas e nos resíduos gerados nos sistemas de tratamento, avaliando também a eficiência de remoção do sistema e o risco da disposição dos resíduos.

Para esses fins, especificamente, foram avaliadas amostras de água bruta, tratada e de resíduos oriundas de 18 ETA's localizadas no Agreste, Região Metropolitana do Recife e Zona da Mata, a partir da determinação da concentração de Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, nas águas e resíduos; avaliação de quais são os principais componentes dos resíduos; determinação da concentração de atividade alfa total e beta total nas águas; determinação da concentração de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas e nos resíduos; e determinação dos emissores gama no resíduo.

É ainda importante ressaltar que o estudo é pioneiro quanto à avaliação dos parâmetros radiológicos nos sistemas de tratamento fora da Região Metropolitana do Recife.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Qualidade das águas

Através do ciclo hidrológico a água conserva-se em contato com a atmosfera, solos e rochas, carreando elementos contidos nesses compartimentos (ERVIM *et al.*, 2009, FERNANDES NETO e FERREIRA, 2010). Um elevado número de substâncias pode, assim, estar incorporado às águas, quer dissolvido, em suspensão, ou em estado coloidal.

A concentração e o tipo de substâncias incorporadas aos corpos de água são fatores que condicionam a qualidade dos corpos hídricos, onde a condição de qualidade é definida pela resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005, como a qualidade apresentada por um corpo d'água, num determinado momento, em termos dos usos possíveis com segurança adequada (CONAMA, 2005).

Os mananciais apresentam diferentes níveis de qualidade, condicionados por fatores naturais e antrópicos. Contudo, as fontes antrópicas são apontadas como principais responsáveis pela redução da qualidade dos mananciais, dentre as quais se destacam as fontes pontuais de esgoto doméstico e industrial, os resíduos sólidos e os defensivos e fertilizantes agrícolas (PERREIRA, 2004; SANTOS E JESUS, 2014, YABE E OLIVEIRA, 1998).

O aporte de poluentes nos corpos hídricos é crescente e pode inviabilizar finalidades de uso já existentes, comprometer ecossistemas e a saúde da população (PERREIRA, 2004; SANTOS E JESUS, 2014). Em vista disso, é imprescindível a realização de estudos continuados de monitoramento e para fomentar alternativas que possibilitem minimizar e remediar a poluição de corpos hídricos, a fim de conservar as qualidades inerentes às respectivas finalidades de utilização dos mananciais (BRASIL, 2006; CONAMA, 2005; LEITE E AMORIM, 2004).

2.1.1 Classificação das águas

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (CONAMA, 2005). Nessa resolução inicialmente a classificação é realizada considerando o grau de salinidade, e em seguida a diferenciação é feita em classes

conforme as características físicas, químicas e biológicas, definidas quanto aos seus múltiplos usos (CONAMA, 2005).

A água doce é diferenciada em cinco classes de qualidade, onde a classe especial e as classes 1, 2 e 3, podem ser utilizadas no abastecimento para consumo humano, desde que enquadradas aos padrões de potabilidade (CONAMA, 2005).

A ABNT através da NBR 12.216:1992, que estabelece as normas de projeto de estações de tratamento de água para abastecimento público também classifica as águas, sendo sua classificação referente apenas às águas que podem ser utilizadas para fins de abastecimento para consumo humano, sendo classificadas como:

- Tipo A - águas subterrâneas ou superficiais, provenientes de bacias sanitariamente protegidas, com muitos dos padrões de qualidade satisfazendo aos padrões de potabilidade;
- Tipo B - águas subterrâneas ou superficiais, provenientes de bacias não protegidas, mas que podem ser enquadradas nos padrões de potabilidade, mediante processo de tratamento que não exija coagulação;
- Tipo C - águas superficiais provenientes de bacias não protegidas, e exigem coagulação para enquadrar-se nos padrões de potabilidade;
- Tipo D - águas superficiais provenientes de bacias não protegidas, sujeitas a fontes de poluição, que exijam processos especiais de tratamento para que possam enquadrar-se nos padrões de potabilidade.

Como o tratamento normalmente é necessário para a adequação dos mananciais aos padrões de potabilidade, as normas definem referências quanto à água que será fornecida para o tratamento, sugerindo os métodos a serem empregados, como pode ser observado na Tabela 1.

No Estado de Pernambuco 93% das águas a serem tratadas são provenientes de fontes superficiais, com indicação da adoção da tecnologia de tratamento de ciclo completo, sendo enquadradas como classes 2 e 3 segundo classificação do Conama e de tipo C e D pela ABNT (ABNT,1992; ANA, 2010; CONAMA, 2005).

Tabela 1 – Classificação das águas e respectivos tratamentos indicados para potabilização.

	Classificação	Tratamento indicado
CONAMA	Classe especial	Desinfecção
	Classe 1	Tratamento simplificado
	Classe 2	Tratamento convencional
	Classe 3	Tratamento convencional ou avançado
ABNT	Tipo A	Desinfecção e correção de pH
	Tipo B	Tecnologia que não exija coagulação química
	Tipo C	Tecnologia com coagulação química
	Tipo D	Tecnologia Tipo C e tratamento complementar apropriado a cada caso

Fonte: adaptado de CONAMA, 2005 e ABNT, 1992.

2.1.2 Padrão de potabilidade

A água potável é aquela que pode ser utilizada para as finalidades domésticas tais como beber, preparo de alimentos e higiene pessoal, sem acarretar dano à saúde, sendo requerido, para tal, que estas águas apresentem sempre a melhor condição de qualidade possível e estejam enquadradas aos padrões de potabilidade estabelecidos em normas nacionais e internacionais (WHO, 2011).

As normas de regularização dos padrões de potabilidade estabelecem limites individuais para certas substâncias, com base em critérios científicos que avaliam o risco para um indivíduo e o dano causado pela exposição a uma dose conhecida de um determinado poluente (NASCIMENTO, 2005).

No Brasil, os padrões de potabilidade estão especificados na Portaria Nº 2.914 de Ministério da Saúde, publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e é aplicada à água destinada ao consumo humano proveniente de sistema de abastecimento de água (BRASIL, 2011).

Os valores definidos pela referida portaria estão em conformidade com as recomendações da Organização Mundial da Saúde e preconizam os critérios quanto ao padrão microbiológico, o padrão para substâncias químicas que representam risco à saúde, o padrão de cianotoxinas, o padrão de radioatividade e o padrão organoléptico (BRASIL, 2011; WHO, 2011).

Em geral, na natureza as águas dos mananciais que possuem o volume necessário para serem utilizadas para o abastecimento não possuem a qualidade requerida e para serem empregadas como água potável é imprescindível a aplicação de tecnologias de tratamento que promovam a potabilização (CONAMA, 2012; PINTO, 2006).

2.2 Tecnologia de tratamento de água

Do ponto de vista tecnológico, qualquer água pode ser tratada e enquadrada como água potável. Contudo, o processo pode ser inviável ao ser levado em consideração o custo, a confiabilidade, a manutenção no uso de determinados corpos d'água para fins de abastecimento e a quantidade de resíduo gerado (AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998; DI BERNARDO, 1999).

Os processos de tratamento são assim aplicados considerando a qualidade da água bruta a ser tratada, fatores econômicos, característica da comunidade a ser beneficiada e os critérios de potabilidade exigidos na portaria 2914/11, com a implantação da tecnologia de tratamento definida pelas regulamentações da NBR 12.216/92 (ABNT, 1992; BRASIL, 2011; CONAMA, 2005; DI BERNARDO, 2003).

2.2.1 Tecnologia de tratamento de ciclo completo

Segundo pesquisa realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, no Brasil, cerca de 70% do volume de água distribuída é tratada a partir da aplicação da tecnologia de tratamento de ciclo completo (IBGE, 2011).

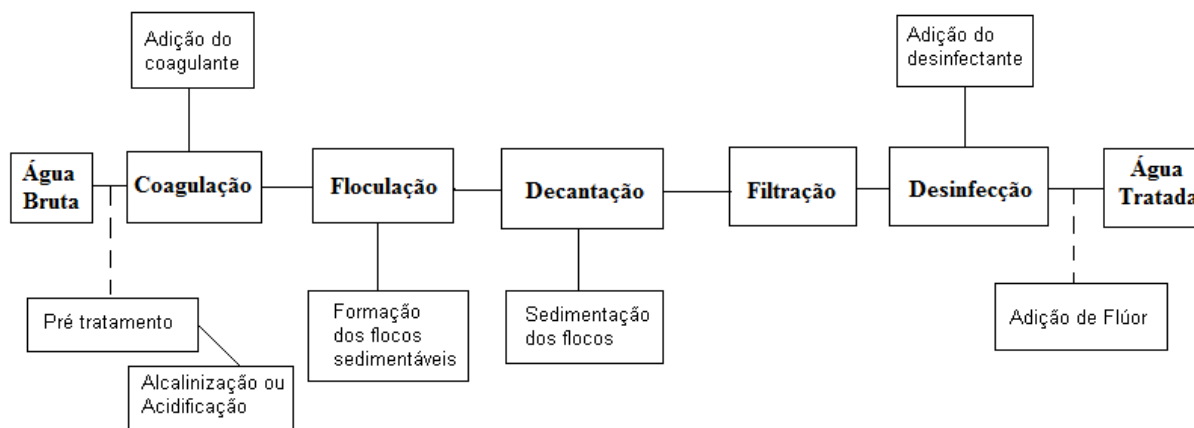
Essa tecnologia é aplicada em águas que apresentam elevado grau de cor, turbidez, e concentrações significantes de coloides, e consistem das etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998, DI BERNARDO, 2005). Na Figura 1 pode ser observado o fluxograma esquemático das etapas do tratamento de ciclo completo.

A etapa de coagulação consiste na dispersão de produtos químicos na água a ser tratada com a finalidade de remoção de materiais em suspensão ou colóides que estejam incorporados às águas (DI BERNARDO, 2003; DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005).

Os coagulantes são produtos químicos utilizados para promover a desestabilização de partículas coloidais, possibilitando a formação dos flocos sedimentáveis. Esses produtos são em geral metálicos ou polímeros, e promovem a coagulação com eficiência dependente de

fatores como: alcalinidade, pH, temperatura, turbidez, força iônica e presença de metais (FERNANDES NETO e FERREIRA, 2010).

Figura 1– Fluxograma esquemático do sistema de tratamento de ciclo completo.



Fonte: o autor.

O sulfato de alumínio, devido ao seu baixo custo e eficiência, é o coagulante mais utilizado nas ETA's em todo o mundo (DASSANAYAKE *et al.*, 2015). Esse composto possui a coloração branca-acinzentada e sua síntese pode ser obtida pela dissolução de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ em ácido sulfúrico (H_2SO_4) (AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998).

A dosagem correta do coagulante é um aspecto importante para determinação da formação dos flocos, pois permite que, de forma adequada, as cargas presentes nas superfícies das partículas, que em geral são negativas, sejam minimizadas pelas cargas positivas geradas nas espécies hidrolisadas formadas pelo coagulante. O equilíbrio gerado entre as cargas permite a agregação das partículas, e em consequência a formação dos coágulos gelatinosos (AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998).

As reações do sulfato com a água ocorrem efetivamente em faixa de pH de 5,5 a 8,0 e são divididas em cinco etapas: dissociação, hidratação, hidrólise, polimerização e formação do “gel”, caracterizando a formação do coágulo que posteriormente dará origem aos flocos. Subsequentemente à coagulação, a floculação é a etapa onde efetivamente são formados os flocos sedimentáveis (DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005).

Do ponto de vista operacional, a coagulação se distingue da floculação devido à diferença do gradiente hidráulico aplicado e do tempo decorrido. Essa diferença deve-se ao processo de mistura rápida durante um curto espaço de tempo presente na coagulação, enquanto que na etapa de floculação ocorre a aplicação de um sistema de baixa turbulência

por um maior período de tempo, o que possibilita um maior número de choques entre as partículas, que se agregam ao coágulo gelatinoso formando os flocos (ARAÚJO, 2006).

Os floculadores podem apresentar dispositivos hidráulicos e mecânicos. A seleção do tipo de equipamento a ser utilizado depende do tamanho da instalação, da regularidade na vazão, período de operação, segurança operacional, capacidade operativa de manutenção local, características construtivas, custo e disponibilidade energética (ARAÚJO, 2006; PINTO, 2006).

A próxima etapa do tratamento é a decantação. Nesse estágio do processo as partículas floculentas sofrem o processo de sedimentação. As unidades onde se realiza esse processo são denominadas de tanques de decantação ou, simplesmente, decantadores (AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998;).

A sedimentação ocorre devido a um fenômeno físico, no qual as partículas suspensas formadas durante a floculação apresentam um movimento descendente no meio líquido de menor massa específica devido à ação gravitacional, ocorrendo sua deposição no fundo dos decantadores (ARAÚJO, 2006; DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005).

A NBR 12.216/92 classifica os decantadores em convencionais e tubulares, e os diferencia pela taxa de aplicação superficial. A escolha do decantador depende de fatores operacionais e econômicos, não dependendo nesse caso da qualidade da água bruta a ser tratada, tendo em vista que os decantadores, tanto convencionais quanto tubulares são igualmente eficientes nesse aspecto (ABNT, 1992; DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005).

Durante a etapa de decantação algumas partículas apresentam resistência, ocorrendo, então, a remoção efetiva destas apenas na etapa seguinte, a filtração (ARAÚJO, 2006; AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998). Essa etapa se caracteriza como um processo de separação sólido-líquido, em que a água a ser tratada escoar através de um meio poroso (meio filtrante granular) que promove a remoção parcial do material suspenso e dissolvido (DI BERNARDO, 2002; DI BERNARDO, 2003).

Em meios filtrantes granulares, a filtração pode ocorrer com ação de profundidade, no qual o meio granular pode ser constituído por pedregulho, areia ou antracito, apresentando predominância da ação de fenômenos físicos e químicos e uma alta taxa de filtração, sendo chamados de filtros rápidos. A filtração pode ocorrer também com ação superficial, com predominância da ação de fenômenos biológicos, onde o meio granular é constituído de areia fina. Nesse caso, ocorre uma baixa taxa de filtração, passando os filtros a serem denominados de filtros lentos (DI BERNARDO, 2003; PINTO, 2006).

Após as etapas que promovem a remoção da impureza, a água é por fim submetida à etapa de desinfecção, onde são adicionadas substâncias com potencial para eliminar micro-organismos patogênicos, garantindo as condições de potabilidade e a preservação da saúde dos consumidores (FRANCO, 2009). O processo de desinfecção não só assegura a completa desinfecção, como também garante que não ocorra a contaminação da água tratada no sistema de distribuição (ERVIM *et al.*, 2009).

Diversas técnicas de desinfecção são utilizadas em todo o mundo no tratamento da água, tais como a cloração com a aplicação: do cloro molecular (gás cloro), dos compostos de cloro (hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio), do dióxido de cloro, do ozônio e da radiação ultravioleta, do iodo, do permanganato de potássio, do peróxido de hidrogênio e íons metálicos (ARAÚJO, 2006; AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998).

Entre os agentes desinfetantes aplicados, o cloro gasoso é o mais largamente utilizado, por ser facilmente disponível, de fácil aplicação, com capacidade de combater um grande número de microrganismos e possuir baixo custo (AZEVEDO NETO e RICHTER, 1998).

2.3 Resíduos de tratamento de água

As tecnologias de tratamento de água para abastecimento têm a finalidade de remover as impurezas contidas na água fornecida ao sistema. A remoção se dá de formas variadas, dependentes da tecnologia aplicada, mas em todos os casos ocorre a retenção dos materiais incorporados, gerando um resíduo que comumente é chamado lodo (DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; RICHTER, 2001).

No processo convencional de tratamento os principais pontos de geração de resíduo são os decantadores e os filtros, sendo gerada nos decantadores a maior concentração de resíduo em termos de massa (TAVARES, 2003; ARAÚJO, 2006).

Os resíduos gerados nas ETA's são de modo geral constituídos de água e sólidos originalmente contidos nela, acrescidos dos reagentes aplicados (CORDEIRO, 2001; SANTOS, 2011). Suas características são subordinadas a inúmeras variáveis, tais como a qualidade da água bruta, as particularidades físicas das estações, a forma de remoção do lodo, o tempo de retenção dos resíduos nos tanques e o tipo de produto químico utilizado (CORDEIRO, 2001; SANTOS, 2011).

A dependência evidencia mudanças de características entre lodos originados de ETA's distintas e sugere a necessidade de análises individualizadas para caracterização do lodo em

cada estação de tratamento e em condições sazonais distintas (CORDEIRO e CAMPOS, 1998, BARROSO e CORDEIRO, 2001a).

A literatura tem indicado os resíduos como compostos predominantemente inorgânicos e destaca que seu descarte tem contribuído para a deterioração da qualidade das águas dos mananciais, por apresentar um alto potencial tóxico aos peixes, crustáceos, comunidades bentônicas e planctônicas, podendo atravessar a cadeia trófica e gerar danos à saúde da população (ACHON *et al*, 2013; CORDEIRO E CAMPOS, 1998; PROSAB, 1999; SABESP, 2017; SPARLING AND LOWE, 1996; TAVARES, 2003).

A NBR 10004 classifica o lodo das ETA's como resíduo sólido, sendo ele enquadrado como um resíduo sólido de classe II, sendo um material que deve ser caracterizado e disposto de maneira a não causar danos ao ambiente ou a saúde humana, uma vez que pode apresentar concentração de substâncias nocivas (ABNT, 2004).

Nos resíduos das ETA's também podem estar presentes concentrações apreciáveis de radionuclídeos, sendo esses resíduos classificados como materiais com radioatividade tecnologicamente aumentada-TENORM, devendo seu manejo estar em concordância com os critérios de proteção radiológica estabelecidos pelos órgãos reguladores (PALOMO *et al.*, 2010; USEPA, 2005).

2.4 Metais nas águas e resíduos dos sistemas de tratamento

A investigação da concentração dos metais pesados no ambiente tem sido o foco de diversos estudos. Isso se deve às características tóxicas inerentes a alguns desses elementos, que podem causar efeitos adversos aos sistemas vitais dos organismos (AHMET, 2006; MUHAMMAD *et al.*, 2011).

Alguns metais tais como ferro, alumínio, manganês e zinco têm função metabólica nos organismos, sendo requeridos em pequenas concentrações. Contudo, a partir de determinadas concentrações mesmo os elementos essenciais ao organismo podem apresentar efeitos adversos à saúde. Outros metais como o chumbo, cádmio, cobre e cromo não participam de nenhuma atividade metabólica conhecida, e mesmo em concentrações muito baixas, na ordem de $\mu\text{g.kg}^{-1}$, manifestam toxicidade (KAVCAR *et al.*, 2008).

Eles são incorporados aos corpos hídricos através de processos naturais tais como o intemperismo e erosão de rochas, ou devido a atividades antrópicas, como o lançamento de resíduos de indústrias, de águas residuais de irrigação ou de esgotos domésticos

(CHANPIWAT *et al.*, 2010; VIRKUTYTE *et al.*, 2005). E a água acaba por ser caracterizada como uma importante via de transporte desses elementos a população.

Os mananciais superficiais são mais suscetíveis aos contaminantes e em geral apresentam concentrações mais elevadas de metais. Na literatura são descritos níveis variáveis de metais nas águas superficiais, tanto devido a influências de condições locais, quanto devido a fatores sazonais (CHANPIWAT *et al.*, 2010; SANTOS E JESUS, 2014; YABE E OLIVEIRA, 1998).

Em estudo realizado por Santos e Jesus (2014) foram encontrados níveis de metais em um corpo hídrico superficial que chegou a $0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Cu, $0,38 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Ni, $0,14 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Pb e $1,023 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Zn. Yabe e Oliveira (1998), por sua vez, estudando outro manancial encontraram níveis de até $0,46 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Al, $0,45 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Cd, $0,008 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Cr, $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Cu, $2,73 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Fe, $0,37 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Mn, $0,32 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Ni, $4,50 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Pb e $5,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o Zn (SANTOS E JESUS, 2014; YABE E OLIVEIRA, 1998).

Em ambos os estudos, as concentrações mais elevadas foram associadas à influência de fontes antrópicas, sendo destacado como o principal fator condicionante da qualidade das águas dos mananciais (SANTOS E JESUS, 2014; YABE E OLIVEIRA, 1998). O fator sazonal também contribui para o aumento dos níveis de metais nos corpos hídricos, onde em meses de maior pluviosidade ocorre uma maior incorporação de metais ao corpo d'água pela introdução de material particulado nos sistemas aquáticos (SANTOS E JESUS, 2014).

Na Portaria que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano são indicados níveis máximos de concentração para vários metais, sendo os valores determinados específicos para cada metal, considerando sua característica toxicológica (BRASIL, 2011).

Para que mananciais superficiais sejam então utilizados para fins de abastecimento é requerido que eles sejam enquadrados em classes de qualidade que permitam essa finalidade de uso. Devido à piora da qualidade dos mananciais, tem sido crescente a necessidade da utilização das tecnologias de tratamento que os adequem aos padrões de potabilidade (CONAMA, 2005; BRASIL, 2011).

As tecnologias de tratamento são aplicadas com a finalidade de remover impurezas, dentre as quais os metais, das águas fornecidas ao sistema. O processo de remoção promove a formação de resíduos que concentram esses metais e podem apresentar um potencial tóxico para o ambiente e para o homem, a depender dos elementos presentes e de sua concentração (BARROSO e CORDEIRO, 2001; FONOLLOSA *et al.*, 2015; LYTLE *et al.*, 2014).

Além da concentração dos metais incorporados à água nos resíduos, há ainda o incremento nos níveis de metais devido à aplicação de coagulantes que apresentam metais na sua composição e como impurezas (TAVARES, 2003, RICHTER, 2001). Desta forma, os metais são um importante parâmetro para avaliação dos resíduos da indústria do tratamento de água (BRASIL, 2011; CONAMA, 2012).

Na literatura os metais alumínio, cádmio, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco são comumente avaliados nas águas destinadas ao consumo humano, estando incluídos nos padrões de potabilidade, e são também avaliados nos resíduos gerados no processo de tratamento, devido sua abundância ou característica toxicológica (ALBUQUERQUE, 2013; PROSAB, 2000; TAVARES, 2003).

O alumínio é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre, tem boa resistência à corrosão e não ocorre no seu estado nativo. Sua ingestão em concentrações moderadas não está relacionada diretamente a riscos à saúde, sendo esse elemento enquadrado como um parâmetro organoléptico de potabilidade (BRASIL, 2011). Contudo, altas concentrações no ambiente podem restringir severamente o crescimento e a presença de espécies de plantas, podem causar a morte de florestas e a sobrevivência reduzida ou reprodução prejudicada de invertebrados aquáticos, peixes e anfíbios, com efeitos indiretos sobre aves e mamíferos (SPARLING AND LOWE, 1996; TAVARES, 2003). No lodo ele está presente em grande abundância principalmente em ETA's que utilizam como coagulante químico o Sulfato de Alumínio, sendo encontradas concentrações variando entre 2,2 a $1,1 \cdot 10^4$ mg.kg⁻¹ (ARAÚJO, 2006; PROSAB, 2000).

O Cd é um metal encontrado na natureza associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. Determinados sais e complexos de cádmio são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água. A água potável pode ser contaminada por cádmio devido à presença do metal como impureza de tubulações, soldas e acessórios metálicos. O cádmio também chega aos corpos d'água, adsorvido na argila ou no material orgânico (CETESB, 2012). Esse elemento é altamente tóxico manifestando sua toxicidade mesmo em pequenas concentrações (OGA *et al.*, 2008). Ele é assim incluído entre os elementos que constituem o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde nas águas destinadas ao consumo (BRASIL, 2011). Nos resíduos das ETA's em geral esse elemento encontra-se em concentrações entre 0,02 e 2,0 mg.kg⁻¹ podendo ser uma via de contaminação principalmente se disperso em ambientes aquáticos (ARAÚJO, 2006; PROSAB, 2000).

O Cu é um metal abundante na natureza e está naturalmente presente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas e não se degrada no ambiente. Ele é um elemento

essencial aos organismos vivos, contudo, a ingestão de concentrações elevadas desse elemento pode causar vômitos, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático e em casos extremos até a morte (AZEVEDO, 2003). Em vista disto, ele é incluído entre os elementos que constituem o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde (BRASIL, 2011). Nos resíduos das ETA's esse elemento está presente em níveis de até $0,39 \text{ mg.kg}^{-1}$, podendo vir a causar danos à flora e fauna após o lançamento desses resíduos no ambiente sem prévio tratamento (ALBUQUERQUE, 2013; CONAMA, 2011; PROSAB, 2000).

O Cr é um metal extremamente resistente aos agentes corrosivos normais, mas é dissolvido facilmente em ácidos minerais oxidantes. Ele pode ocorrer como contaminante nas águas quando estas estão sujeitas a lançamentos de indústrias. Quando ingerido pode causar efeitos corrosivos no aparelho digestivo e nefrite, sendo incluído no grupo de substâncias químicas que representam risco a saúde (BRASIL, 2011; PIVELE, 2006). Em resíduos gerados nas estações de tratamento de água esse elemento é encontrado em concentrações entre $0,2$ e $0,43 \text{ mg.kg}^{-1}$ podendo se dispersar e causar contaminação ao ambiente (ALBUQUERQUE, 2013; PROSAB, 2000; TAVARES, 2003)

O Fe é um metal facilmente oxidável, muito magnético e muito abundante na crosta terrestre. Sua ingestão não é diretamente relacionada a transtornos à saúde, em concentrações moderadas, sendo ele incluído entre os padrões organolépticos de potabilidade, por conferir às águas sabor desagradável (BRASIL, 2011). Nos resíduos gerados nas ETA's esse se apresenta em grande abundância, principalmente no lodo das ETA's que aplicam coagulante à base desse elemento, sendo encontrado na literatura com valores variando de 100 a 5000 mg.kg^{-1} (PROSAB, 2000; TAVARES, 2003).

O Mn se apresenta em grande abundância na crosta terrestre e encontra-se largamente distribuído em solos, sedimentos, rochas, água e materiais biológicos (ROCHA, 2012). A ingestão desse elemento não está diretamente relacionada a riscos à saúde, em concentrações moderadas, sendo classificado como um parâmetro organoléptico de potabilidade (BRASIL, 2011). Nos resíduos das ETA's esse elemento está presente em níveis de $1,7$ a 37 mg.kg^{-1} (ARAÚJO, 2006; TAVARES, 2003).

O Ni é um metal abundante na crosta terrestre, e tem como fontes mais importantes os minérios na forma de sulfeto de níquel. O processamento de minerais, assim como a produção e o uso do níquel têm causado contaminação ambiental por esse metal (DUARTE E PASCOAL, 2000). O níquel é um elemento essencial envolvido na atividade enzimática, hormonal, na estabilidade estrutural das macromoléculas biológicas e no metabolismo em

geral. É relativamente pouco tóxico por ingestão, contudo pode manifestar toxicidade ao se acumular principalmente nos rins, fígado e pulmões (WHO, 2011). Ele está incluído entre os elementos que constituem o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde nas águas destinadas ao consumo (BRASIL, 2011). Nos resíduos das ETA's esse elemento pode ser encontrado em concentrações entre 0,12 e 2,7 mg.kg⁻¹ (CORDEIRO, 1993).

O Pb é um metal encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco. A concentração de Pb no solo geralmente é baixa, sendo um pouco maior nas camadas superficiais devido à precipitação atmosférica (SANTOS, 2009). A exposição a esse elemento mesmo em baixas concentrações apresenta riscos à saúde. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central mais sensível (OGA, 2008). Devido a sua alta toxicidade o chumbo é enquadrado no padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, sendo necessária a constante investigação dos níveis desse elemento nas águas destinadas ao consumo (BRASIL, 2011). Apesar de em geral a concentração desse elemento ser baixa nos resíduos, na literatura há referência de valores de até 120 mg.kg⁻¹ em peso seco nos resíduos, podendo gerar riscos a depender da forma de disposição adotada (ALBUQUERQUE, 2013; CONAMA, 2011; PROSAB, 2000).

O Zn é um metal abundante na natureza com alta resistência à corrosão e de fácil combinação com outros metais. Ele é um elemento essencial, sendo requerido em pequenas concentrações para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso (JESUS, 2001). A ingestão desse elemento em concentrações moderadas não está diretamente relacionada a riscos à saúde, sendo ele classificado como um parâmetro organoléptico de potabilidade (BRASIL, 2011). Nos resíduos gerados nas ETA's esse elemento é encontrado em concentrações entre 0,1 e 48 mg.kg⁻¹ (PROSAB, 2000; TAVARES, 2003).

As características desses metais e os níveis encontrados nos resíduos das ETA's demonstra a necessidade do monitoramento desses resíduos e a avaliação da forma adequada de seu descarte, tendo em vista que ele pode ser uma via de dispersão e contaminação do ambiente (ALBUQUERQUE, 2013; ARAÚJO, 2006; BARROSO e CORDEIRO, 2001; CHANPIWAT *et al.*, 2010; KAVCAR *et al.*, 2008; MUHAMMAD *et al.*, 2011; PROSAB, 2000; TAVARES, 2003).

2.5 Radionuclídeos nas águas e resíduos dos sistemas de tratamento

Os elementos radioativos estão presentes de forma natural na litosfera e são incorporados aos corpos d'água tanto através de mecanismos físicos e químicos de lixiviação e dissolução, como por ações antrópicas como as relacionadas à utilização de fertilizantes e a mineração (BONOTO, 2004; MANU *et al.*, 2014). Em vista disso, os corpos hídricos podem ser caracterizados como uma via de transporte ao homem, sendo o parâmetro radiológico incluído entre os padrões de potabilidade (WALSH *et al.*, 2014).

No Brasil, a Portaria 2914/211 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece o padrão radiológico de potabilidade, em conformidade ao estabelecido pela organização mundial da saúde (WHO), visando assegurar que a população não receba doses de radiação acima do indicado para o público (BRASIL, 2011, WHO, 2011).

Os níveis de triagem referidos na Portaria, que conferem potabilidade da água do ponto de vista radiológico, são valores de concentração de atividade que não excedam $0,5 \text{ Bq.L}^{-1}$ para atividade alfa total e $1,0 \text{ Bq.L}^{-1}$ para atividade beta total. Esses valores de concentração de atividade correspondem ao nível de referência de dose de $0,1 \text{ mSv.ano}^{-1}$, uma vez que o nível de dose efetiva comprometida a partir do consumo de água potável não deve exceder 10% do limite anual de dose (BRASIL, 2011; WHO, 2011).

Caso os níveis de triagem sejam superados, deve ser realizada análise específica para os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra , e esses não devem apresentar concentração de atividade superior a $1,0 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2011).

Uma vez no organismo, o elemento rádio apresenta um comportamento químico homólogo ao cálcio, seguindo os caminhos metabólicos desse, e por isso, depositando-se preferencialmente nos ossos, onde permanece promovendo a irradiação deste tecido (BITUH *et al.*, 2008).

O ^{226}Ra é um emissor alfa com tempo de meia vida de 1600 anos, produto do decaimento da série radioativa do ^{238}U . Esse elemento está presente nas rochas e no solo, resultando do decaimento do elemento primordial, o ^{238}U . O seu processo de transferência para a água está relacionado à composição química desta, variando conforme as mudanças de parâmetros tais como: pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, presença de ferro, cloretos, bicarbonatos, sendo as reações químicas que mais governam o seu comportamento a absorção em superfícies ativas e a co-precipitação com sais de cálcio e bário (AHMED, 2004).

O ^{228}Ra , por sua vez, possui um tempo de meia vida de 5,7 anos, decai por emissão beta e pertence à série radioativa do ^{232}Th . No ambiente está quimicamente atrelado às mesmas condições que o isótopo mencionado anteriormente, sendo as diferenças de concentrações encontradas entre esses isótopos relacionadas à presença e comportamento geoquímico dos seus precursores (AHMED, 2004; BITUH *et al.*, 2008).

Na literatura já foram relatadas concentrações de atividade para o ^{226}Ra de $7,4 \cdot 10^3 \text{ mBq.L}^{-1}$, porém normalmente as concentrações não excedem 1800 mBq.L^{-1} (HESS, 1985; IAEA, 2003). Em geral são observadas para ^{226}Ra concentrações de atividade de 0,4 a $40,0 \text{ mBq.L}^{-1}$ em águas de superfície e de 20,0 a $930,0 \text{ mBq.L}^{-1}$ em águas subterrâneas (IAEA, 2003; SUESS e WARDLOW, 1993; SZABO e ZAPECZA, 1987).

O ^{228}Ra apresenta concentração de atividade proporcional ao ^{226}Ra variando a proporção entre 0,2:1 e 5:1, sendo a de 1,2:1 a mais provável representante em condições médias de água extraída para uso humano e agrícola (GILKESON, 1984; IAEA, 2005).

Os processos de tratamento de água para abastecimento e consumo humano são bastante eficientes para a remoção dos radionuclídeos presentes nas águas naturais, sendo obtidas eficiências superiores a 90% em vários tratamentos, como pode ser observado na Tabela 2 (WISSER, 2003).

Tabela 2 – Eficiência de remoção de radionuclídeos.

	Processo de Tratamento de Água					Fonte
	Floculação e Filtração	Carbono Ativado	Nano filtração	Osmose reversa	Troca iônica	
Urânio	98%				99%	Lee & Bondiotti, 1983
		95%	95%		99%	Raff, 1999
				99%		Huikuri et al, 1998
				99%	100%	AWWA, 1993
Rádio				97%		Brinck et al, 1978
				95%		Sorg & Logdson, 1980
			98%			Sorg et al, 1980
			99%			Huikuri et al, 1998
Radônio		> 99%				Raff, 1999
e Tório		99,8%				Lowry & Lowry, 1987
Polônio					97%	TENAWA, 2000
Chumbo					93%	TENAWA, 2000

Fonte: Adaptado de WISSER, 2003.

A remoção dos radionuclídeos se dá através da co-precipitação destes com a matéria orgânica e/ou retenção nas etapas dos processos de tratamento, estando eles presentes na composição do resíduo (BAEZA *et al.*, 2008; GARVERT *et al.*, 2002; IAEA, 2003; PALOMO *et al.*, 2009; RICHTER, 2001). Considerando o processo de tratamento convencional, a remoção dos radionuclídeos se dá nas etapas de floculação, decantação e filtração, e o resíduo gerado contém principalmente Ra, Po, Th, Bi e Pb (IAEA, 2003).

O grande volume de água que passa no sistema e a alta eficiência de remoção dos radionuclídeos promovem a concentração destes no resíduo gerado no tratamento de água. Este resíduo pode apresentar níveis significativos de concentração de atividade, sendo, portanto, este material classificado como um material TENORM (IAEA, 2003; KLEINSCHMIDT e AKBER, 2008; PALOMO *et al.*, 2010; USEPA, 2005).

O TENORM é um Material com Radioatividade de Ocorrência Natural Tecnologicamente Aumentada. Ele tem sido amplamente estudado pela comunidade científica a fim de avaliar a interferência das atividades humanas no equilíbrio dos radionuclídeos naturais (EL AFI FI *et al.*, 2009; LANDA, 2007).

Na Tabela 3 podem ser observadas as concentrações de atividade de alguns radionuclídeos em resíduos de ETA's obtidos em estudos realizados em diferentes países.

É possível observar que as concentrações de atividade dos radionuclídeos na matriz são bem variáveis, tanto nos resultados de estudos realizados em ETA's de localidades próximas, dentro de um mesmo estudo, quanto nos resultados realizados por diferentes pesquisadores em distintas localidades do planeta. Na literatura essas variações são indicadas como resultantes dos diversos métodos aplicados no tratamento, das condições de tratamento e principalmente da composição da água bruta (ALBUQUERQUE, 2013; FONOLLOSA *et al.*, 2015; GARVERT *et al.*, 2002; KLEINSCHMIDT AND AKBER, 2008; PALOMO, 2010).

Os estudos realizados para avaliação deste resíduo indicam a necessidade do monitoramento destes elementos antes da escolha do método de disposição, considerando os critérios de proteção radiológica, além da avaliação quanto à dispersão dos nuclídeos presentes para o ambiente, tendo em vista a caracterização do resíduo como um TENORM (BAEZA *et al.*, 2014; FONOLLOSA *et al.*, 2015; GARVERT *et al.*, 2002; KLEINSCHMIDT e AKBER, 2008; PALOMO *et al.*, 2010)

Tabela 3 - Concentrações de atividade de radionuclídeos em resíduos de ETA's.

Países	Autores	Concentração (Bq.kg⁻¹)
Finlândia	PUHAKAINEN AND RAHOLA, 1989	¹⁰³ Ru: 0 - 340 ¹⁰⁶ Ru: 1100 - 4200 ^{110m} Ag: 0 - 230 ¹²⁵ Sb: 0 - 220
Suécia	GAFVERT t et al.,2002	^{239/240} Pu: 0,72 - 0,86 ²³² Th: 4,5 ²³⁴ U: 43 - 45 ²³⁸ U: 61 - 62 ²¹⁰ Pb: 230 - 368 ⁷ Be: 280 - 353
Espanha	BAEZA et al., 2014	²³⁴ U: 720 - 12000 ²³⁸ U: 660 - 7800 ²²⁶ Ra: 23 - 7140 ²¹⁰ Po: 24 - 600 ²²⁸ Th: 57 - 870 ²³⁰ Th: 1,3 - 5,4
Austrália	KLEINSCHMIDT AND AKBER, 2008	²³⁸ U: 30 - 250 ²²⁶ Ra: 6 - 120 ²¹⁰ Pb: 10 - 110 ²³² Th: 12 - 77 ⁴ K: 60 - 330 ⁷ Be: 9 - 480
Estados Unidos	LYT et al., 2014	²²⁶ Ra: 111 - 9250 ²²⁸ Ra: 148 - 12987 ²²⁸ Th: 22.2 - 2627 ²³⁰ Th: 7.4 - 360 ²³⁴ U: 14.8 - 333 ²³⁵ U: 37 - 74 ²³⁸ U: 11 - 203
Polônia	CHMIELEWSKAET et al., 2014	²²⁶ Ra: 48 - 437 ²²⁸ Ra: 80 - 3654 ²³⁸ U: 15 - 49

Fonte: Adaptado de FONOLLOSA et al., 2015

2.6 Disposição dos resíduos dos sistemas de tratamento

A produção de resíduos na indústria de tratamento de água tem sido crescente e a necessidade de disposição adequada tem se tornado um fator preocupante, tendo em vista o alto custo atribuído à disposição em aterros, a sobrecarga nos sistemas de tratamento de esgoto pelo lançamento direto em redes de esgoto, e a degradação ambiental ocasionada pelo lançamento no ambiente (DASSANAYAKE *et al.*, 2015; MAIDEN *et al.*, 2015).

A Agência Ambiental Americana-EPA em estudo publicado em 2011 constatou que 31% das 2151 ETA's pesquisadas, realizavam descarte dos resíduos diretamente nas águas superficiais (USEPA, 2011). No Brasil cerca de 70% dos resíduos gerados em ETA's são dispostos, sem qualquer tratamento, diretamente nos corpos d'água mais próximos (SABESP, 2015).

Esse tipo de disposição pode gerar um aumento na quantidade de sólidos, assoreamento; mudança de coloração, turbidez e concentração de alumínio; redução do pH; solubilização de metais contidos no lodo; liberação de odores; redução da quantidade de oxigênio dissolvido; toxicidade crônica aos organismos aquáticos e impacto visual (SABESP, 2015).

A situação é ainda agravada pela evidência da concentração de metais nos resíduos das ETA's em concentrações superiores ao imposto pelo padrão de emissão, o que pode comprometer os corpos de água, sendo necessária a avaliação de estratégias para solucionar essa problemática (ACHON, 2013; CORDEIRO, 1993; 2001; BARROSO & CORDEIRO, 2002).

Na literatura são encontrados vários estudos que visam determinar formas adequadas de disposição, avaliando a possibilidade e eficiência do descarte ou reaproveitamento dos resíduos de estações de tratamento de água (CARVALHO E ANTAS, 2005; DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

Dentre as possibilidades, têm sido destacadas as disposições alternativas de aplicação dos resíduos das ETA's na agricultura, na indústria de construção civil e na remoção de agentes poluentes e tratamento de efluentes, que visam reduzir o impacto potencial na disposição desses resíduos e substituir manejos que demandem os altos custos (CARVALHO E ANTAS, 2005; DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

2.6.1 Aplicação na Agricultura

Os resíduos de estações de tratamento de água têm sido indicados na agricultura para melhorar a estrutura do solo, porosidade, condutividade hidráulica, capacidade de retenção de água, teor de matéria orgânica e de nutrientes (MOODLEY *et al.*, 2004; NOVAK AND WATTS, 2004). Contudo, antes de sua aplicação é necessário avaliar as características do lodo e a forma de utilização, a fim de garantir a não contaminação do solo, da espécie cultivada e dos corpos d'água, uma vez que o resíduo pode apresentar contaminantes em sua composição (BABATUNDE E ZHAO, 2007).

Na Tabela 4 podem ser observados resultados obtidos em estudos que buscaram avaliar os aspectos da utilização de resíduos de tratamento de água em solos agricultáveis. Os estudos observados, em sua maioria, indicam a aplicação do lodo no solo agricultável como uma estratégia sustentável para melhorar a reciclagem de nutrientes e melhorar as características do solo (BABATUNDE E ZHAO, 2007; DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

Alguns estudos, contudo não consideraram fatores tais como potencial de concentrações de sais e íons, toxicidade de alumínio e os metais que não foram investigados, sendo imprescindível o estudo das condições físico-químicas antes da aplicação a fim de garantir a segurança e popularizar a utilização do lodo em operações agrícolas (BABATUNDE E ZHAO, 2007; DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

Uma avaliação que merece destaque refere-se aos efeitos da presença de alumínio nos resíduos de estações que utilizam o sulfato de alumínio como coagulante, uma vez que sua aplicação em solos agricultáveis pode elevar a concentração de alumínio a níveis de fitotoxicidade, promover o movimento do Al para corpos d'água superficiais, podendo ocasionar danos aos ecossistemas aquáticos e contaminar, a partir da lixiviação, águas subterrâneas (DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

Em solos com $\text{pH} < 5,2$ o Al torna-se mais disponível às plantas podendo manifestar toxicidade. Nos estudos de caracterização do lodo, ele tem apresentado, contudo, pH entre 5,12 - 8,0 o que reduz a possibilidade de manifestação da fitotoxicidade do Al, sendo indicada a aferição do pH antes de qualquer utilização, tanto do resíduo quanto do solo em que será aplicado (DASSANAYAKE *et al.*, 2015; MAHDY *et al.*, 2009).

Uma vez que ele será agregado ao solo, um bom fator para também avaliar a segurança da aplicação é comparar os valores obtidos na caracterização do resíduo às normas destinadas à regulação dos solos agricultáveis, sendo no Brasil esses valores expressos na

Resolução CONAMA nº420/2009 que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas (CONAMA, 2009).

Tabela 4 – Resultados da utilização do resíduo de tratamento de água em solos.

Referência	Estudo	Efeitos positivos	Efeitos negativos	Observações
Linand Green, 1987	Estudo com cultivo de milho e soja	Os níveis de nutrientes das plantas e metais pesados nos grãos, plantas inteiras, e nas folhas não mudaram significativamente.	Nenhum efeito observado	O resíduo pode ser aplicado ao solo sem efeitos prejudiciais.
Hastings and Dawson, 2012; Stevens et al., 2003	Usado para atenuar solos impactados.	Neutraliza o pH do solo, e melhora as propriedades físicas do solo.	Diminui os níveis de fósforo em solos ácidos	Pode ser usado para neutralizar os solos, mas não foi uma fonte adequada de P para a cultura.
Heil and Barbarick, 1989	Aplicado em solos com pH: 7,5 e 5.5	Crescimento aumentou com aplicações de 5 a 20 g.kg ⁻¹ .	Nenhum efeito adverso	Taxas maiores que 20 g.kg ⁻¹ reduzem o crescimento.
Moodley et al., 2004; Moodley and Hughes, 2005	Melhoria do solo	Aumento da retenção de água, porosidade e condutividade hidráulica.	Nenhum efeito adverso	Pode ser aplicado com taxa de 1280 mg.ha ⁻¹ .
Dayton and Basta, 2001	Recuperação da terra e cultivo do tomate	Uso do resíduo seco não apresenta efeitos benéficos ou adversos sobre o solo e as culturas, e não levou a degradação ambiental.	O rendimento e o teor de P diminuíram com o aumento das taxas de lodo.	Propriedades química e física do lodo foram adequadas para o crescimento da planta.

Fonte: Adaptado de DASSANAYAKE *et al.*, 2015.

2.6.2 Construção civil

Os resíduos de estação de tratamento de água apresentam um potencial de utilização na indústria de produção civil (BABATUNDE E ZHAO, 2007). Sua aplicação pode ser realizada na produção de tijolo em substituição parcial ao barro, por apresentar elevado teor de sílica (HEGAZY *et al.*, 2012).

A incorporação de 5 a 10% de resíduo, considerando o volume total do material utilizado, para fabricação de tijolos, pode produzir bons resultados na fabricação. Contudo, torna-se necessário um estudo prévio das concentrações a serem utilizadas e da presença de componentes adicionais de tratamento, uma vez que, o aumento da percentagem de resíduo pode reduzir à resistência à tração. Além disso, os adionantes do processo de tratamento, tal como a cal, se presentes no lodo, podem afetar as características mecânicas dos tijolos produzidos (CARVALHO E ANTAS, 2005).

O resíduo pode também ser utilizado na indústria de produção civil como um componente para produção de cimento, por apresentar composição química semelhante à argila (um componente do cimento). A adição não demonstra nenhum efeito negativo quer de propriedade, resistência ou durabilidade (CARVALHO E ANTAS, 2005).

A literatura também relata que a aplicação de resíduos na produção de materiais cerâmicos tem sido positiva. Silva *et al* (2011) relataram que a adição de até 15% demonstrou-se tecnicamente viável, sendo a aplicação considerada economicamente mais viável que a utilização de insumos argilosos, quando a estação de tratamento onde é produzido o resíduo se localiza mais próxima que a região de extração desses insumos (JUNIOR *et al*, 2006; SILVA *et al.*, 2011).

A variação das características dos resíduos tem contribuído para a viabilidade ou não de sua aplicação, sendo relatada na literatura situações onde a incorporação dos lodos gerou piora das propriedades físicas e tecnológicas do material cerâmico, com resultados para o lodo oriundo de tratamento com coagulantes à base de alumínio sempre piores que os de ferro (TEIXEIRA *et al.*; 2006). É, portanto, indicada a aplicação dos resíduos para diversos fins em substituição à argila ou materiais ricos em sílica, com indicação da ampliação dos estudos para aprimoramento das técnicas e utilização efetiva (CARVALHO E ANTAS, 2005; JUNIOR, 2006).

2.6.3 Reaproveitamento de Al

A maior parte dos resíduos gerados nas indústrias de tratamento de água (lodo) é rica em hidróxido de alumínio, substância que apresenta capacidade de absolver uma série de materiais dissolvidos ou em suspensão nos corpos hídricos. Em consequência, o resíduo em questão é apontado como capaz de ser reaproveitado para remover vários poluentes (ZHOU E HAYNES, 2011).

Na literatura são encontrados estudos que avaliam a capacidade de remoção de metais a partir da aplicação de resíduos, como obtenção de eficiências de remoção em meio aquoso de 70 a 100% para diversos metais, tais como: As, Cr, Cu, Hg, Pb, Se. A aplicação dos resíduos de estação de tratamento de água residuais é assim descrita, como uma forma eficiente de remover metais em efluentes, e demanda baixo custo (DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

Os resíduos são aplicados de igual forma para a remoção de outros poluentes tais como fluoretos, onde foi observada uma remoção completa de íons de fluoreto a partir de solução aquosa com pH ótimo de 6, com taxa de absorção rápida nos primeiros 5 minutos, e equilíbrio atingido dentro de 240 minutos; e percloratos, onde a remoção ocorreu possivelmente a partir de processo de imobilização estável, com indícios de remoção de até 76% após 24 horas, em ecossistemas contaminados por águas residuais (MARKRIS *et al.*, 2006; SUJANA *et al.*, 1998).

Vários autores mostram a possível utilização dos resíduos como adsorvente para remoção de fósforo, relatando remoções de até 94%, com capacidade de absorção dependente do pH, e reforçada em condições ácidas (MORTULA e GAGNON, 2007; YANG *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2011).

A remoção de fósforo em esgoto de municípios de pequeno e médio porte é relatada como uma tecnologia confiável, com indícios de máximas capacidades de absorção alcançando de 0,7-3,5 mg.g⁻¹, tendo o pH variado de 9,0-4,3 (MORTULA E GAGNON, 2007).

Além disso, os resíduos da indústria de tratamento de água podem ser utilizados como coagulantes para diminuição da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos em suspensão (SS), em águas residuais, com eficiência média de remoção de 73,3% para a DQO, 82,9% para a DBO, e 77,6% para SS (ZHAO *et al.*, 2009).

Os resíduos de tratamento de água são também apontados no tratamento de resíduos de esgoto, onde auxiliam na manutenção da condição do resíduo de esgoto no processo de desidratação (BABATUNDE E ZHAO, 2007; YANG *et al.*, 2006). O hidróxido de alumínio do resíduo de tratamento de água aumenta a velocidade de sedimentação e desidratabilidade, promovendo também a imobilização do fósforo nas águas de rejeito do processo (BABATUNDE E ZHAO, 2007; YANG *et al.*, 2006).

Esse método é promissor, mas para aplicação em grande escala deve haver a análise do custo-benefício integrado à eficiência do processo, transporte dos resíduos, administração

adicional de reagentes químicos, entre outros parâmetros a serem considerados (YANG *et al.*, 2006).

A aplicação do resíduo de tratamento de água para remoção de poluentes e tratamento de efluentes é um mecanismo eficiente e de baixo custo, que possibilita a redução do volume de resíduo a ser descartado e o gasto de matéria prima utilizada como agente coagulante. Contudo, é importante ressaltar que esta aplicação gera um resíduo final com maior concentração de poluentes, sendo imperativa a necessidade da avaliação de uma disposição final segura do novo resíduo formado (BABATUNDE E ZHAO, 2007; YANG *et al.*, 2006).

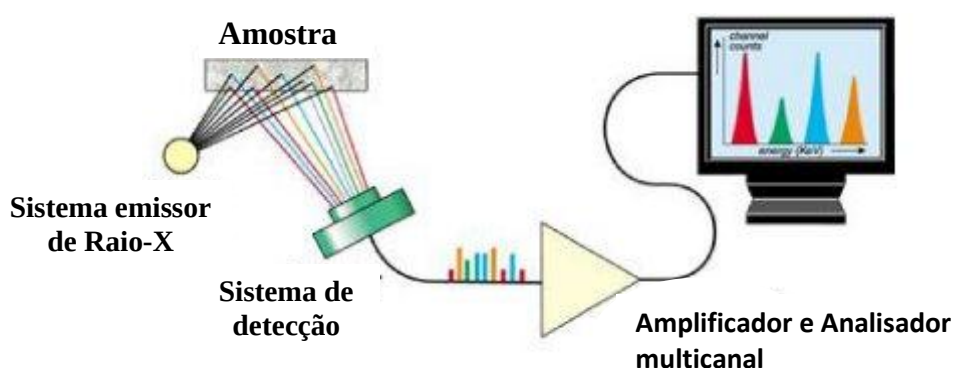
2.7 Instrumentação para determinação de metais

2.7.1 Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva - EDXRF

A Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) é uma técnica não destrutiva de análise multielementar baseada na identificação e medição dos feixes de raios-X característico emitidos pelos elementos químicos contidos em uma amostra (PARREIRA, 2006; SULLASI *et al.*, 2014).

Um sistema de fluorescência de raios-X é constituído por uma fonte para a excitação das amostras, um detector para identificação e separação dos diferentes feixes de raios-X característico, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e um sistema de amplificação dos sinais provenientes do detector, além do sistema computacional para tratamento e exposição dos resultados (Figura 2).

Figura 2 – Representação esquemática de funcionamento do EDXRF.



Fonte: Adaptado de CAMPBELL *et al.*, 2012.

O sistema de excitação da amostra emite feixes de raios-X de baixa potencia que promovem por efeito fotoelétrico a remoção de elétrons da camada K e L dos átomos contidos na amostra, e por transição eletrônica, o elétron da camada mais próxima ocupa a vacância, dando origem ao feixe de raio-X característico, que corresponde ao sinal que chegará ao sistema de detecção (PARREIRA, 2006).

No sistema de detecção são utilizados detectores de alta resolução que identificam e separam os raios x provenientes da amostra. Os detectores mais empregados são os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro (ASFORA, 2010; NASCIMENTO FILHO, 1999).

O sinal gerado é registrado no analisador multicanal e com a eletrônica necessária e amplificação dos sinais provenientes do detector, o espectro com os respectivos fotópticos é demonstrado no software do sistema computacional (PARREIRA, 2006).

A área do fotóptico registrada no espectro equivale à quantidade de fótons de raios-X característicos detectados (eixo Y) versus a energia dos mesmos (eixo X), e fornecem a quantidade total de fótons que foram detectados durante o tempo de medida, que é proporcional à quantidade do elemento emissor do fóton característico existente na amostra. A equação que relaciona a intensidade de raios X característicos com sua concentração em uma determinada amostra é dada pela Equação 1:

$$I_i = C_i \cdot S_i \cdot A \quad (1)$$

Onde:

I_i – intensidade do elemento i (no total de fótons dividido pelo tempo de medida);

C_i – concentração do elemento i na amostra;

S_i – sensibilidade do sistema de medidas para o elemento i, depende dos parâmetros físicos: τ (coeficiente p/ o efeito fotoelétrico), w (rendimento de fluorescência), f (intensidade de emissão para uma determinada linha), $1-1/j$ (razão de salto – ionização de uma camada em relação às demais), como também da geometria do sistema, G , e da eficiência do detector, ϵ ;

A - fator de absorção da matriz, tanto para o feixe de excitação, quanto para o raio X característico.

A partir da aplicação dessa técnica é possível determinar quantitativa ou qualitativamente os elementos contidos em amostras de matrizes diversas. Ela tem sido

amplamente utilizada na determinação de elementos químicos de relevância ambiental, sendo comumente empregada para obtenção do “fingerprint” do material analisado (ANJOS *et al.*, 2002; BORTOLETO, 2007; JOSHI *et al.*, 2006).

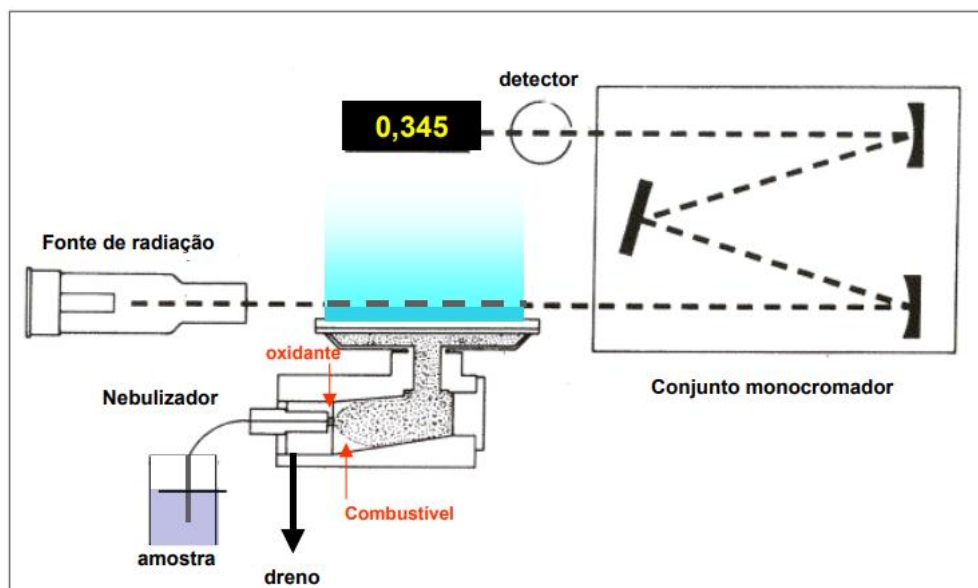
2.7.2 Espectrometria de Absorção Atômica- AAS

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica- AAS (Atomic Absorption Spectrometry) é amplamente difundida, utilizada para determinação quantitativa de uma série de elementos em uma ampla variedade de matrizes, tais como amostras ambientais (solo, água, sedimento, plantas), materiais biológicos (tecidos e fluidos), entre outras (KRUG *et al.*, 2004; AMORIM *et al.*, 2008).

O espectrômetro de absorção atômica é um equipamento que possui como componentes básicos uma fonte de radiação, um sistema de atomização, um conjunto monocromador, um detector e um processador. Em AAS há dois tipos de atomizadores, a chama e o forno de grafite, esses são utilizados para análises em concentrações em níveis de mg.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente (KRUG *et al.*, 2004).

Na execução da técnica de absorção atômica por chama – FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) a chama fornecerá a energia necessária para a atomização com a finalidade de transformar íons e moléculas em átomos no seu estado fundamental (Figura 3) (JENNISS, 1997).

Figura 3 – Representação esquemática de funcionamento do FAAS.



Fonte: KRUG *et al.*, 2004.

Na análise por FAAS a amostra é aspirada e convertida em aerossol e misturada a um gás combustível, o acetileno, e a um gás oxidante, ar ou óxido nítrico, e flui para o atomizador. No atomizador a amostra é submetida à elevada temperatura, sendo a chama utilizada para esta finalidade. Ocorre assim a evaporação do solvente e das partículas que são fundidas e vaporizadas gerando um vapor constituído por uma mistura de compostos que tendem a decompor-se em átomos (KRUG *et al.*, 2004).

A fonte de radiação emite uma frequência característica do elemento a ser determinado e parte da radiação emitida é absorvida pelos átomos do elemento de interesse. O grau de absorção dessa radiação será proporcional à quantidade de átomos livres do elemento de interesse presentes no sistema atomizador, obedecendo a Lei de Lambert- Beer (Equação 2) (VOGEL, 1986).

$$A = \frac{\log I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

Onde:

A – Absorbância;

I_0 - intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz;

I_t - intensidade da radiação transmitida (quantidade não absorvida);

ε - constante de proporcionalidade;

c - concentração da amostra (átomos livres);

l - caminho óptico;

Em geral a fonte de radiação em um espectrômetro de absorção atômica é uma lâmpada de cátodo oco, constituída por um tubo de vidro preenchido com gás inerte, contendo em uma extremidade o cátodo, que apresenta em sua composição o elemento de interesse e um anodo de zircônio ou tungstênio, e na outra extremidade uma janela, constituída por um material transparente ao comprimento de onda de interesse, que sela a lâmpada (WELZ, 1999).

O monocromador separa a linha espectral de interesse das demais através da utilização de um prisma ou rede de difração, estes irão decompor o feixe de radiação em discretos comprimentos de onda, com diferentes ângulos. Uma vez decomposto o feixe com comprimento de onda de interesse atinge a fenda de saída, a qual permite a sua passagem em direção ao detector. Um sistema constituído por células fotomultiplicadoras registra o sinal a

ser processado digitalmente e no sistema computacional os resultados são expressos em concentração do elemento de interesse na solução (PAIVA, 2005).

2.8 Instrumentação utilizada para determinação de radionuclídeos

2.8.1 Detector proporcional de fluxo gasoso

Os detectores proporcionais têm seu funcionamento baseado no fenômeno de multiplicação dos íons gerados pela radiação incidente em um gás inerte. O pulso gerado no contador proporcional, devido a essa multiplicação, é muitas vezes maior que os das câmaras de ionização, sendo satisfatoriamente aplicados para medição de radiação de baixa intensidade (KNOLL, 2010; RIBAS, 2011).

Nesse detector a tensão aplicada promove a aceleração dos elétrons gerados pela ionização do gás, e esses passam a ter energia suficiente para arrancar elétrons de outros átomos do gás, promovendo assim a multiplicação do número de elétrons livres. Devido à diferença de potencial aplicada esses elétrons são direcionados ao filamento (anodo) e quantificados, gerando um pulso elétrico que é linearmente proporcional à radiação incidente (KNOLL, 2010).

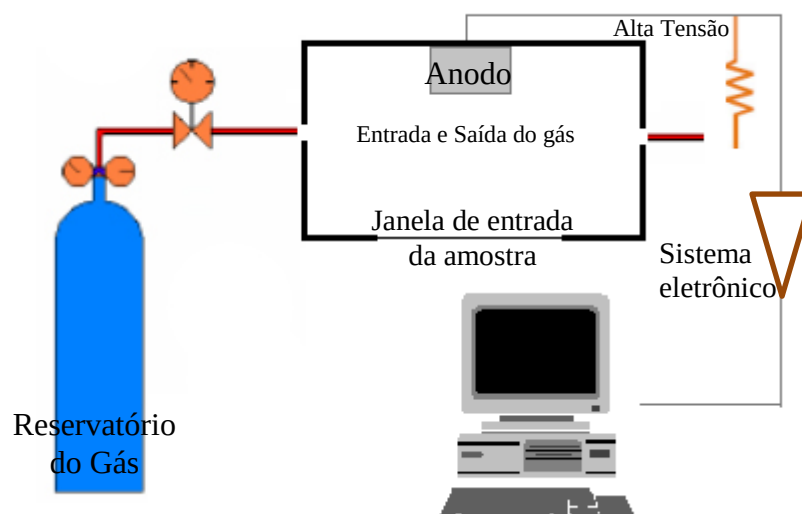
Nos sistemas de contagem com detector proporcional usualmente não são aplicados gases permanentes devido à necessidade de operar em pressão bem menor que a atmosférica, o que favorece a ocorrência de microvazamentos que deterioram o detector, o que implica na necessidade da utilização de um sistema proporcione um fluxo de gás (RIBAS, 2011).

O detector proporcional de fluxo gasoso de maneira geral apresenta o reservatório de gás, e o sistema de detecção, acoplado ao arranjo eletrônico, responsável pelo ajuste e emissão do sinal ao sistema computacional, que expressa os resultados (Figura 4).

O gás utilizado nos detectores proporcionais deve favorecer o fator de multiplicação dos elétrons. O mais utilizado nesses sistemas é uma mistura gasosa de 90% argônio + 10% metano, chamado P-10 (COSTA, 2016).

O sinal gerado pela contagem dos elétrons multiplicados, no intervalo de tempo determinado pelo operador é ajustado no sistema eletrônico, e enviado para o sistema computacional que expressa os resultados considerando o parâmetro de calibração.

Figura 4 – Representação esquemática de um detector proporcional de fluxo gasoso.



Fonte: do autor.

A calibração tem a finalidade de determinar a eficiência da medida. Para tal fim deve ser preparado um padrão de referencia com uma atividade suficiente para proporcionar uma taxa de contagem razoável em um tempo de medida relativamente curto. A eficiência é determinada utilizando-se a Equação 3:

$$\varepsilon = \frac{Rn - Bg}{Acorr.60.RQ} \quad (3)$$

Onde:

ε – Eficiência de contagem

Rn – Taxa de contagem

Bg – Taxa de background

$Acorr$ – Atividade da fonte corrigida para a data da medida.

RQ – Redimento químico da eletrodeposição do padrão.

A resolução em energia dos detectores é convencionalmente definida pela largura máxima a meia altura – FWHM (*Full Width at Half Maximum*) da distribuição de valores de carga correspondente á detecção de eventos idênticos. Nos detectores proporcionais ela é consequência da flutuação estatística nos vários processos de produção de carga, como na

ionização inicial e nos processos de multiplicação, sendo tipicamente a resolução dos detectores proporcionais cerca de 5-10% da energia medida (RIBAS, 2011).

No sistema proporcional é possível a distinção das radiações alfa e beta devido à diferença de ionização causada por cada uma. A partícula alfa, pela sua dupla carga positiva e sua massa de repouso 8.000 vezes maior que a da partícula beta, cria um sinal analógico maior (COSTA, 2016; KNOLL, 2010).

O detector proporcional é assim comumente utilizado para contagem da emissão alfa e beta em amostras ambientais, dada sua capacidade de medir radiações de baixa energia e discriminar partículas alfa e beta (MENEHINI *et al.*, 2017; MESSIAS JUNIOR *et al.*, 2009).

2.8.2 Detector HPGe

A espectrometria gama é uma técnica radioanalítica bastante difundida. Ela pode ser não destrutiva e possibilita por isso a análise dos radionuclídeos emissores gama sem a necessidade de segregá-los da amostra original. A técnica é aplicada para medir fótons gama com energia entre 60 e 2000 keV emitidos dos radionuclídeos contidos no material em estudo (APHA, 1998; GILMORE, 2008).

A técnica quando aplicada utilizando o detector de germânio hiperpuro – HPGe (High-Purity Germanium) apresenta a vantagem de boa resolução, discriminando picos de energias próximos, o que possibilita a determinação de vários nuclídeos em uma única leitura. Esse detector apresenta também uma linearidade de resposta em uma ampla faixa de energia, sendo utilizado na maioria dos estudos de materiais com radioatividade de origem natural (GILMORE, 2008; GORDON, 2008, KNOLL, 2010).

Quando a análise é realizada aplicando espectrometria gama devem ser observados alguns parâmetros que certificam a boa qualidade da análise assegurando as condições do equipamento durante a mesma. Entre esses parâmetros pode ser destacado o limite de detecção, a calibração de energia, a eficiência de contagem, a resolução em energia, e o tempo de contagem (KNOLL, 2010).

O limite de detecção para uma série de sistemas de contagem é de poucos bequeréis (Bq) de atividade gama em 100 minutos, contando aproximadamente 3,7 Bq em 5 minutos de contagem. O limite de detecção irá variar dependendo da geometria do material contado, da energia do raio gama e da abundância do radionuclídeo de interesse (APHA, 1998; SILVEIRA, 2009).

A calibração da energia e a eficiência de contagem são realizadas com a utilização de padrões com radionuclídeos de atividade conhecida e que emitem radiação gama na faixa de interesse. São geralmente utilizados os padrões de ^{152}Eu , ^{133}Ba e ^{241}Am , em conjunto para alcançar uma maior escala de energia, possibilitando a análise de um maior número de energias. A determinação da eficiência de contagem é realizada, utilizando a Equação 4:

$$\varepsilon = \frac{C}{A \cdot t \cdot I_\gamma \cdot V} \quad (4)$$

Onde:

C – contagem líquida total na energia de interesse;

t - tempo de contagem;

A - concentração de atividade gama do radionuclídeo padrão;

I_γ - abundância gama percentual do radionuclídeo em consideração;

V – volume da amostra;

O tempo de contagem está relacionado à estatística de contagem, onde o aumento do tempo leva à diminuição do erro estatístico associado. Esse tempo contudo deve ser otimizado, sendo considerado o tempo de contagem ideal o que representa o valor máximo entre a relação do menor tempo e a melhor estatística de contagem, que na prática vai representar fotopicos bem definidos.

Outro parâmetro importante para a análise da resposta do detector é a resolução em energia. Este parâmetro está diretamente relacionado à largura do pico, sendo quanto mais largo o pico pior a resolução, ocorrendo a sobreposição de respostas. Este parâmetro é calculado pela Equação 5 (KNOLL, 2010):

$$R = \frac{FWHM}{E} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

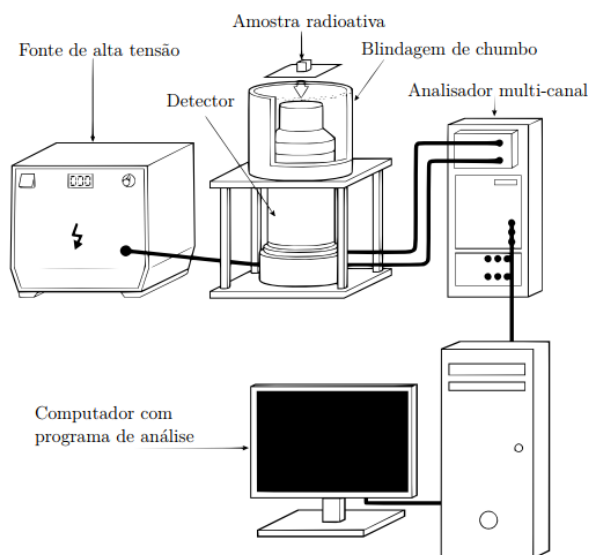
R – resolução em energia

FWHM - é a largura do pico a meia altura

E – transição média do fotopico

O sistema de contagem de espectrometria gama é basicamente composto por uma fonte de tensão, o sistema de detecção, um conjunto eletrônico de ajuste do sinal e analisador multicanal e por fim um computador que expressa os resultados. Na Figura 5 pode ser observado um esquema do sistema descrito.

Figura 5 - Representação esquemática de um espectrômetro gama.



Fonte: Mustoe-Playfair, 2011.

O analisador multicanal (MCA) permite a transformação dos pulsos lineares em sinais digitais, realizando o processamento de separação por intervalos de energias. O resultado é representado no monitor do computador na forma de um histograma que correlaciona o número de contagens e a amplitude de pulso (energia) e o software do sistema computacional permite o processamento e a manipulação do espectro. (GORDON, 2008).

3 MATERIAL E MÉTODOS

No presente estudo foram avaliadas amostras de água bruta, tratada e resíduos de 18 ETA's do estado de Pernambuco. Para as amostras de água bruta e tratada foi determinada a concentração de atividades alfa e beta totais, dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra e a concentração dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. As amostras de resíduos, por sua vez, foram avaliadas quanto a determinação das concentrações de atividade dos emissores gama dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra e a concentração dos metais referidos. As determinações foram realizadas no Laboratório de Análises Ambientais do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste- CRCN-NE, seguindo metodologias normatizadas (APHA, 1998; ISO, 2010).

3.1 Área de estudo

Foram analisadas amostras oriundas de sistemas de tratamento de águas localizados em 17 municípios do estado de Pernambuco, sendo eles: Aliança, Barreiros, Cabo de Santo Agostinho, Escada, Gravatá, Igarassu, Ipojuca, Limoeiro, Moreno, Nazaré da Mata, Palmares, Paudalho, Pombos, Ribeirão, Rio Formoso, Sirinhaém e Vitória de Santo Antão; distribuídas conforme observado na Figura 6.

Figura 6 – Imagem por satélite com destaque da região em estudo.



Fonte: Google, 2017.

Estes municípios estão localizados nas regiões do Agreste, Zona da Mata Norte, Zona da Mata Sul e Região Metropolitana do Recife (RMR). No Agreste estão localizadas as ETA's dos municípios de Gravatá e Limoeiro; na Zona da Mata Sul as de Barreiros, Escada, Palmares, Pombos, Ribeirão, Rio Formoso, Sirinhaém e Vitória de Santo Antão; na Zona da Mata Norte as de Aliança, Nazaré da Mata e Paudalho; e na RMR a do Cabo de Santo Agostinho, Igarassu, Ipojuca e Moreno.

Essas ETA's são responsáveis pelo tratamento da água fornecida aos municípios onde estão localizadas, e em alguns casos aos municípios próximos, como a ETA localizada no Cabo de Santo Agostinho, que é o maior sistema do estado, e abastece parte do Recife e de Jaboatão dos Guararapes, a ETA de Igarassu que atende a população dos municípios de Abreu e Lima, Paulista e parte de Olinda, e a ETA de Paudalho que abastece também os municípios de Chã de Alegria e Carpina.

As ETA's em estudo são abastecidas pelos mananciais descritos na Tabela 5, estes apresentam condição de qualidade que requerem o tratamento de ciclo completo, sendo este o tratamento aplicado em todos os sistemas.

Tabela 5 – ETA's e respectivos mananciais de abastecimento.

ETA	Mananciais
Aliança	Barragem Siriji
Barreiros	Rio Carimã
Cabo de Santo Agostinho	Barragem Pirapama
Escada	Riacho Pata Choca e Rio Sapocagy
Gravatá	Barragens Vertente Doce, Brejo Velho e Cliper
Igarassu	Barragem de Botafogo e Rios Cumbe, Pilão, Tabatinga, Conga, Arataca, Pitanga e Utinga.
Ipojuca	Rios Utinga, Bitá e Ipojuca
Limoeiro	Barragem Carpina
Moreno	Rio Jaboatão
Nazaré da Mata	Barragem Morojozinho
Palmares	Barragem de Santo Antônio
Paudalho	Barragem do Orá
Pombos	Barragem Banho das Negras
Ribeirão	Riacho Ditoso, Rio Amaraji e Açude Ingai
Rio Formoso	Rio União
Sirinhaém	Rio Sirinhaém
Vitória de Santo Antão	Barragens de Jussara e Águas Claras

Fonte: do autor.

A presença de contaminantes nos mananciais está sujeita principalmente as condições antrópicas, que são caracterizadas em geral pelo lançamento de resíduos domésticos, industriais e provenientes de atividades agrícolas. Na região em estudo essas condições são variáveis, sendo possível, a partir da avaliação do Produto Interno Bruto descrito na Tabela 6, relacionar os municípios de maior incidência de atividade que potencialmente podem influenciar a qualidade das águas superficiais.

Tabela 6 - Participação dos setores econômicos nos municípios estudados.

Municípios	Produto Interno Bruto (x1000)R\$		
	Agricultura	Indústria	Serviços
Aliança	32.188	11.876	72.799
Barreiros	18.339	19.432	179.435
Cabo de Santo Agostinho	16.054	2.579.531	3.282.060
Escada	15.750	150.818	292.820
Gravatá	22.561	91.789	470.300
Igarassu	31.373	904.542	705.785
Ipojuca	20.778	2.033.529	2.541.007
Limoeiro	16.772	43.852	304.026
Moreno	47.831	92.353	177.610
Nazaré da Mata	19.325	87.379	154.043
Palmares	19.475	41.493	443.902
Paudalho	131.700	35.408	145.830
Pombos	25.085	30.841	119.489
Ribeirão	36.308	31.944	133.337
Rio Formoso	22.326	36.736	70.352
Sirinhaém	60.299	90.566	156.087
Vitória de Santo Antão	65.298	542.597	1.373.624

Fonte: IBGE, 2017.

Os municípios do Cabo de Santo Agostinho, Ipojuca, Igarassu e Vitória de Santo Antão apresentam o maior desenvolvimento industrial, o que pode condicionar um maior aporte de contaminantes relacionados a essas atividades nas águas dos mananciais que atravessam esses municípios. A atividade agrícola, que configura possível via de aporte de contaminantes é mais representativa nos municípios de Paudalho, Vitória de Santo Antão,

Sirinhaém e Moreno, sendo a cultura mais desenvolvida a cana-de-açúcar (IBGE, 2017; PERREIRA, 2004).

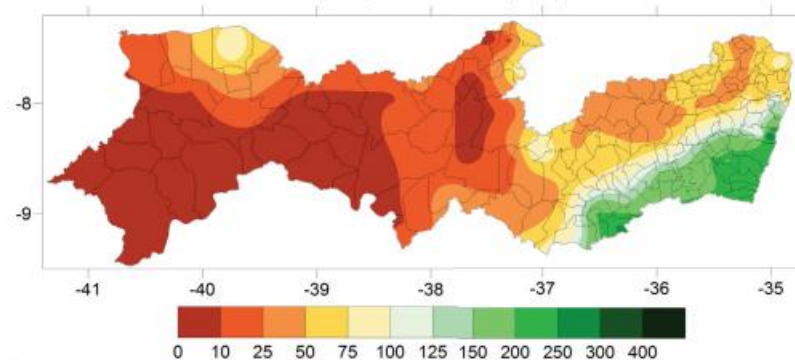
3.2 Coleta das amostras

As coletas foram realizadas considerando as estações seca e chuvosa, nos meses de outubro e dezembro de 2014 para coletas de estação seca e de junho a julho de 2015 para estação chuvosa (APAC, 2017). Nas Figuras 7 e 8 podem ser observadas a acumulação de chuva mensal nos respectivos meses de coleta para o estado de Pernambuco.

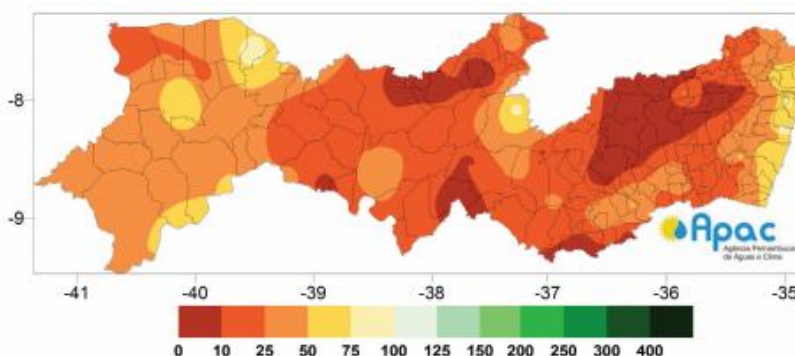
Para a coleta de estação seca, as ETA's localizadas na Zona da Mata Sul foram coletadas em outubro de 2014, estando nesse período o índice pluviométrico mais elevado na região, chegando a 250 mm. As coletas de estação seca nas demais ETA's ocorreram no mês seguinte onde o índice pluviométrico foi bem menor em toda região, com índices máximos próximos a 100 mm (Figura 7) (APAC, 2017).

Figura 7 - Acumulação de chuva nos meses de coleta de estação seca.

Acumulação da precipitação mensal (mm) – Outubro 2014



Acumulação da precipitação mensal (mm) – Novembro 2014

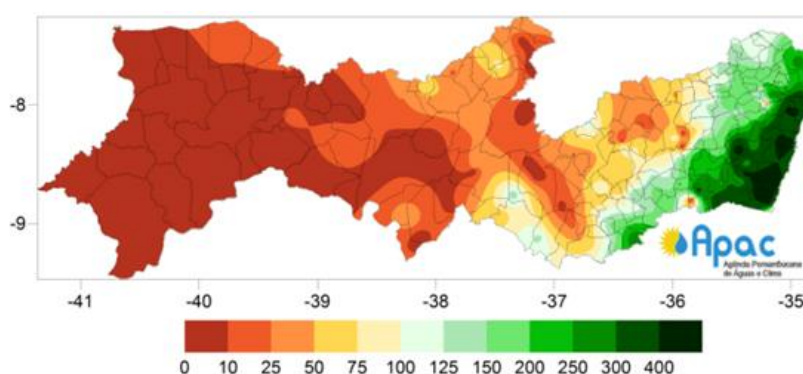


Fonte: APAC, 2017.

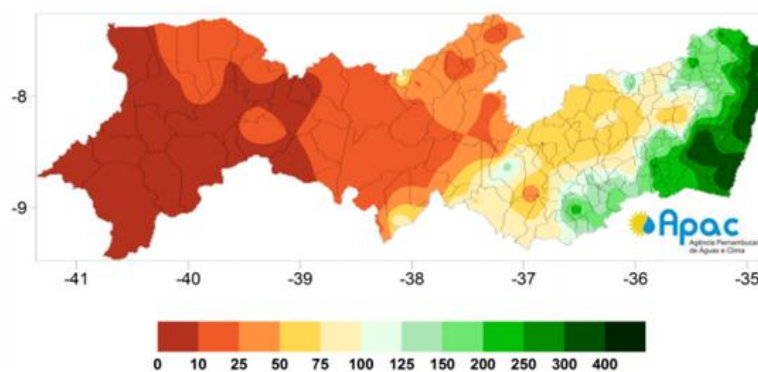
Na coleta de estação chuvosa, por sua vez, para as ETA's da Zona da Mata Sul que ocorreram em julho de 2015, as chuvas foram espaçadas, mas com índices superiores a 200 mm. As demais ETA's foram coletadas no mês anterior, onde foi observado índices próximos de 200 mm para as estações de tratamento localizadas na Zona da Mata Norte e Agreste; enquanto que, para as ETA's localizadas na RMR foram registrados índices superiores a 400 mm (Figura 8) (APAC, 2017).

Figura 8 - Acumulação de chuva nos meses de coleta de estação chuvosa.

Acumulação da precipitação mensal (mm) – Junho 2015



Acumulação da precipitação mensal (mm) – Julho 2015



Fonte: APAC, 2017.

Coleta das amostras de água

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de recipientes plásticos de 5 litros diretamente dos dutos de saída da água tratada e canaletas de entrada de água bruta. Na Figura 9 pode ser observado o procedimento de coleta em uma canaleta de entrada de água bruta.

Durante o procedimento de coleta das amostras de água foram realizadas as medidas de pH, temperatura e condutividade respectivamente, com um medidor de pH portátil previamente calibrado; um termômetro comum de coluna de mercúrio com escala e um

condutivímetro portátil previamente calibrado. Em seguida as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Análises Ambientais do CRCN/NE, onde foram acidificadas com ácido nítrico P.A. até pH 2, e reservadas em freezers até a finalização das coletas por estação.

Figura 9 - Coleta de amostra de água bruta.



Fonte: o autor.

Foram realizadas as coletas das amostras de águas em todas as 18 ETA's, contudo não foi possível realizar a coleta na estação seca nas ETA's Palmares e Limoeiro, e na estação chuvosa da ETA de Ipojuca devido a fatores burocráticos de autorização para coleta, sendo coletado assim um total de 31 amostras de água bruta e 31 amostras de água tratada.

Coleta das amostras de resíduo

As amostras de resíduo foram retiradas com o auxílio de recipientes plásticos de 1L diretamente dos tanques de floculação e decantação e de 5L da descarga da decantação e da lavagem dos filtros, conforme disponibilidade em cada ETA's, sendo esses resíduos homogeneizados e apresentados como uma amostra de resíduo correspondente a cada ETA onde foi realizada a coleta. Na Figura 10 pode ser observada a coleta de resíduos de um tanque de floculação.

Foram coletados resíduos das ETA's Paudalho, Moreno, Ribeirão, Barreiros, Sirinhaém, Escada, Pombos, Vitória, Rio Formoso, Nazaré da mata e Gravatá em estação seca; e em estação chuvosa das ETA's Moreno, Limoeiro, Ribeirão, Rio Formoso, Pombos, Barreiros, Paudalho e Nazaré da mata, perfazendo um total de 27 amostras de resíduo.

Figura 10 - Tanque de coleta de resíduos.



Fonte: o autor

Após a coleta, os resíduos foram encaminhados ao Laboratório de Análises Ambientais do CRCN/NE, onde foram reservados em freezers até a finalização da coleta por estação, sendo posteriormente submetidos a um pré-tratamento e preparadas para determinação dos metais e radionuclídeos.

3.3 Pré-tratamento das amostras de resíduos

As amostras de resíduos foram submetidas a um pré-tratamento que consistiu na secagem em estufa a temperatura de 80°C, e posterior pulverização com almofariz e pistilo. Após serem cominuídas, as amostras foram homogeneizadas e passadas em peneira de malha inferior a 63 μm , sendo reservadas para posterior determinação dos metais e radionuclídeos.

3.4 Determinação dos metais

Para determinação dos metais foi utilizado o equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica- AAS por técnica de chama para a análise das amostras de água bruta, tratada e de resíduo, e por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF para as amostras de resíduos.

3.4.1 Análise por EDXRF

A técnica para determinação dos metais por EDXRF foi adotada para caracterização dos componentes majoritários das amostras de resíduo, utilizando a modalidade qualitativa. O equipamento utilizado foi o EDX-720 da Shimadzu mostrado na Figura 11.

Figura 11- Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia.



Fonte: o autor

Para serem submetidas à análise, 0,5g das amostras de resíduo pré-tratadas foram pesadas, e em seguida depositadas em tubos de polietileno próprios para o sistema os quais foram fechados com filme de polipropileno.

Para o controle de qualidade do procedimento foram utilizados os materiais de referência NIST2781 de lodo doméstico e o NIST2782 de lodo industrial. Esses materiais foram analisados juntamente com as amostras, e os valores obtidos foram comparados com os referenciados a partir da aplicação do t-student, descrito como próprio para avaliação de precisão de métodos normalizados (SCHULER, 2013).

Os valores obtidos apresentaram-se na mesma distribuição dos referenciados com 95% de confiança o que demonstra a precisão da técnica utilizada. A avaliação da exatidão do método, expresso pelas variações percentuais entre os valores obtidos e os descritos podem ser observadas na Tabela 7.

Os resultados obtidos para os materiais de referencia demonstram a qualidade da técnica utilizada e acreditam os resultados obtidos para as amostras analisadas.

Tabela 7 - Variações percentuais entre os valores obtidos e descritos dos materiais de referência.

Material	Al (%)	Fe (%)	Si (%)
NIST2781	91%	94%	88%
NIST2782	93%	85%	93%

3.4.2 Análise por FAAS

As amostras de água e resíduo foram submetidas à análise para determinação das concentrações totais dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, que são incluídos nos padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, estabelecidos pela Portaria 2.914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

As curvas de calibração para análise dos elementos de interesse foram construídas com o padrão de calibração da Merck, e checadas a cada passagem de 10 amostras, sendo aceitas variações de até 5% na absorbância. O equipamento utilizado para a análise foi o Espectrômetro de Absorção Atômica Varian modelo GTA 110 pela técnica de atomização por chama, que pode ser observados na Figura 12.

Figura 12 - Espectrômetro de absorção atômica por chama.

Fonte: do autor.

Para que as amostras fossem analisadas, previamente foram submetidas a um processo analítico de digestão, cuja finalidade foi tornar os metais presentes nas matrizes disponíveis para a análise instrumental, sendo todo processo de digestão realizado em triplicata.

Para as amostras de água o procedimento de digestão utilizado foi o descrito no Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. Esse método consiste na adição de 5 mL de ácido nítrico concentrado em 45 mL da amostra, e posterior aquecimento em micro-ondas a temperaturas de 160°C por 10 minutos e por mais 10 minutos a 170°C (APHA, 1998).

A metodologia aplicada para digestão das amostras de resíduos foi a descrita pela Agência Ambiental Americana EPA 3051A (USEPA, 2007). A digestão dessa matriz consistiu na adição de 10 mL de ácido nítrico concentrado em 0,5 g da amostra pré-tratada em um recipiente polimérico inerte adequado para micro-ondas. As amostras foram submetidas a temperatura de 180°C por um período de aproximadamente 15 minutos em um forno micro-ondas de laboratório, com a posterior repetição do aquecimento por igual período. Após o arrefecimento, o conteúdo do recipiente foi filtrado e diluído, e avolumado a 70 mL com ácido nítrico 2% (USEPA, 2007).

Para verificação do método na análise de água foi feito um *Spike*, que consiste de uma amostra preparada com concentrações conhecidas dos elementos de interesse. Os resultados demonstraram recuperação boa recuperação para a técnica e podem ser observados na Tabela 8.

As análises das amostras e resíduo, por sua vez, foram verificadas utilizando-se os materiais de referência NIST 2781 de lodo doméstico e o NIST 2782 de lodo industrial, sendo obtidas as recuperações descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Recuperação do material de referência para metais.

Material	Metais (%)						
	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
<i>Spike</i>	-	77%	100%	92%	99%	75%	100%
NIST 2781	83%	94%	85%	74%	-	90%	88%
NIST 2781	-	87%	90%	98%	92%	97%	84%

Os resultados obtidos tanto para o *Spike*, como para os materiais de referencia evidenciam a qualidade da técnica de digestão adotada e garantem confiabilidade aos resultados obtidos.

3.5 Determinação dos radionuclídeos

Foram determinadas, para as amostras de água, as concentrações alfa e beta totais e de ^{226}Ra e ^{228}Ra a partir da contagem no detector proporcional de fluxo gasoso. Para as amostras de resíduo, a determinação da concentração de atividade dos radionuclídeos foi realizada no detector semicondutor de germânio hiper puro- HPGe.

É importante destacar que para as técnicas de determinação alfa e beta totais e de ^{226}Ra e ^{228}Ra , o Laboratório de Análises Ambientais do CRCN/NE é participante do Programa Nacional de Intercomparação coordenado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria/Comissão Nacional de Energia Nuclear – PNI-IRD/CNEN.

3.5.1 Detector proporcional de fluxo gasoso

O sistema de contagem utilizado para análise de radionuclídeos nas amostras de água foi o detector proporcional de fluxo gasoso Tennelec Series 5 S5-XLB Canberra, que pode ser observado na Figura 13.

No sistema é utilizado o gás P-10 e a faixa de tensão em 1500 volts, foi adotado um tempo de contagem de 200 minutos, e no período das leituras o equipamento apresentou uma eficiência de contagem alfa de $48,62 \pm 0,25$ e beta de $48,58 \pm 0,17$.

Figura 13 - Contador proporcional de fluxo gasoso.



Fonte: o autor.

3.5.1.1 Determinação Alfa Beta Total

A técnica aplicada para determinação alfa e beta total para as amostras de água seguiu a metodologia adotada no Laboratório de Análises Ambientais do CRCN-NE e descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. Ela consiste na evaporação a 100°C de um volume de amostra necessária para obtenção de cerca de 100 mg de sólidos totais em uma placa de aço inox de 20 cm² (APHA, 1998).

O volume suficiente de amostra para obter a quantidade de sólidos totais necessários à contagem é estimado considerando a quantidade de sólidos totais resultantes da evaporação de 100 ml da amostra.

A concentração da atividade alfa total e beta total foi determinada pela Equação 6:

$$A = \frac{Rc - Ro}{60.\varepsilon.V} \quad (6)$$

Onde:

A- Atividade (Bq.L⁻¹)

Rc – Taxa de contagem bruta (cpm)

Ro – Taxa de contagem bruta do branco (cpm)

ε – Eficiência de contagem em função da massa por área

V – Volume da amostra (L)

A eficiência de contagem em função da massa por área foi determinado utilizando um padrão preparado com uma atividade conhecida de ⁹⁰Sr, para as emissões beta, e de ²⁴¹Am para as alfa, onde foram adicionados sais para simular a composição de sólidos totais das amostras, sendo calculada a relação contagem *versus* desintegração para diferentes massas de sólidos totais. A eficiência foi plotada em função de possíveis quantidades de sólidos totais das amostras.

3.5.1.2 Determinação de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra

Os teores de ²²⁶Ra e o ²²⁸Ra nas amostras de água foram determinados a partir da técnica de purificação química adotada no Laboratório de Análise Ambientais do CRCN-NE.

O método aplicado consiste na separação do elemento dos componentes da matriz. Para sua execução foi adicionado a 1L da amostra, 1,0 ml de carreador de chumbo (20 mg de Pb^{+2}/mL) e 1,0 ml de carreador de bário (20 mg de Ba^{+2}/mL), e o pH corrigido para 4,5 com hidróxido de amônio, sendo em seguida a amostra levada a aquecimento e adicionada ácido sulfúrico, para possibilitar a precipitação dos sulfatos de bário, radio e chumbo.

O precipitado foi dissolvido com titriplex I e levado a aquecido, e o pH corrigido para 4,5 com ácido acético glacial, o que proporcionou formação de um precipitado contendo o ^{226}Ra e ^{228}Ra . Esse precipitado foi dissolvido com titriplex III, com seguida adição de sulfato de amônio e em aquecimento é adicionado ácido acético para correção do pH a 4,5, sendo o radio precipitado na forma de $Ba(Ra)SO_4$.

O precipitado foi filtrado a vácuo e o papel de filtro com o precipitado, levado para contagem no detector proporcional e por gravimetria é determinado o rendimento químico. A contagem foi realizada após cerca de 30 dias, o que permite minimizar a contribuição de outros isótopos emissores alfa, e é alcançado o equilíbrio radioativo com ^{222}Rn .

As concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram determinadas pelas Equações 7, 8 e 9:

Concentração de atividade de Ra-226:

$$A_{Ra-226} = \frac{R_m - R_o}{60 \cdot R_q \cdot Q \cdot \epsilon \alpha \cdot \eta_{abs(Ra-226)} \cdot [1 + K(1 - e^{(-\lambda_{Rn-222} \cdot t)})]} \quad (7)$$

Onde:

A_{Ra-226} – Concentração de Atividade do Ra-226 ($Bq \cdot L^{-1}$)

R_m – Taxa de contagem da amostra (cpm)

R_o - Taxa de contagem do background (cpm)

R_q – Rendimento químico

Q – Quantidade de amostra utilizada para análise (L)

$\epsilon \alpha$ – Eficiência de contagem α do sistema

$\eta_{abs(Ra-226)}$ – Coeficiente de auto absorção para o Ra-226

λ_{Rn-222} – Constante de desintegração do Rn-222 (s^{-1})

t – Tempo transcorrido entre a precipitação do Ra e a contagem (s)

K – Coeficiente expresso pela Equação 8.

$$K = \frac{\eta_{abs}(Rn-222) - \eta_{abs}(Po-218) - \eta_{abs}(Po-214)}{\eta_{abs}(Ra-226)} \quad (8)$$

Onde:

$\eta_{abs}(Rn-222)$ – Coeficiente de auto absorção para o Rn-222

$\eta_{abs}(Po-218)$ – Coeficiente de auto absorção para o Po-218

$\eta_{abs}(Po-214)$ – Coeficiente de auto absorção para o Ra-214

$\eta_{abs}(Ra-226)$ – Coeficiente de auto absorção para o Ra-226

Os valores do coeficiente de auto absorção para o Ra-226 e K são obtidos pela contagem alfa logo após a precipitação de três padrões de ^{226}Ra preparados com o mesmo tratamento químico da amostra por varias semanas. A interseção da reta com o eixo das ordenadas é o valor do Coeficiente de auto absorção para o Ra-226. A inclinação da reta é o produto do Coeficiente de auto absorção para o Ra-226 com o K.

Concentração de atividade de Ra-228:

$$A_{Ra-228} = \left[\frac{Rm - Ro}{60.Rq.Q.\varepsilon_{\beta}} \right] - \left[2.(1 - e^{-\lambda_{Rn-222}t}).A_{Ra-226} \right] \quad (9)$$

Onde:

A_{Ra-228} – Concentração de Atividade do Ra-228 (Bq.L^{-1})

R_m – Taxa de contagem da amostra (cpm)

R_o - Taxa de contagem do background (cpm)

R_q – Rendimento químico

Q – Quantidade de amostra utilizada para análise (L)

ε_{β} – Eficiência de contagem β do sistema

λ_{Rn-222} – Constante de desintegração do Rn-222

t – Tempo transcorrido entre a precipitação do Ra e a contagem

A_{Ra-226} – Concentração de Atividade do Ra-226

3.5.2 Análise por HPGe

O equipamento utilizado foi um espectrômetro gama de alta resolução com detector de Germânio Hiper Puro que apresenta uma resolução de 2,6 keV em 1.332 keV para o ^{60}Co , eficiência intrínseca de 40% e está acoplado a um MCA (“multichannel analyzer”) Canberra com 8.192 canais, com aquisição gerenciada pelo software Genie-2000 Canberra (Figura 14).

Para a análise, as amostras de resíduos foram previamente submetidas a um pré-tratamento que consistiu na secagem em estufa, pulverização e reduzida a uma granulometria inferior a $63\ \mu\text{m}$ e homogeneizada. Em seguida, foram acondicionadas em recipientes de acrílico com volume de $12,5\ \text{cm}^3$. Uma vez acondicionadas, as amostras foram seladas e foi aguardado um tempo mínimo de 30 dias para garantir o equilíbrio secular entre o ^{222}Rn e seus descendentes de meia-vida curta, antes da análise.

Figura 14 - Sistema de espectrometria gama.



Fonte: o autor.

As concentrações de atividade dos emissores gama foram determinadas a partir da Equação 10.

$$A = \frac{C_{Liq}}{\varepsilon \cdot \gamma \cdot t \cdot m}$$

(10)

Onde:

A – Concentração de Atividade (Bq.kg^{-1})

C_{Liq} – Contagem líquida (Contagem subtraída da radiação de fundo)

ε – Eficiência de contagem

γ – Probabilidade de emissão

t – Tempo de contagem (s)

m – massa da amostra (kg)

A eficiência de contagem foi determinada usando a curva gerada pela leitura de padrões misto com a mesma geometria das amostras, dopados com 5mL de solução-padrão de ^{152}Eu , ^{133}B e ^{241}Am , fornecida pelo IRD/CNEN- Instituto de Radioproteção e Dosimetria/ Comissão Nacional de Energia Nuclear.

O tempo de contagem foi de 80.000 segundos, tempo este estabelecido pelo sistema da qualidade do Laboratório de Análises Ambientais do CRCN/NE. Para a contagem da radiação de fundo foi utilizado um recipiente vazio, com a mesma geometria das amostras, e mesmo tempo de contagem, sendo por fim, essa contagem subtraída da contagem de cada amostra analisada.

Além do levantamento dos emissores gama presentes nas amostras foram calculadas as concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra . Eles foram determinados pela contagem dos seus filhos, assumindo o equilíbrio secular, sendo os valores de suas atividades expressos pela média ponderada das contagens dos seus filhos, considerando como fator de peso a probabilidade de emissão. As energias utilizadas para as determinações podem ser observadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Energias gama utilizadas para determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Radionuclídeo	Emissor	Energia (keV)	Probabilidade de emissão (%)
^{226}Ra	^{214}Pb	295,21	18,7
	^{214}Pb	351,92	35,8
	^{214}Bi	609,31	45,0
	^{214}Bi	1120,29	14,9
^{228}Ra	^{228}Ac	911,21	26,6
	^{228}Ac	968,97	16,2

A fim de avaliar a qualidade da determinação, algumas amostras foram também enviadas para leitura no Laboratório do Serviço de Análise de Impacto Ambiental- SEAIA do IRD/CNEN. Os valores obtidos para o ^{226}Ra e ^{228}Ra foram comparados por teste t-student, e os resultados foram pertencentes à mesma distribuição com 95% de confiança, demonstrando a precisão dos resultados, o que atesta a qualidade da técnica utilizada e acredita os resultados obtidos para as amostras analisadas.

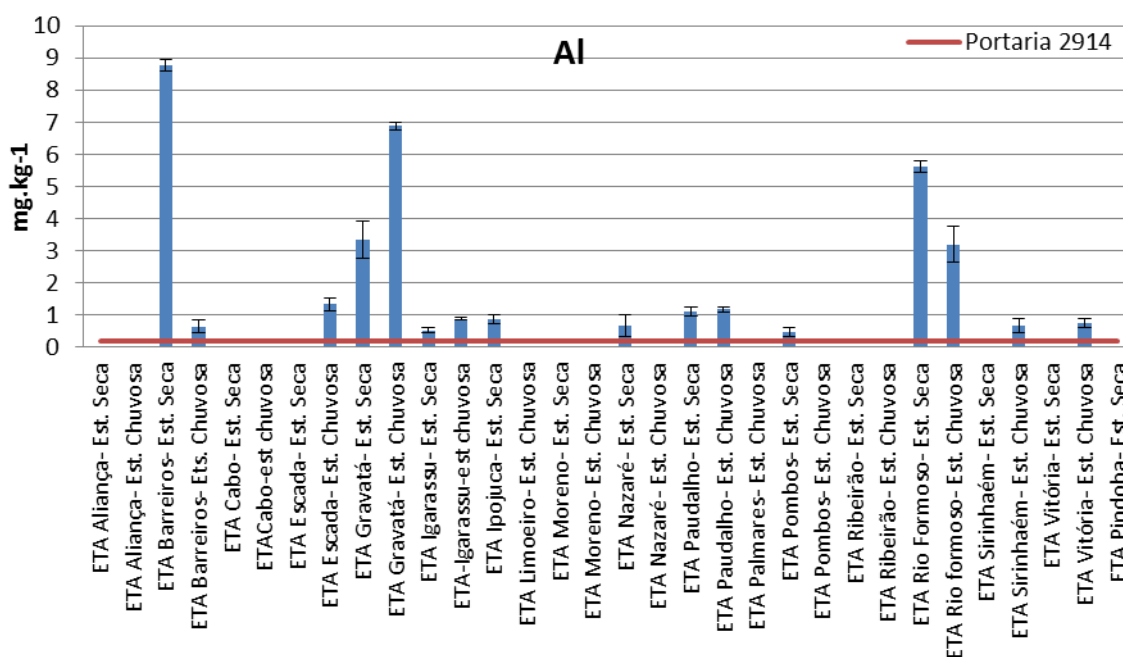
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

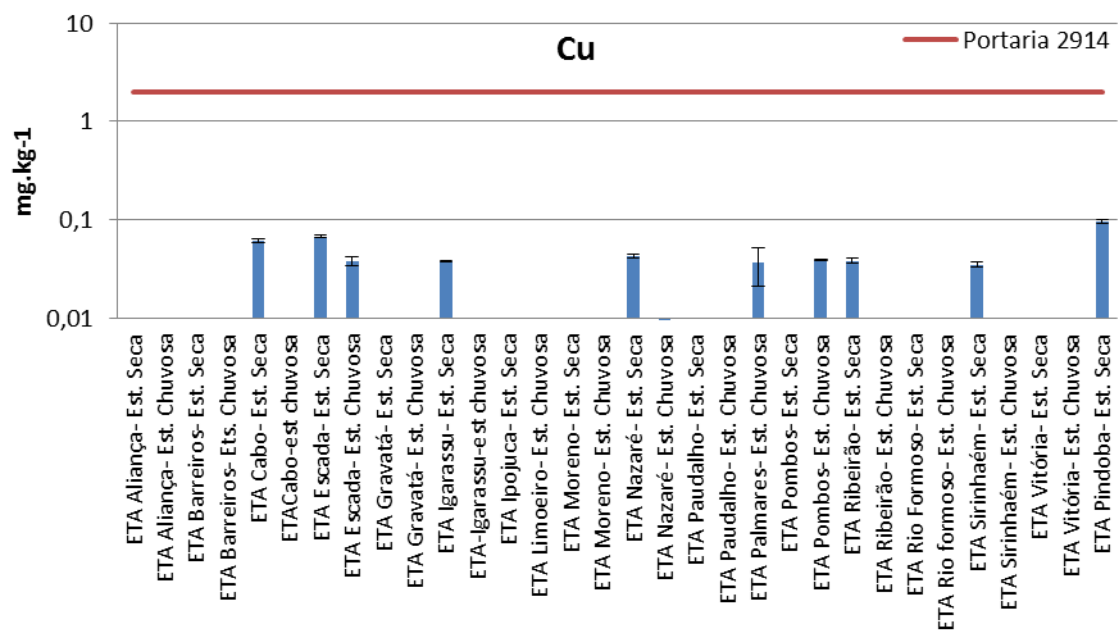
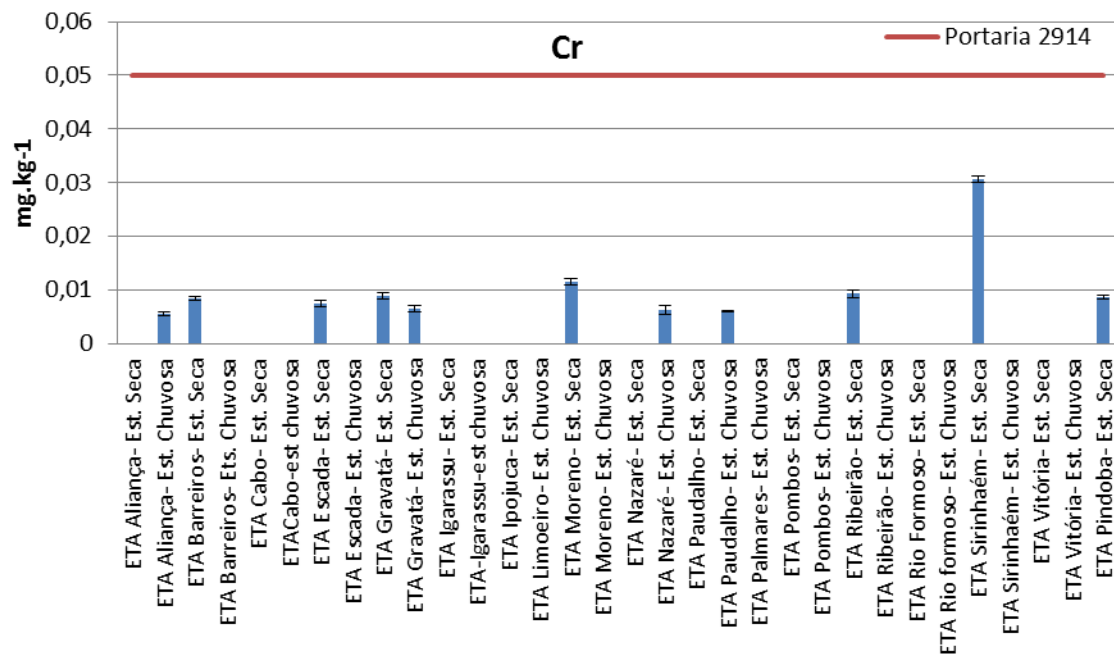
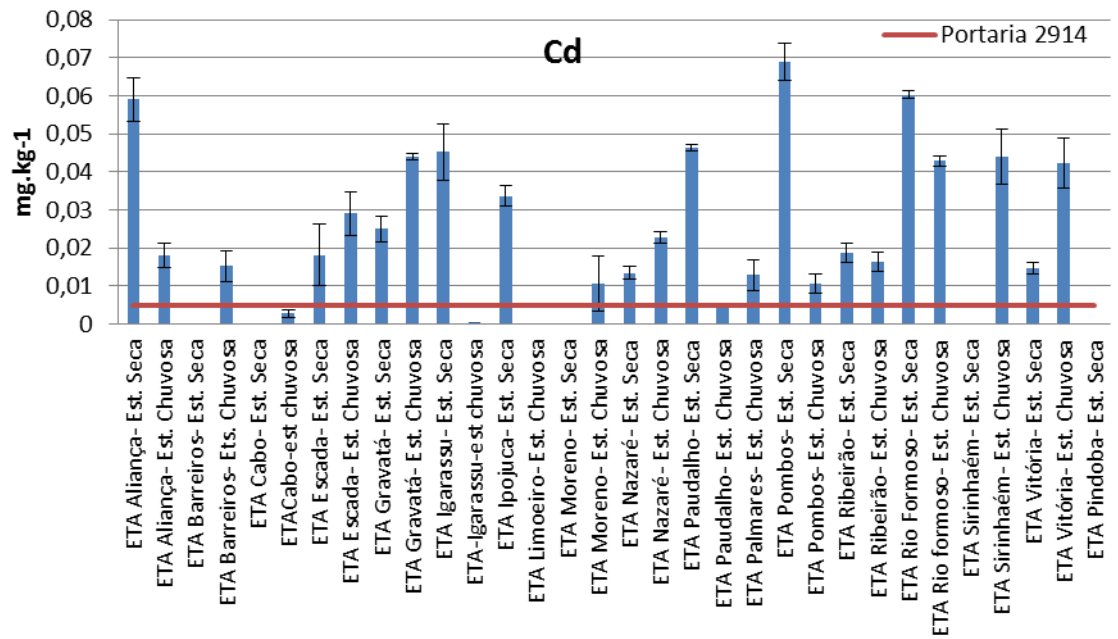
Foram obtidas, no presente estudo, as concentrações dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, a concentração de atividade alfa total, beta total, dos emissores gama e do ^{226}Ra e ^{228}Ra , em amostras de água bruta, tratada e resíduos de 18 ETA's, o que subsidiou a avaliação do comportamento desses elementos nos sistemas, quanto a eficiência do tratamento aplicado e o risco da disposição dos resíduos gerados.

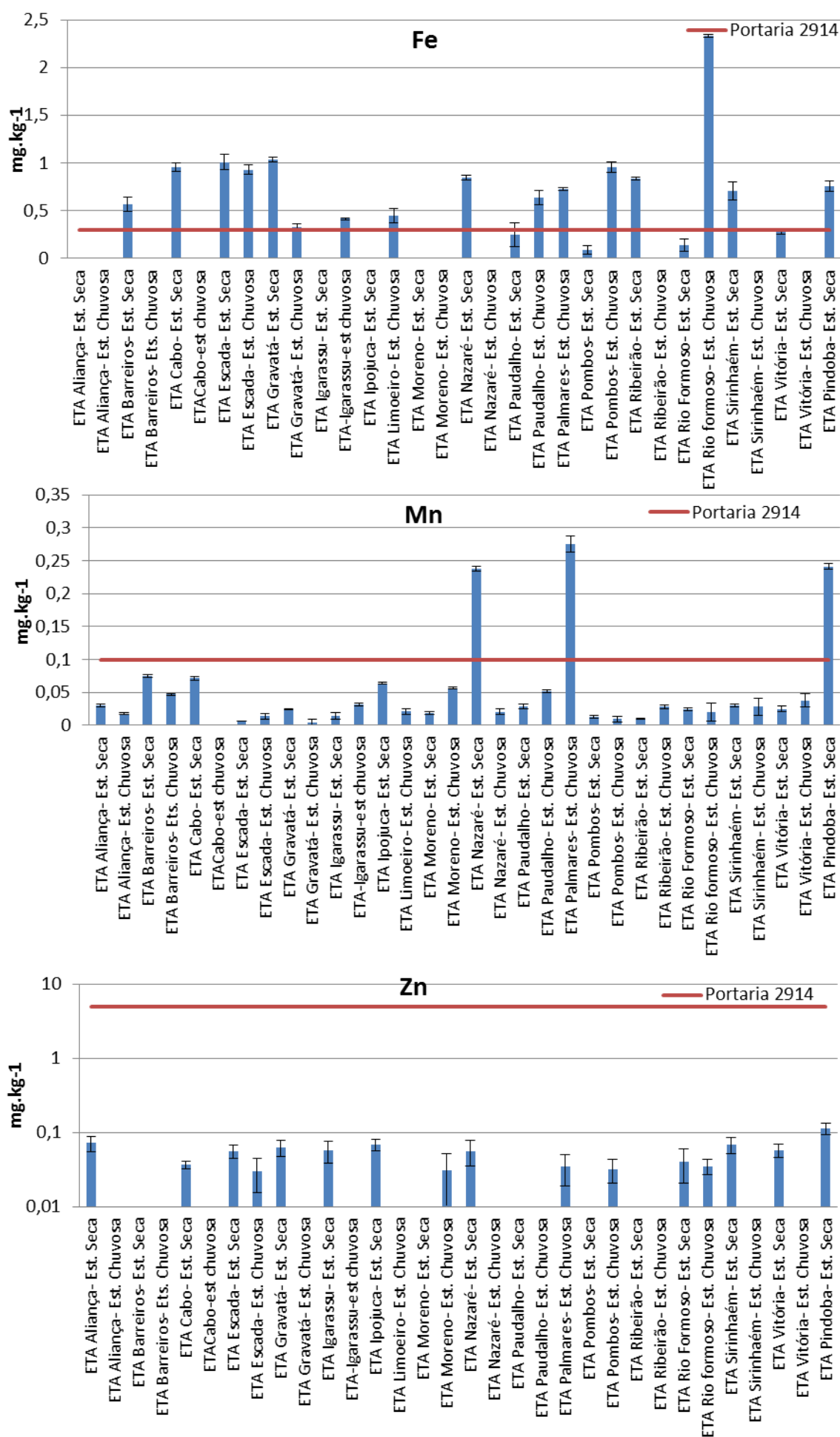
4.1 Metais nos sistemas de tratamento de água

Para avaliar a qualidade das águas tratadas pelos sistemas em estudo, os resultados das concentrações dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas águas foram comparados aos valores estabelecidos na Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011. Essa comparação para os metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn podem ser observados na Figura 15.

Figura 15 - Concentração dos metais nas águas tratadas e o padrão de potabilidade.







A concentração dos metais Cr, Cu e Zn nas águas tratadas, para todas as ETA's avaliadas, foram inferiores aos níveis estabelecidos na Portaria 2914/2011. Contudo para o Al, Cd, Fe e Mn, as águas de algumas ETA's apresentaram concentrações superiores ao estabelecido portaria 2914/2011, estando, portanto impróprias ao consumo (BRASIL, 2011).

Considerando o risco à saúde da população, para o Fe e Mn, não há indicação da associação entre os níveis elevados desses metais e inconvenientes a saúde. Eles são apenas inseridos aos padrões organolépticos de potabilidade, e indicados como passivos de provocar problemas de ordem estética, como manchas em roupas e vasos sanitários, ou prejudicar determinados usos industriais da água (BRASIL, 2006; BRASIL, 2011).

Para o Al, contudo, apesar de estar incluído aos padrões organolépticos de potabilidade, há uma crescente associação de seus teores a distúrbios patológicos, conforme o descrito por SERENIKI E VITAL (2008) e ARAUJO (2006), o que desperta atenção devido às altas concentrações encontradas.

É também importante destacar a preocupante inadequação na maioria das ETA's para o Cd, tendo em vista o potencial tóxico desse elemento, estando ele incluso na Portaria 2914/2011 nas substâncias químicas que representam risco à saúde (BRASIL, 2011).

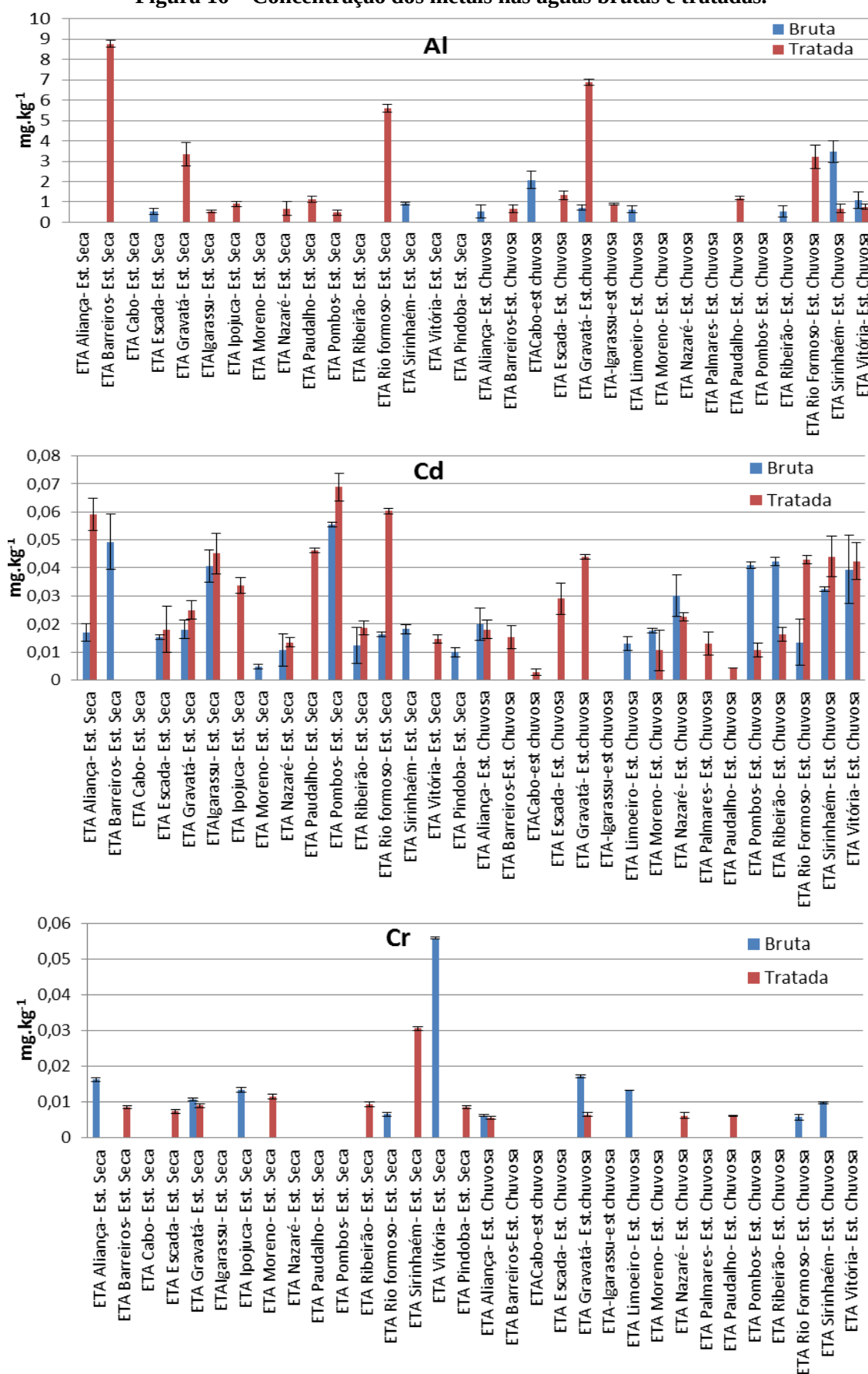
Tais aspectos apontam para a necessidade da investigação dos fatores que têm levado às condições observadas, e evidenciam a urgência requerida para a tomada de ações que promovam a adequação ao estabelecido na legislação, a fim de garantir a seguridade da saúde da população.

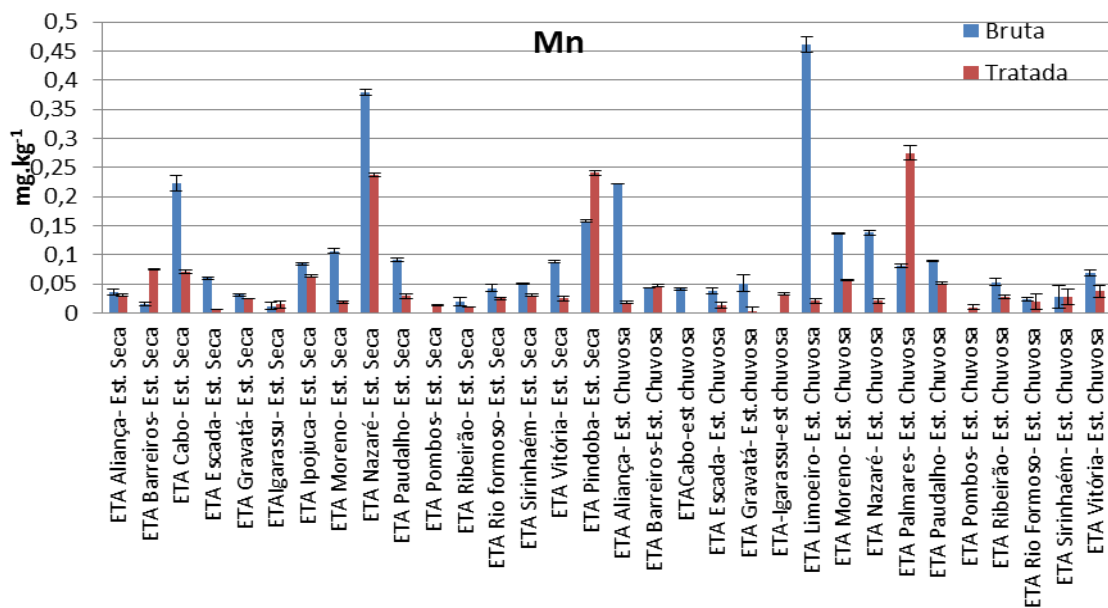
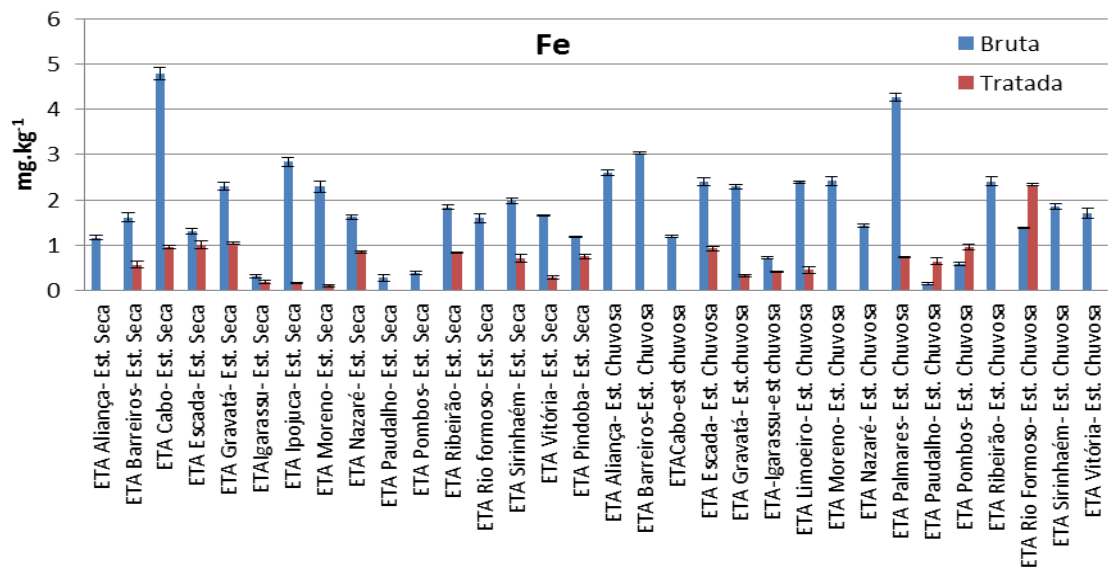
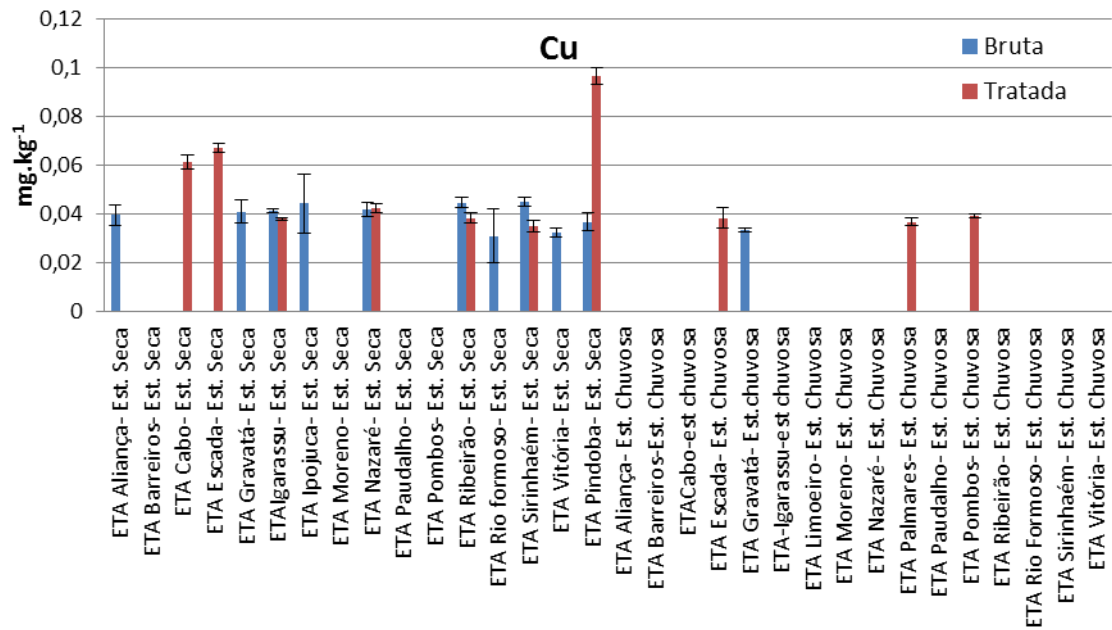
As concentrações de Ni e Pb nas águas tratadas foram também medidas, contudo, para o Ni os valores encontrados foram menores que o limite de quantificação ($LQ=0,041\text{mg.kg}^{-1}$), sendo possível ainda afirmar que as amostras se enquadram ao padrão de potabilidade para este elemento, uma vez que o limite de quantificação foi inferior ao valor estabelecido na legislação de $0,07\text{ mg.kg}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

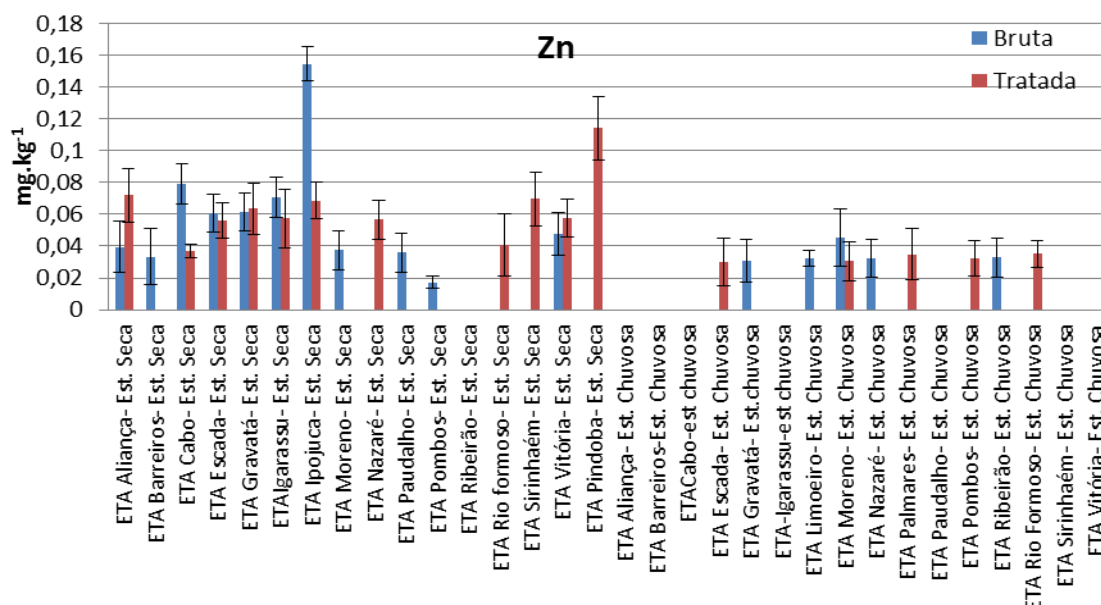
Para o Pb não foi possível avaliar a qualidade da água quanto ao padrão de potabilidade, pois para esse elemento os limite de quantificação da técnica ($LQ=0,49\text{ mg.kg}^{-1}$) foram superiores ao estabelecido na portaria 2914/2011 ($0,01\text{ mg.kg}^{-1}$) (BRASIL, 2011).

Dando continuidade a avaliação dos sistemas de tratamento, foi realizada a comparação das concentrações das águas brutas e tratadas, e a determinação da eficiência de remoção nos sistemas. Na Figura 16 é retratada a comparação entre as águas brutas e tratadas, e é possível identificar que para algumas ETA's, as águas tratadas apresentam concentração superior a das águas brutas.

Figura 16 – Concentração dos metais nas águas brutas e tratadas.







A maior concentração nas águas tratadas é um comportamento observado para os metais o Al e Cd, na maioria das ETA's, inclusive nas que apresentaram concentrações inadequadas quanto ao padrão de potabilidade, o que indica a possibilidade da existência de um aporte desses metais no processo de tratamento.

Nessa perspectiva as concentrações mais elevadas de Al têm possivelmente origem no sulfato de alumínio adicionado como coagulante no tratamento, e para o Cd o incremento possivelmente está relacionado às impurezas contidas no coagulante ou a condição de limpeza e manutenção das ETA's, segundo o descrito por DI BERNARDO e DI BERNARDO, (2005) e RICHTER, (2001).

O Fe e Mn por sua vez, apresentaram maior concentração nas águas brutas para a maioria dos sistemas de tratamento, sendo as inadequações possivelmente condicionadas aos teores elevados desse metal na água bruta e saturação do sistema, resultante da condição física das ETA's e dos procedimentos técnicos aplicados, conforme indicação de AZEVEDO NETO, (1998) e RICHTER, (2001).

A eficiência de remoção, apresentada na Tabela 10, corrobora à indicação da necessidade do ajuste dos sistemas de tratamento, tendo em vista não ser demonstrada uma boa eficiência de remoção na maioria das ETA's para os metais determinados.

Para avaliar se a variação na concentração dos metais entre as águas brutas e tratadas foi efetiva, e logo se o tratamento foi efetivo, as concentrações das águas foram comparadas estatisticamente. A princípio foi aplicado o teste Shapiro-Wilk, descrito como eficiente para avaliar a normalidade dos dados (TORMAN *et al.*, 2012), sendo obtido que os resultados do

presente estudo não apresentam uma distribuição normal, e portanto existe a necessidade da aplicação de testes não paramétricos.

Tabela 10 – Eficiência de remoção dos metais.

ETA's	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn
ETA Aliança- Est. Seca	-	-	100%	100%	100%	15%	-
ETA Barreiros- Est. Seca	-	100%	-	-	65%	-	100%
ETA Cabo- Est. Seca	-	-	-	-	80%	68%	54%
ETA Escada- Est. Seca	100%	-	-	-	23%	89%	7%
ETA Gravatá- Est. Seca	-	-	16%	100%	55%	21%	-
ETA Igarassu- Est. Seca	-	-	-	8%	40%	-	19%
ETA Ipojuca- Est. Seca	-	-	100%	100%	94%	25%	56%
ETA Moreno- Est. Seca	-	100%	-	-	95%	82%	100%
ETA Nazaré- Est. Seca	-	-	-	-	48%	37%	-
ETA Paudalho- Est. Seca	-	-	-	-	100%	68%	100%
ETA Pombos- Est. Seca	-	-	-	-	100%	-	100%
ETA Ribeirão- Est. Seca	-	-	-	14%	54%	45%	-
ETA Rio formoso- Est. Seca	-	-	100%	100%	100%	42%	-
ETA Sirinhaém- Est. Seca	100%	100%	-	22%	64%	40%	-
ETA Vitória- Est. Seca	-	-	100%	100%	83%	72%	-
ETA Pindoba- Est. Seca	-	100%	-	-	36%	-	-
ETA Aliança- Est. Chuvosa	100%	9%	11%	-	100%	92%	-
ETA Barreiros- Est. Chuvosa	-	-	-	-	100%	-	-
ETA Cabo- est Chuvosa	100%	-	-	-	100%	100%	-
ETA Escada- Est. Chuvosa	-	-	-	-	61%	64%	-
ETA Gravatá- Est. chuvosa	-	-	62%	100%	86%	93%	100%
ETA-Igarassu- est chuvosa	-	-	-	-	42%	-	-
ETA Limoeiro- Est. Chuvosa	100%	100%	100%	-	81%	95%	100%
ETA Moreno- Est. Chuvosa	-	40%	-	-	100%	59%	32%
ETA Nazaré- Est. Chuvosa	-	25%	-	-	100%	85%	100%
ETA Palmares- Est. Chuvosa	-	-	-	-	83%	-	-
ETA Paudalho- Est. Chuvosa	-	-	-	-	-	43%	-
ETA Pombos- Est. Chuvosa	-	74%	-	-	-	-	-
ETA Ribeirão- Est. Chuvosa	100%	61%	-	-	100%	47%	100%
ETA Rio Formoso- Est. Chuvosa	-	-	100%	-	-	16%	-
ETA Sirinhaém- Est. Chuvosa	81%	-	100%	-	100%	-	-
ETA Vitória- Est. Chuvosa	31%	-	-	-	100%	46%	-

- não houve remoção

Foram realizados, assim, os testes não paramétricos Kruskal-Wallis e Kolmogorov-Smirnov, sendo verificado que apenas as concentrações dos metais Fe e Mn diferem significativamente, indicando que para esses metais, o tratamento foi significativo. A eficiência de remoção significativa para Fe e Mn, contudo, não garantiu a adequação de todas

as ETA's, sendo observada a inadequação de ETA's com eficiência de remoção superior a 80%.

Para Cr, Cu e Zn, mesmo as baixas eficiências de remoção na maioria das ETA's não condicionaram a inadequação aos critérios de potabilidade, sendo, porém, relevante avaliar as condições de tratamento para esses metais considerando se a adequação está mais efetivamente relacionada à concentração da água bruta ou se o sistema é capaz de remover níveis mais significativos.

Foi também realizada a avaliação comparando as concentrações das águas brutas as condições de desenvolvimento econômico e nível populacional dos municípios, contudo, não foi observada uma relação entre esses parâmetros.

A sazonalidade foi outro aspecto avaliado, tendo em vista que a literatura a descreve como condicionante da qualidade das águas superficiais (SANTOS E JESUS, 2014). Na Figura 16 é possível observar a variação entre as concentrações das amostras coletadas em estação seca e chuvosa.

Para avaliar se houve variação significativa entre a estação seca e chuvosa foram aplicados os testes Kruskal-Wallis e Kolmogorov-Smirnov, sendo verificado que as amostras de estação seca e chuvosa não diferem significativamente para Al, Cd, Cr, Fe e Mn, indicando que as concentrações desses metais nas águas brutas e tratadas não apresentam uma dependência significativa com a sazonalidade, ou que as diferenças pluviométricas, ou mudanças nos aspectos do tratamento, considerando que houve, não foram suficientes para modificar significativamente as concentrações.

Braga (2014) em estudo para caracterização da variação dos aspectos de turbidez em relação a pluviosidade, constatou uma baixa amplitude na relação entre esses fatores, atribuindo a tal comportamento o represamento das águas dos mananciais submetidas a tratamento, que favorece a sedimentação das partículas, amortecendo a turbidez. Uma vez que as águas submetidas a tratamento nos sistemas em estudo são também represadas, é possível que tal fator também favoreça a não significância na variação a concentração dos metais Al, Cd, Cr, Fe e Mn entre as estações seca e chuvosas.

O Cu e Zn, por sua vez, apresentaram diferenças significativas entre as estações seca e chuvosa. As concentrações para esses elementos foram maiores nas amostras coletadas na estação seca o que indica a possibilidade da diminuição do volume dos corpos hídricos contribuir mais significativamente para o aumento da concentração desses metais do que o aporte de material particulado carregado pelas chuvas.

Foi também verificada se a sazonalidade condicionou diferenças significativas nas condições de tratamento das ETA's, a partir da avaliação estatística da eficiência de remoção nos período, sendo obtido que não há variação significativa, e logo que não houve modificações significativas nas condições de tratamento.

As condições de pH e condutividade nas amostras analisadas foram também avaliadas, sendo os valores obtidos comparados aos recomendados na portaria 2914/2011 e também analisados quanto a possibilidade de influencia desses fatores nas concentração dos metais determinados (BRASIL, 2011). Na Tabela 11 podem ser observados os valores de pH e condutividade das amostras de água em estudo.

A Portaria 2914/2011 recomenda que o pH das águas para abastecimentos permaneça entre 6,0 e 9,5, sendo observada a inadequação de algumas ETA's. As condições de tratamento, quanto a esse aspecto, devem ser revistas, sendo agravada a necessidade do ajuste dado a ocorrência da inadequação em algumas ETA's ser resultado do tratamento, uma vez que nesses casos, a água bruta se encontra dentro da faixa especificada (BRASIL, 2011).

Embora o pH influencie diretamente no processo de tratamento, principalmente na etapa de coagulação, segundo o descrito por DI BERNARDO e DI BERNARDO, (2005); RICHTER, (2001), não foi evidenciada nenhuma relação entre o pH das águas e a concentração dos metais analisados.

Quanto à condutividade a portaria 2914/2011 não referencia níveis aceitáveis, contudo na literatura há indicação de níveis aceitáveis para a água potável de 50 a 500 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ (BRASIL, 2011; FERNADES, 2013), estando as águas tratadas nas ETA's em estudo com níveis inferiores ou dentro dessa faixa, com exceção das amostras de água bruta e tratada de estação chuvosa nas ETA's de Limoeiro e Nazaré da Mata.

A condutividade é uma medida proporcional a concentração de íons dissociados em um sistema aquoso, estando altos níveis de condutividade associados a presença de contaminantes (ZUIN *et al.*, 2009; SANTOS E MOHR, 2013). Contudo as ETA's que apresentaram níveis mais significativos de condutividade não retrataram níveis mais elevados para os metais analisados, não sendo possível associar a nenhuma relação característica da condutividade com as concentrações dos metais nas amostras.

Foi também avaliado se as ETA's localizadas em regiões distintas apresentavam diferenças entre as concentrações dos metais, e para tal, as ETA's foram divididas por região nos grupos Agreste, Zona da Mata Norte, Zona da Mata Sul e RMR. A partir da aplicação do teste Kruskal-Wallis foi evidenciado que as concentrações dos metais nas amostras não diferem significativamente entre as regiões.

Tabela 11 – pH e condutividade das amostras de água.

ETA's	pH		Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	
	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada
ETA Aliança- Est. Seca	6,0	6,0	363	383
ETA Barreiros- Est. Seca	6,3	4,7	53	163
ETA Cabo- Est. Seca	6,0	6,0	93	104
ETA Escada- Est. Seca	6,3	6,7	59	74
ETA Gravatá- Est. Seca	6,2	4,5	91	178
ETA Igarassu- Est. Seca	5,0	5,0	114	105
ETA Ipojuca- Est. Seca	7,1	7,1	92	100
ETA Moreno- Est. Seca	6,7	6,8	86	101
ETA Nazaré- Est. Seca	6,0	6,0	480	461
ETA Paudalho- Est. Seca	6,0	6,0	292	283
ETA Pombos- Est. Seca	5,6	4,6	40	83
ETA Ribeirão- Est. Seca	6,2	5,7	68	69
ETA Rio formoso- Est. Seca	6,5	4,3	41	165
ETA Sirinhaém- Est. Seca	5,7	4,4	58	103
ETA Vitória- Est. Seca	6,2	5,9	72	81
ETA Pindoba- Est. Seca	6,0	5,5	453	480
ETA Aliança- Est. Chuvosa	6,0	7,0	348	416
ETA Barreiros-Est. Chuvosa	5,5	5,0	58	144
ETA Cabo-est Chuvosa	6,0	6,0	93	104
ETA Escada- Est. Chuvosa	5,0	5,0	29	4
ETA Gravatá- Est.Chuvosa	5,0	4,0	77	233
ETA-Igarassu-Est chuvosa	5,0	5,0	114	105
ETA Limoeiro- Est. Chuvosa	6,0	6,0	1303	1390
ETA Moreno- Est. Chuvosa	6,0	5,0	75	90
ETA Nazaré- Est. Chuvosa	6,0	6,0	602	602
ETA Palmares- Est. Chuvosa	6,0	6,6	23	4
ETA Paudalho- Est. Chuvosa	6,0	6,0	301	309
ETA Pombos- Est. Chuvosa	5,0	5,0	33	95
ETA Ribeirão- Est. Chuvosa	6,0	5,0	28	3
ETA Rio Formoso- Est. Chuvosa	5,5	5,0	43	136
ETA Sirinhaém- Est. Chuvosa	5,0	5,0	77	105
ETA Vitória- Est. Chuvosa	5,0	5,0	56	93

Não foi assim, observada dependência das concentrações dos metais avaliados quanto à localização dos sistemas, o que indica uma possível semelhança na condição de qualidade da água bruta e nos aspectos de tratamento entre as regiões em estudo, sendo as variações de concentrações observadas possivelmente relacionadas às condições específicas para cada sistema.

Para avaliação da possível relação entre o comportamento dos metais nas águas, foi observado a correlação expressa na Tabela 12, onde é visto que apenas para o Al e o Cu há uma correlação positiva forte, indicando que o comportamento dos demais elementos nas águas está mais significativamente associado a fatores distintos para cada elemento.

Tabela 12 – Correlação entre os metais nas amostras de águas.

<i>Metais</i>	<i>Al</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>
Al	1						
Cd	0,201313	1					
Cr	-0,34501	0,433304	1				
Cu	0,879393	-0,15925	-0,28258	1			
Fe	-0,23822	-0,2207	0,169792	0,037834	1		
Mn	-0,24795	-0,36052	-0,06223	0,112864	0,249236	1	
Zn	0,537672	0,210436	-0,0278	0,065216	0,314544	-0,07535	1

Além da avaliação das águas brutas e tratadas foram analisados os resíduos gerados nos sistemas de tratamento, onde inicialmente esses resíduos foram caracterizados quanto aos seus componentes majoritários. Para esse fim foi realizado um lavamento qualitativo considerando os elementos que apresentaram concentração superior a 1% na composição das amostras.

O levantamento permitiu inferir que o Al, Fe e Si, correspondem aos elementos presentes em maior concentração nos resíduos, como pode ser observado na Tabela 13, em conformidade ao descrito por ARAÚJO, (2006); PROSAB, (2000); TAVARES, (2003) e RICHTER, (2001), que indicam a presença desses elementos sempre em altas concentrações.

Na maioria das ETA's o Al correspondeu ao componente em maior abundância, o que possivelmente é resultado da aplicação do sulfato de alumínio no tratamento. Os níveis de Fe e Si, estão possivelmente associados ao material particulado presente nas águas brutas e as condições de tratamento, e para Fe tem-se ainda a contribuição do coagulante, uma vez que ele é adicionado ao sulfato de alumínio em fração média de 0,9% (ARAUJO, 2006; ZEVEDO NETO, 1998; DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; RICHTER, 2001). Para o Fe foi observada uma elevada concentração nas águas brutas e uma boa eficiência de remoção, o que tornou esperada a presença significativa desse elemento nos resíduos.

Tabela 13 – Componentes dos resíduos das ETA's em estudo.

Municípios das ETA's	Componentes Majoritários (%)					
	Est. Seca			Est. Chuvosa		
	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si
Barreiros	10%	8%	9%	10%	6%	10%
Cabo de Santo Agostinho				12%	7%	8%
Escada	9%	10%	8%			
Gravatá	10%	7%	9%			
Igarassu				10%	8%	10%
Ipojuca						
Limoeiro				11%	7%	8%
Moreno	10%	7%	9%	10%	10%	9%
Nazaré da Mata	11%	7%	6%	12%	9%	8%
Palmares						
Paudalho	14%	7%	6%	15%	6%	6%
Pombos	6%	6%	14%	9%	12%	7%
Ribeirão	8%	6%	12%			
Rio Formoso	9%	10%	9%	9%	11%	7%
Sirinhaém	10%	7%	10%			
Vitória de Santo Antão	11%	8%	9%			

A sazonalidade foi também avaliada como fator que pode condicionar mudança nos níveis desses elementos, devido indicação na literatura da mudança das concentrações dos metais nos resíduos, entre a estação seca e chuvosa, sendo indicadas como responsáveis por essas mudanças a variação da quantidade de material particulado nas águas brutas, e a mudança nos aspectos do tratamento, como por exemplo, a mudança na taxa de aplicação do coagulante (AZEVEDO NETO, 1998; DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; RICHTER, 2001, SANTOS E JESUS, 2014).

Para inferir se houve diferença significativa foram selecionados os dados das seis ETA's em que foram coletadas amostras de resíduo nos dois períodos, e aplicado o teste ANOVA 1, dada a evidência de normalidade da distribuição, sendo obtido com 95% de confiança que as amostras da estação seca e chuvosa pertencem à mesma distribuição.

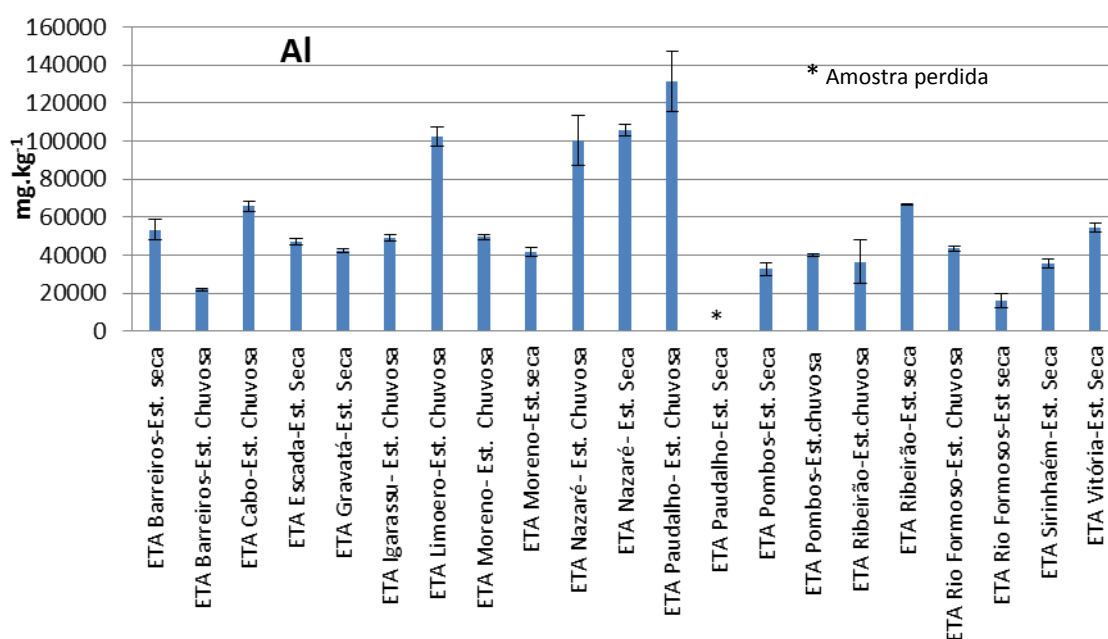
O resultado indica que a sazonalidade não condicionou variação significativa quanto aos componentes avaliados, sendo essa condição possivelmente relacionada à baixa variação das concentrações evidenciadas nas águas brutas nos períodos, e que também possivelmente, não houve variação significativa nos aspectos do tratamento aplicado.

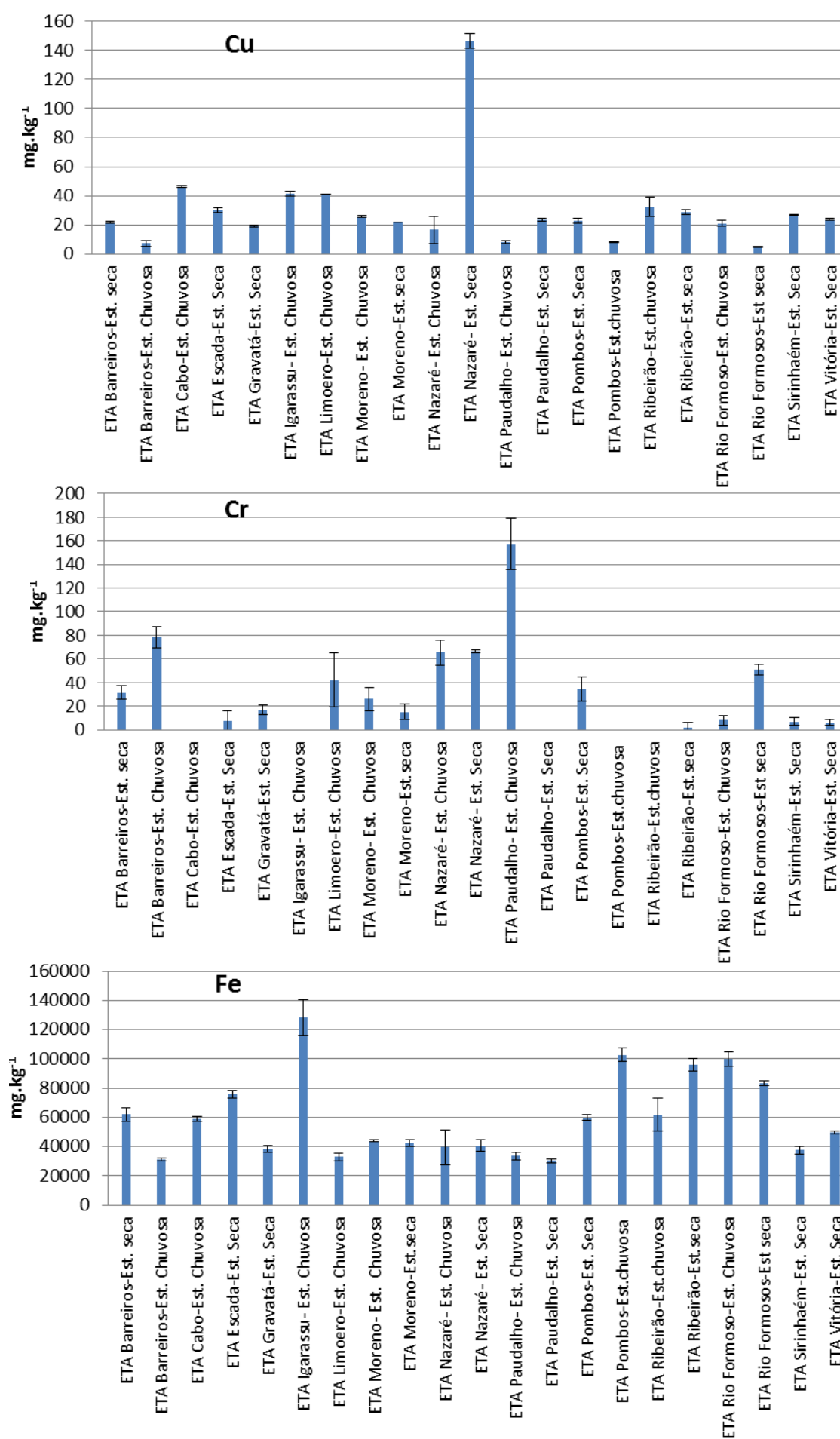
Além da avaliação quantitativa, para caracterização mais ampla dos resíduos gerados nas ETA's em estudo, foram também mensurados quantitativamente os metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, estando os resultados expressos na Figura 17.

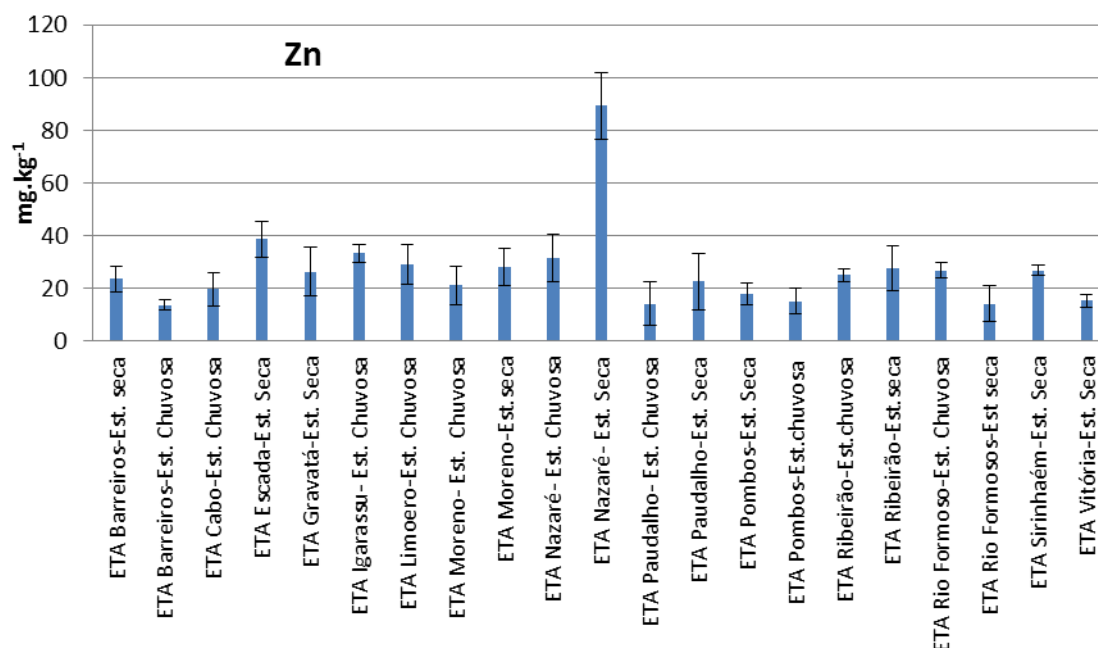
Dassanayake *et al* (2015) realizou o levantamento das concentrações dos metais nos resíduos de sistemas de tratamento de água para consumo, que utilizam coagulante de sulfato de alumínio, e obteve que para Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn as concentração na literatura variaram respectiva de 27 a 153 g.kg⁻¹; 0,12 a 0,27 mg.kg⁻¹; 19,1 a 81 mg.kg⁻¹; 35 a 624 mg.kg⁻¹; 4,87 a 37 g.kg⁻¹; 0,8 a 2,99 g.kg⁻¹; 10,9 a 60 mg.kg⁻¹; 2,5 a 69 mg.kg⁻¹ e 53,3 a 160 mg.kg⁻¹.

Comparando os níveis descritos aos obtidos no presente estudo, foi verificado que as concentrações dos metais avaliados estão dentro da faixa descrita na literatura para o Al, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Já para o Cr e o Fe, as concentrações máximas encontradas foram superiores as descritas na literatura, estando estes níveis, possivelmente, associados às concentrações dos elementos nas águas brutas e condições de tratamento.

Figura 17 - Concentração de metais nos resíduos.







As concentrações dos metais Al, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nos resíduos analisados demonstram que eles são concentradores dos elementos presentes nas águas brutas. Foi observado pela comparação entre os valores máximos nas duas matrizes que os resíduos apresentaram concentração numa faixa de 500 a 26.000 vezes maior, sendo os valores maiores, encontrados para sistemas e metais que apresentaram melhor eficiência de remoção.

Para o Ni e o Cr algumas ETA's apresentaram valores de concentração inferiores ao limite de quantificação, de 0,2 e 0,1, respectivamente, possivelmente devido às baixas concentrações desses elementos nas águas brutas. Contudo, é possível inferir que existe a deposição destes elementos nos sistemas, tendo em vista que em algumas ETA's são demonstrados níveis de concentração muito superiores nos resíduos, comparados às condições das águas.

Para o Cd, os níveis nos resíduos foram inferiores ao LQ= 0,05 mg.kg⁻¹ para todas as ETA's, enquanto para as amostras de água foram observadas concentrações superiores ao estabelecido pela portaria 2914, sendo obtidas concentrações nas amostras de água tanto bruta quanto tratada superiores a 0,05 mg.kg⁻¹. Tal comportamento se contrapõe a descrição dos resíduos como concentradores dos elementos contidos nas águas submetidas a tratamento, deixando evidente a incapacidade dos sistemas avaliados de condicionar a potabilização das águas quanto a esse critério.

Foi avaliada a correlação dos metais nos resíduos, a fim de averiguar a relação entre o comportamento desses elementos nos sistemas de tratamento. Os resultados estão expressos

na Tabela 14 e mostram que a correlação positiva para o Al e Mn, Zn e Ni, Zn e Cu, e Cu e Ni foi forte, indicando que esses elementos são retidos nas etapas de tratamento associados a fatores semelhantes.

Tabela 14– Correlação entre os metais nas amostras de resíduo.

Metais	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Al	1							
Cr	0,582778	1						
Cu	0,388711	0,017524	1					
Fe	-0,20977	-0,4477	-0,08803	1				
Mn	0,903101	0,636726	0,531322	-0,36808	1			
Ni	0,498118	-0,02851	0,821351	-0,15842	0,624454	1		
Pb	0,11337	-0,12355	0,467647	0,627087	0,093188	0,415255	1	
Zn	0,382851	-0,02019	0,924392	-0,0519	0,461145	0,854759	0,440165	1

O pH dos resíduos é outro fator descrito na literatura como associado a concentração dos metais, sendo descrito na literatura que os resíduos das ETA's apresentam pH na faixa de 5 a 9, com tendência de apresentar pH neutro (ARAUJO, 2006; DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; RICHTER, 2001). As amostras avaliadas diferiram da descrição da literatura, apresentando predominância de pH ácido, variando numa faixa de 3,7 a 7,4, como pode ser observado na Tabela 15

Tabela 15– pH dos resíduos.

Município das ETA	pH	
	Est. Seca	Est. Chuvosa
Barreiros	4,1	4,2
Cabo		4,4
Escada	5	-
Igarassu	-	4,1
Limoeiro	-	7
Moreno	4,6	4,3
Nazaré	7,4	7,2
Paudalho	6,5	5,9
Rio Formoso	4,1	4,3
Pombos	3,7	4,3
Ribeirão	4,9	5,2
Sirinhaém	4,7	-
Vitória	5,1	5,7

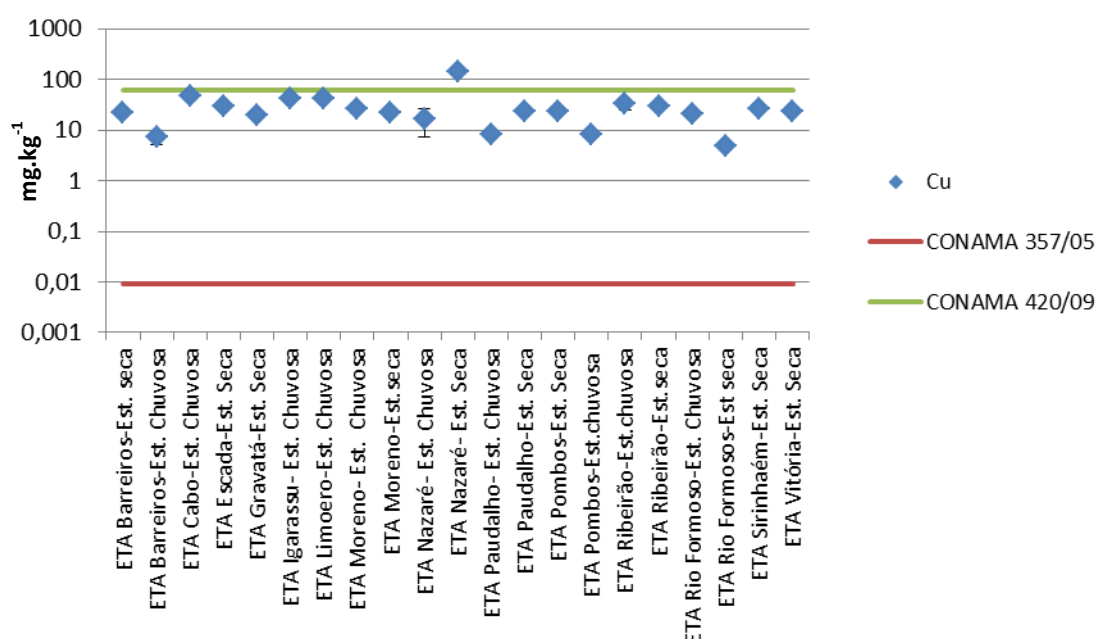
Avaliando estatisticamente esses dados com os testes não paramétricos Kruskal-Wallis e Kolmogorov–Smirnov, foi observado que não há diferença significativa entre os pH nas estações seca e chuvosa. Quando avaliada a correlação, foram obtidos índices de correlação com os metais positivamente e negativamente fracos, indicando que não houve relação significativa com os parâmetros.

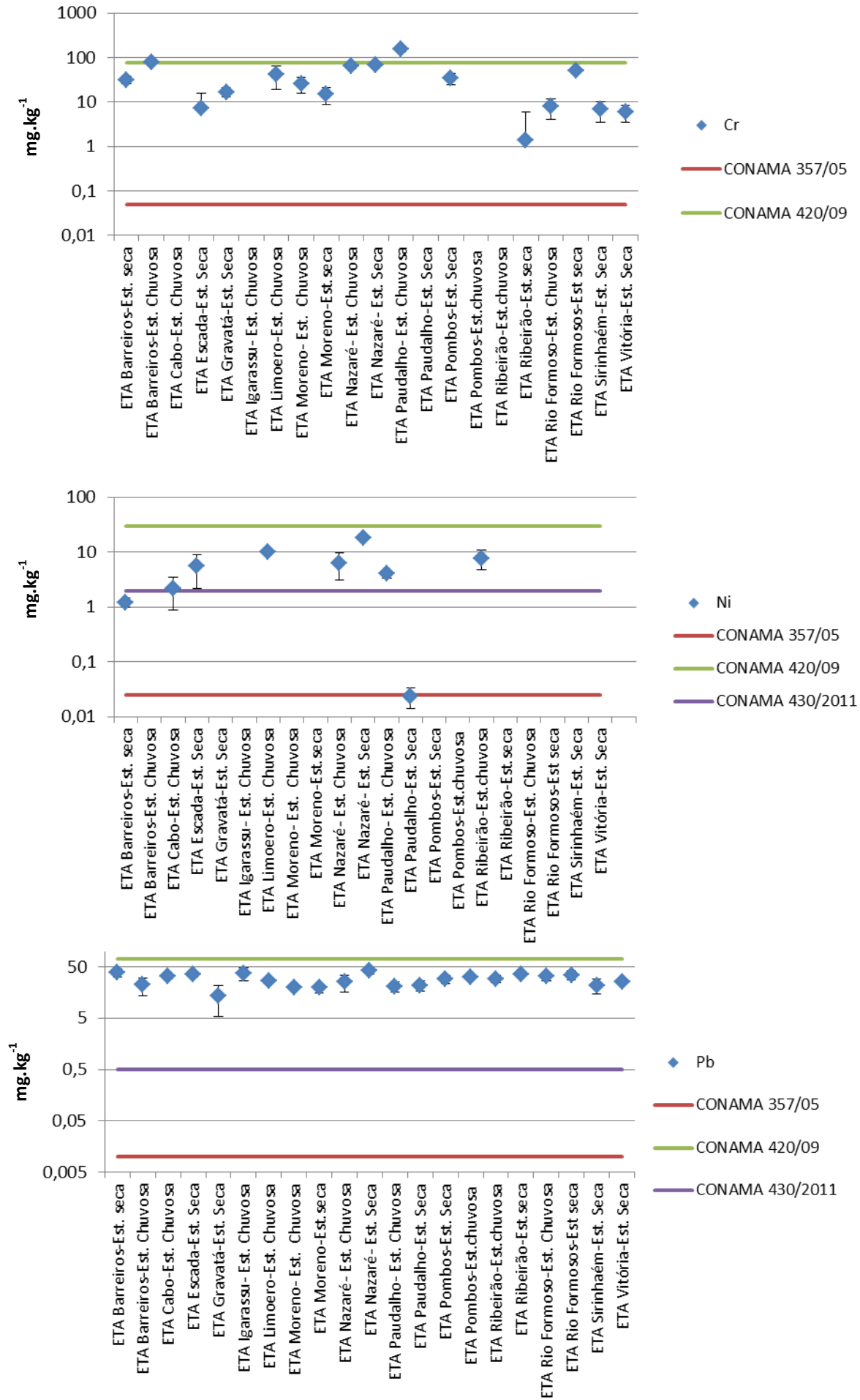
Devido à indicação da mudança das concentrações dos metais nos resíduos nos períodos de estação seca e chuvosa, citado por AZEVEDO NETO (1998); DI BERNARDO e DI BERNARDO (2005); RICHTER (2001), SANTOS E JESUS (2014), foram comparadas as concentrações obtidas para as amostras de resíduo das ETA's coletados nos dois períodos. A avaliação foi realizada a partir da aplicação dos testes não paramétricos Kruskal-Wallis e Kolmogorov–Smirnov, devido a evidência de não normalidade nos dados.

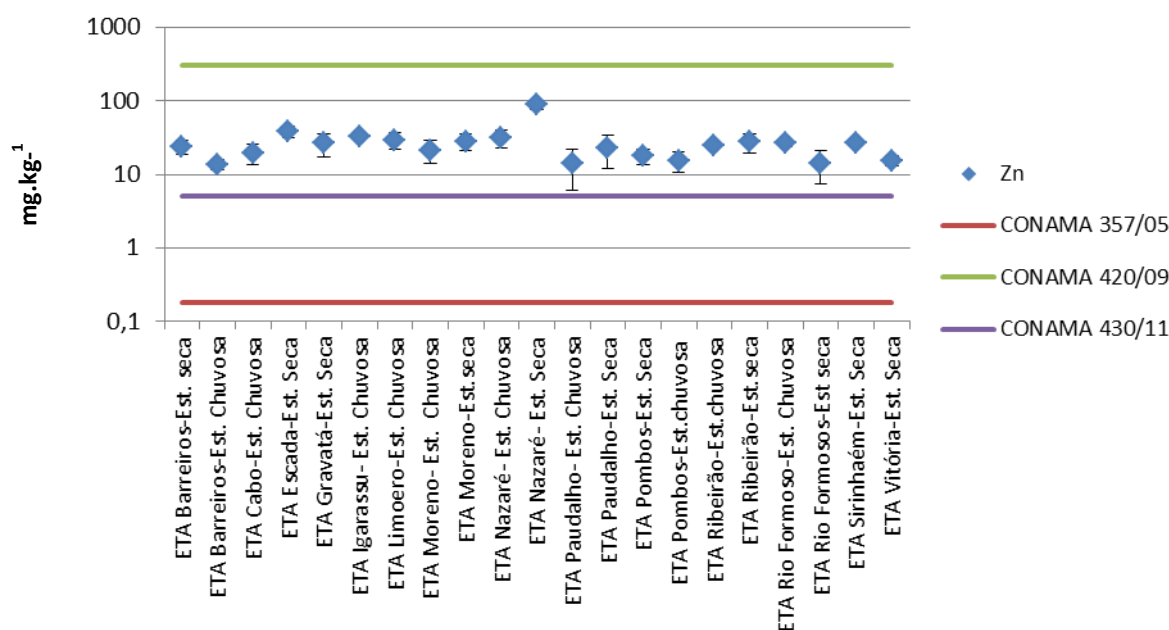
Os resultados indicaram que não há diferença significativa entre as concentrações dos metais Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas estações seca e chuvosa, sendo inferido que a variação dos índices pluviométricos nos períodos, não condicionou mudanças significativas nas concentrações dos metais nos resíduos, possivelmente devido a baixa variação das concentrações evidenciadas nas águas brutas nos períodos indicando, e ainda que possivelmente não houve mudanças significativas nas condições de tratamento.

Os valores de concentração dos metais nos resíduos foram também comparados aos limites estabelecidos nas Resoluções nº357/2005, nº430/2011 e nº420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA, demonstrados na Figura 18, a fim de avaliar as possibilidades de deposições adequadas para os resíduos produzidos nos sistemas em estudo.

Figura 18 - Concentração de metais nos resíduos e Resoluções CONAMA.







Na Resolução nº357/2005, entre outras indicações, são estabelecidos os limites de concentração de metais para as águas doces, onde ocorra pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo. Os níveis estabelecidos por essa resolução foram comparados às concentrações obtidas para os resíduos, com a finalidade de avaliar a expectativa dos resíduos se configurarem como uma via de dispersão desses elementos aos corpos hídricos, tendo em vista que alguns dos sistemas em estudo lançam seus resíduos em corpos hídricos com a finalidade de uso descrito.

Como pode ser observado na Figura 18, para a maioria das ETA's as concentrações dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn são muito superiores aos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº357/2005, e dado o grande volume de resíduo gerado nos sistemas de tratamento é indicado a possível existência de risco associado à deposição dos resíduos dessas ETA's nos corpos hídricos, e apontada a posição dos resíduos como possível via de contaminação para ambientes aquáticos.

O lançamento dos resíduos das ETA's é configurado também como lançamento de efluentes e, portanto as concentrações neles encontradas devem estar de acordo com o estabelecido na Resolução CONAMA nº430/11. Observando a Figura 18 é visto que os resíduos avaliados apresentam concentrações superiores as estabelecidas para o Ni, Pb e Zn demonstrando a impossibilidade do lançamento destes resíduos no ambiente tendo em vista a indicação da resolução.

É importante destacar que, a literatura indica que a disposição dos resíduos das ETAs's nos corpos hídricos é passível de gerar a deterioração das águas dos mananciais,

promovendo prejuízos a vida de invertebrados aquáticos, peixes e anfíbios, comunidades bentônicas e planctônicas (ACHON *et al*, 2013; PROSAB, 1999; SABESP, 2017; SPARLING AND LOWE, 1996). Para os resíduos avaliados tal prejuízo é eminente, tendo em vista que são lançados diretamente nos corpos hídricos sem tratamento prévio.

As concentrações foram também comparadas aos valores estabelecidos na resolução do CONAMA nº420/09 quanto aos valores de prevenção dos critérios orientadores de qualidade do solo, tendo em vista que há indicação na literatura da utilização dos resíduos das ETA's para produção de biossolos como forma alternativa de disposição (CANIANI *et al*, 2013; CONAMA,2005; CONAMA,2009; DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

Como pode ser observado na figura 18 quando comparado ao estabelecido na resolução nº420/2009 para os elementos Ni, Pb e Zn, as concentrações dos resíduos avaliados são inferiores aos limites de prevenção. Para o Cu e o Cr, os resíduos apresentaram concentrações superiores ao estabelecido na Resolução nº420/2009, quanto aos valores de prevenção para os resíduos das ETA's Nazaré (Cu) e Paudalho (Cr), sendo na ETA Paudalho a concentração obtida foi superior aos níveis de investigação, indicando assim a possibilidade de contaminação do solo por esse resíduo.

Os metais Al, Mn e Fe, não são reportados nas Resoluções nº420/09 e nº430/11, e para a nº 357 apenas o Mn é referenciado com limite de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, apresentando todas as ETA's avaliadas concentrações superiores, corroborando a indicação de não lançamento dos resíduos nos corpos hídricos.

Para o Cd, todas as concentrações foram inferiores ao $LQ=0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, impossibilitando qualquer inferência quanto à resolução nº 357 ($0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$), podendo ser indicado quanto as resoluções nº420/09 e nº430/11, que as concentrações nos resíduos são inferiores os valores por elas estabelecidos de $1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente.

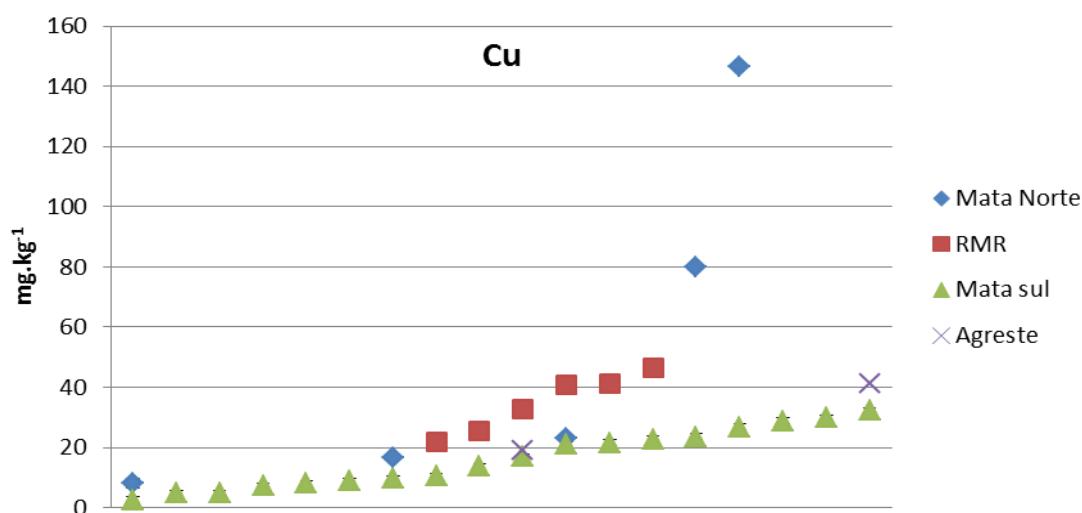
Apesar de não especificado na Resolução nº420/2009 as concentrações de Al são indicadas na literatura como importante parâmetro a ser avaliado quando é pretendida a aplicação dos resíduos em solos agricultáveis, tendo em vista que, concentrações elevadas desse metal podem diminuir os níveis de fósforo disponível nos solos e reduzir o desenvolvimento das plantas, conforme o descrito por DASSANAYAKE *et al.* (2015) e HEIL AND BARBARICK (1989).

Os níveis de Al encontrados nos resíduos estão numa faixa descrita na literatura como elevados, o que evidencia a necessidade de um estudo aprofundado quanto às possibilidades de uso dos resíduos dessas ETA's para aplicações na agricultura de forma segura (DASSANAYAKE *et al.*, 2015).

Foi também avaliado se as concentrações dos metais nos resíduos das ETA's em estudo apresentaram variação significativa entre as regiões Agreste, Zona da Mata Norte, Zona da Mata Sul e RMR, a partir da aplicação do teste Kruskal-Wallis. Para os metais Al, Cr, Fe, Mn Ni, Pb e Zn foi obtido que eles não diferem significativamente entre as regiões.

Para o Cu foi observada diferença significativa, sendo os níveis mais elevados nas ETA's localizadas na Zona da Mata Norte como pode ser observado na Figura 19. Não foram encontrados fatores que possam indicar as vias que possibilitaram a concentração mais elevada nos resíduos da Mata Norte, sendo indicada a realização de estudos para avaliação deste aspecto, tendo em vista que nessa região está localizada a ETA que apresenta nível superior ao estabelecido na Resolução nº 420/09 para o referido metal.

Figura 19 - Concentração Cu nos resíduos por região.

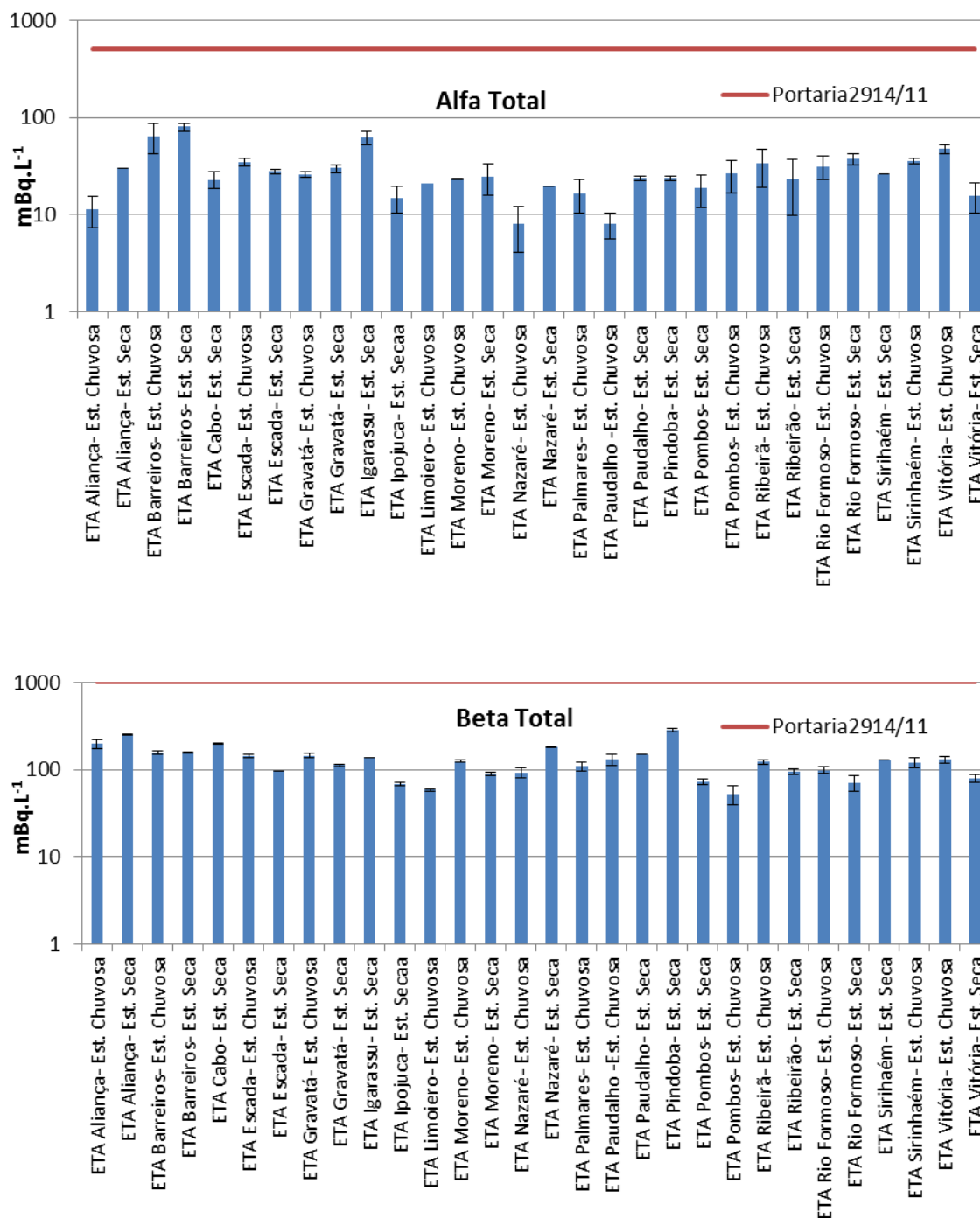


4.2 Radionuclídeos nos sistemas de tratamento

Para avaliação da qualidade das águas tratadas pelos sistemas em estudo, quanto aos critérios de potabilidade, foram determinadas as concentrações de atividade alfa total e beta total, descritas como nível de triagem na Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os critérios de potabilidade. Os resultados obtidos foram comparados aos limites expressos na Portaria, e podem ser observados na Figura 20.

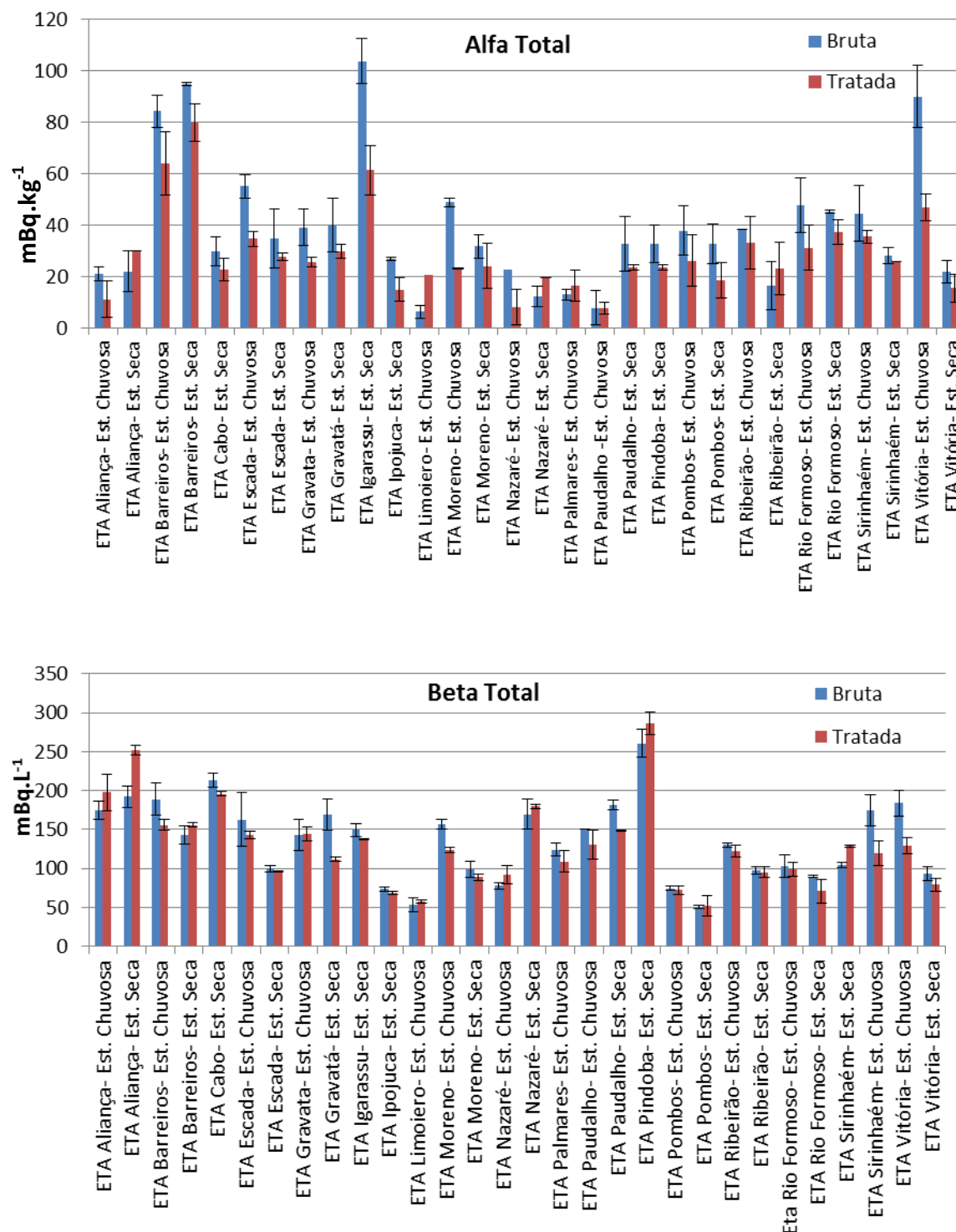
As águas tratadas pelos sistemas de tratamento avaliados apresentaram concentração de atividade alfa total e beta total inferior ao limite estabelecido na Portaria 2914/11, evidenciando que estas águas estão adequadas ao consumo quanto ao padrão de potabilidade.

Figura 20 - Concentração de atividade alfa total e beta total e níveis de potabilidade.



Foi também realizada a comparação das concentrações de atividade alfa e beta totais nas águas brutas e tratadas. Os resultados obtidos estão expressos na figura 21, e mostram que para a maioria das ETA's as concentrações foram superiores nas águas brutas para concentrações de atividade alfa e beta totais.

Figura 21 – Concentrações alfa total e beta total nas águas brutas e tratadas.



As concentrações encontradas são consideradas baixas quanto ao descrito na literatura, sendo indicada a possibilidade da existência de baixa concentração de radionuclídeos nos solos da região onde se localizam os mananciais utilizados para o abastecimento, considerando o descrito por LOPES *et al.* (2006).

Para verificar se existem diferenças significativa entre as concentrações de atividade alfa e beta totais nas águas brutas e tratadas foram realizados os testes não paramétricos Kruskal-Wallis e Kolmogorov–Smirnov, devido a não normalidades dos dados. Os testes indicaram que as águas brutas e tratadas não diferem significativamente, indicando a possibilidade dos tratamentos não estarem sendo efetivos na remoção dos radionuclídeos.

Os índices de eficiência de remoção apresentados pelos sistemas em estudo, observados na Tabela 16, corroboram a indicação de ineficiência na remoção dos radionuclídeos nos sistemas, sendo encontradas baixas eficiências de remoção ou a não remoção. Contrapondo ao descrito por Wisser (2003), que em levantamento realizado para estudo da eficiência de remoção de radionuclídeos em sistemas de tratamento, encontrou na literatura índices superiores 90%.

Tabela 16 – Eficiência de remoção alfa e beta totais.

ETA's	Est. Seca		Est. Chuvosa	
	Ef. Remoção - Alfa	Ef. Remoção - Beta	Ef. Remoção - Alfa	Ef. Remoção - Beta
Aliança	-	-	47%	-
Barreiros	16%	-	24%	18%
Cabo	23%	8%	-	-
Escada	20%	4%	37%	12%
Gravata	25%	34%	34%	-
Igarassu	41%	8%	-	-
Ipojuca	45%	7%	-	-
Limoeiro	-	-	-	-
Moreno	24%	10%	52%	21%
Nazaré	-	-	65%	-
Palmares	-	-	-	12%
Paudalho	28%	18%	-	13%
Pindoba	28%	-	-	-
Pombos	43%	-	31%	3%
Ribeirão	-	3%	14%	6%
Rio Formoso	17%	21%	35%	5%
Sirinhaém	8%	-	20%	32%
Vitória	48%	30%	29%	15%

- não houve remoção

Foi também avaliado pelos testes estatísticos se há diferença significativa quanto à sazonalidade para a concentração alfa e beta nas águas brutas e tratadas, sendo obtido que as concentrações não diferem significativamente, indicando que a diferença pluviométrica e a modificação nos aspectos de tratamento no período, considerando que houve, não foram suficientes para condicionar diferenças significativas nas concentrações de atividade, ou que não houve dependência significativa com a sazonalidade.

É ainda possível, devido o represamento das águas submetidas a tratamento, que a variação entre a concentração dos elementos não seja efetiva pela deposição do material particulado antes da entrada no sistema, segundo o descrito por BRAGA (2014).

Foi também testada a variação da eficiência de remoção nos períodos com aplicação de teste ANOVA 1, uma vez que pela aplicação do teste Shapiro Wilk foi evidenciado que a distribuição dos dados é normal. Os resultados indicaram que as concentrações de atividade alfa e beta totais pertencem à mesma distribuição, não havendo variação significativa nas condições de tratamento aplicadas nos períodos.

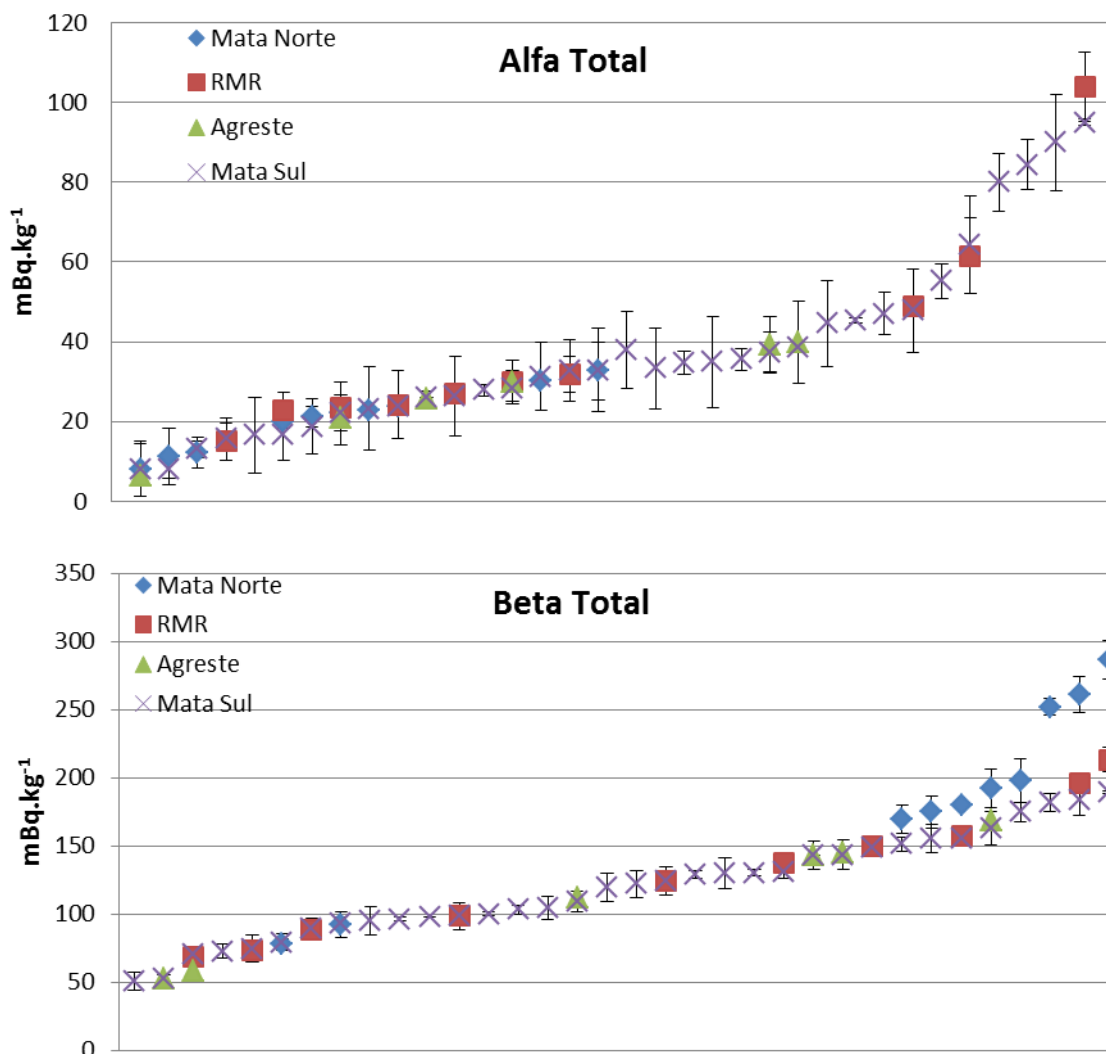
Foi também avaliada a existência de correlação entre as concentrações de atividade alfa e beta totais, para verificar se há semelhança entre a distribuição nos sistemas, e também com o pH e a condutividade, sendo obtidos índices de correlação positivos e negativos fracos, como pode ser observado na Tabela 17.

Tabela 17 – Correlação entre concentrações de atividade alfa e beta totais, pH e condutividade.

	Alfa	Beta	pH	Condutividade
Alfa	1			
Beta	0,212030512	1		
pH	-0,09892425	-0,141610225	1	
Condutividade	-0,185344006	0,225019832	0,160399	1

O teste estatístico Kruskal-Wallis foi também aplicado para avaliar se há diferença significativa nas concentrações de atividade alfa e betas totais, entre as águas das regiões em estudo, sendo obtido que não há diferença significativa para as concentrações de atividade alfa total e há dependência significativa para a beta total. A distribuição das concentrações por região pode ser observada na Figura 22.

Figura 22 - Concentração de atividades alfa total e beta total por região.



A diferença entre as concentrações de atividade beta total entre as regiões, possivelmente está relacionada às concentrações mais elevadas observada para a região da Zona da Mata Norte, sendo a característica geológica e atividades antrópicas, como a agricultura com uso de fertilizantes fosfatados, apontadas como principais fatores condicionantes das concentrações segundo descrito por BAEZA *et al* (2014) e IAEA (2003).

Foram também determinadas nas águas brutas e tratadas as concentrações de atividade do ^{226}Ra e ^{228}Ra devido à importância radiológica apresentada por esses radionuclídeos e também para possibilitar a comparação com os teores nos resíduos, sendo os resultados encontrados expressos na Figura 23.

Os resultados encontrados são compatíveis aos reportados pela IAEA (2003), SUESS e WARDLOW (1993); SZABO e ZAPECZA (1987), que destacam como valores para concentração de atividade para o ^{226}Ra de 0,4 a 40 mBq.L⁻¹, e para o ^{228}Ra de 0,8 a 200 mBq.L⁻¹ em amostras de água de fontes superficiais.

Para avaliação do sistema quanto à remoção desses radionuclídeos, foram comparadas as concentrações das águas brutas e tratadas pelos testes Kruskal-Wallis e Kolmogorov-Smirnov, sendo obtido que as concentrações de atividade na água bruta e tratada para o ^{226}Ra

e o ^{228}Ra não apresentaram diferenças significativas, não havendo mudanças significativas para os núclídeos no sistema. Corroborando a essa indicação, os sistemas apresentaram, para a maioria das ETA's, baixa eficiência ou nenhuma de remoção, como pode ser observado na Tabela 18.

Tabela 18– Eficiência de remoção de ^{226}Ra e o ^{228}Ra .

ETA's	Ra-226		Ra-228	
	Seca	Chuvosa	Seca	Chuvosa
ETA Aliança	-	-	48%	74%
ETA Barreiros	27%	29%	49%	51%
ETA Cabo	-	*	-	*
ETA Escada	56%	34%	-	-
ETA Gravata	78%	-	38%	64%
ETA Igarassu	55%	*	10%	*
ETA Ipojuca	*	60%	*	-
ETA Limoeiro	*	-	*	-
ETA Moreno	23%	11%	81%	93%
ETA Nazaré	-	-	-	-
ETA Palmares	*	0%	*	52%
ETA Paudalho	-	-	5%	-
ETA Pindoba	67%	*	21%	*
ETA Pombos	-	21%	-	-
ETA Ribeirão	-	27%	-	87%
ETA Rio Formoso	80%	-	61%	-
ETA Sirinhaém	33%	35%	62%	71%
ETA Vitória	37%	67%	-	46%

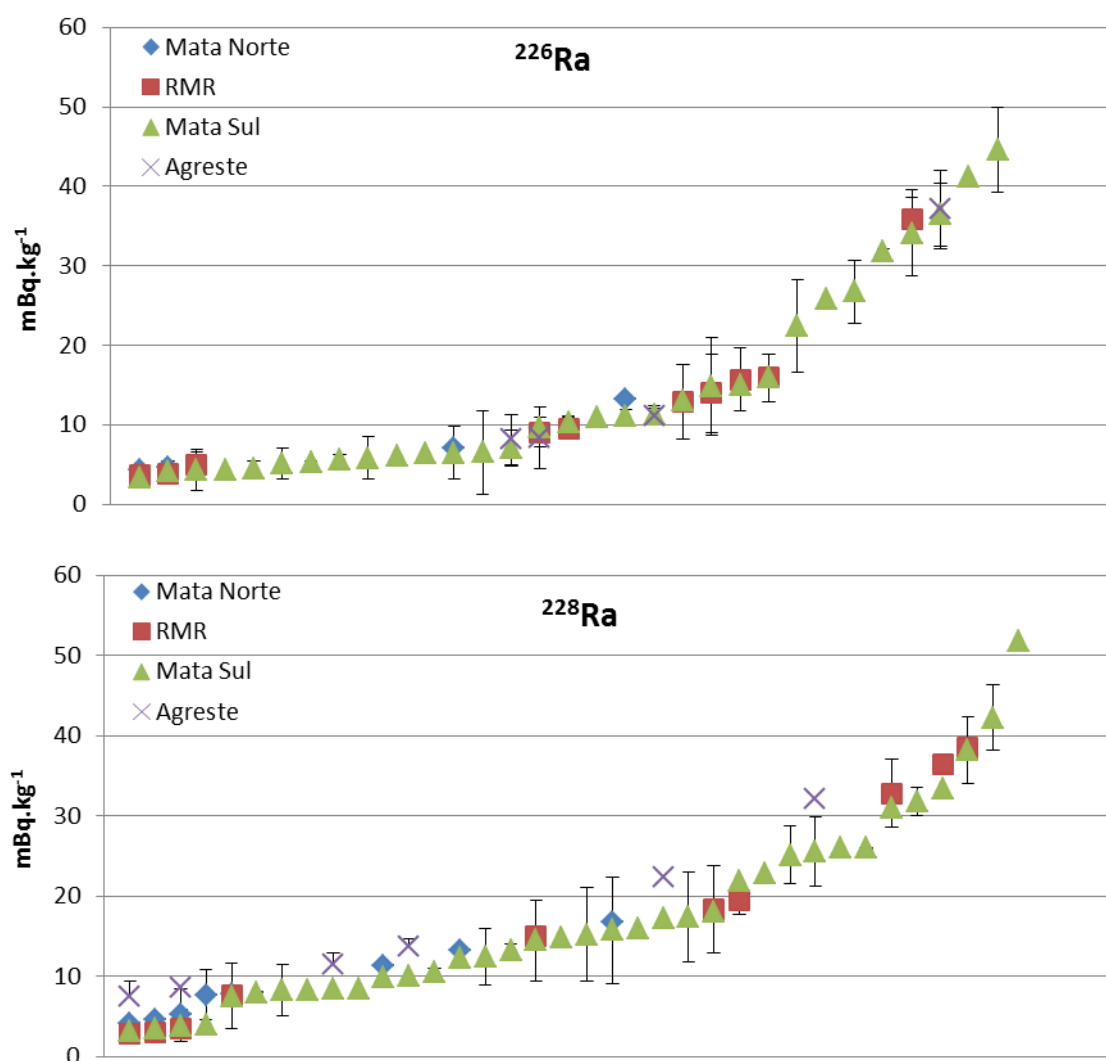
- não houve remoção

* não foi calculado

Foi avaliada a correlação entre os isótopos, sendo obtido índice de correlação positiva baixa, que indica a possibilidade do comportamento dos núclídeos no sistema ser condicionada por fatores distintos. As concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram também avaliadas pelos testes Kruskal-Wallis e Kolmogorov–Smirnov para verificação da influência do fator sazonal e da variação por região.

O resultado dos testes mostraram que as concentrações de atividade do ^{226}Ra e ^{228}Ra nas estações seca e chuvosa não diferem significativamente, o que indica que o fator sazonal no período do estudo não contribuiu de forma significativa para variar as concentrações de atividade. Quanto à variação entre as regiões foi obtido que as concentrações de atividade do ^{226}Ra e ^{228}Ra não apresentam diferenças significativas, e a distribuição desses nuclídeos pode ser observado na Figura 24.

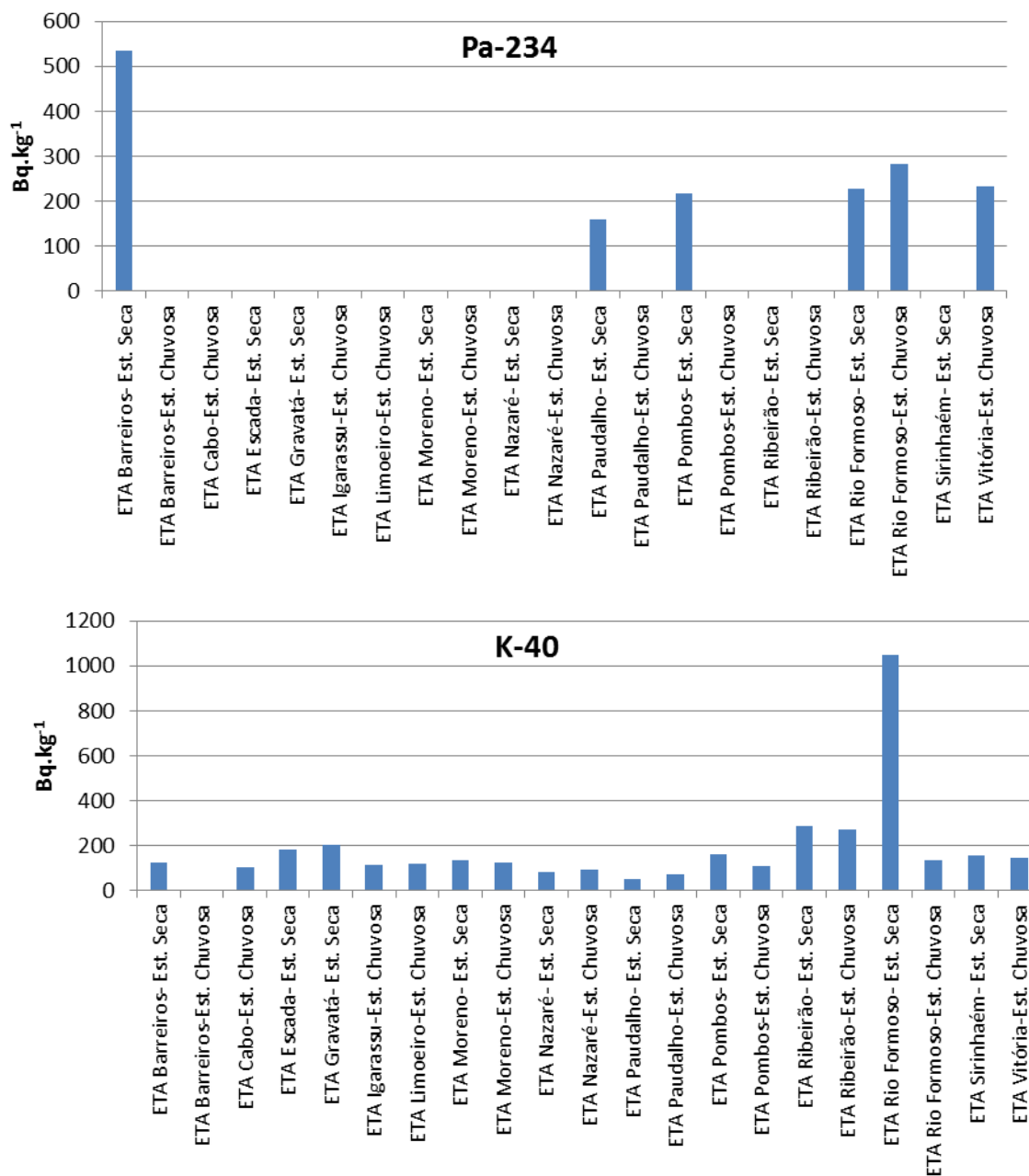
Figura 24 - Concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água por região.

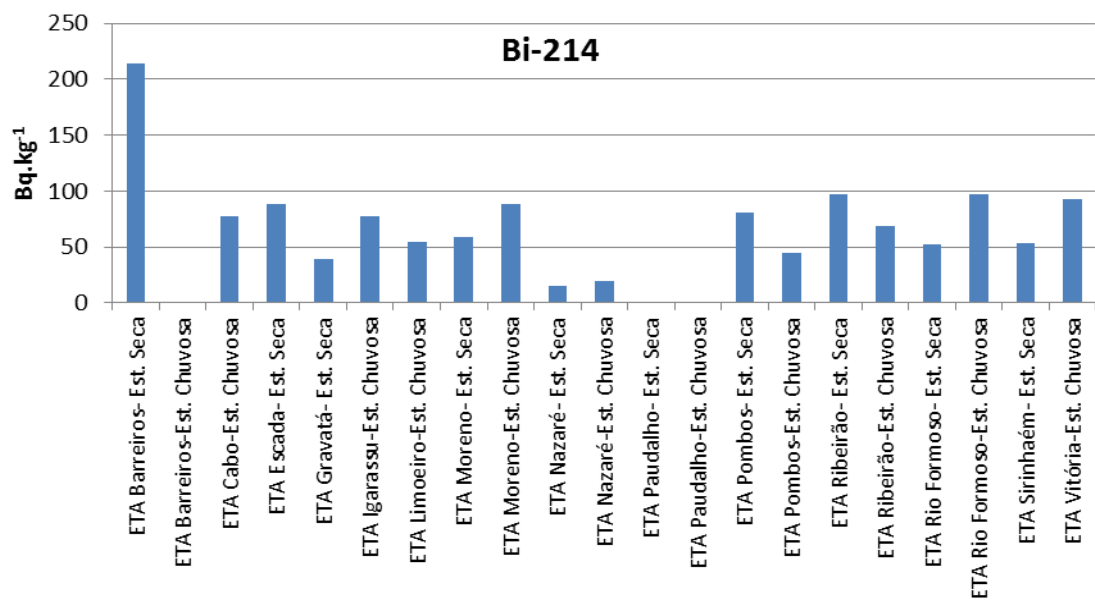
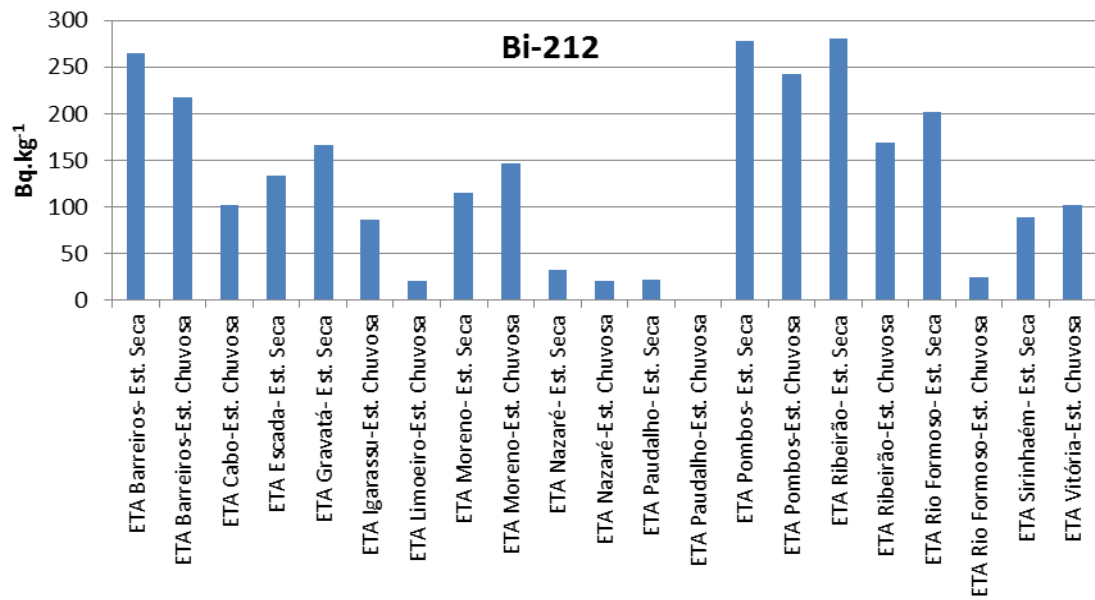
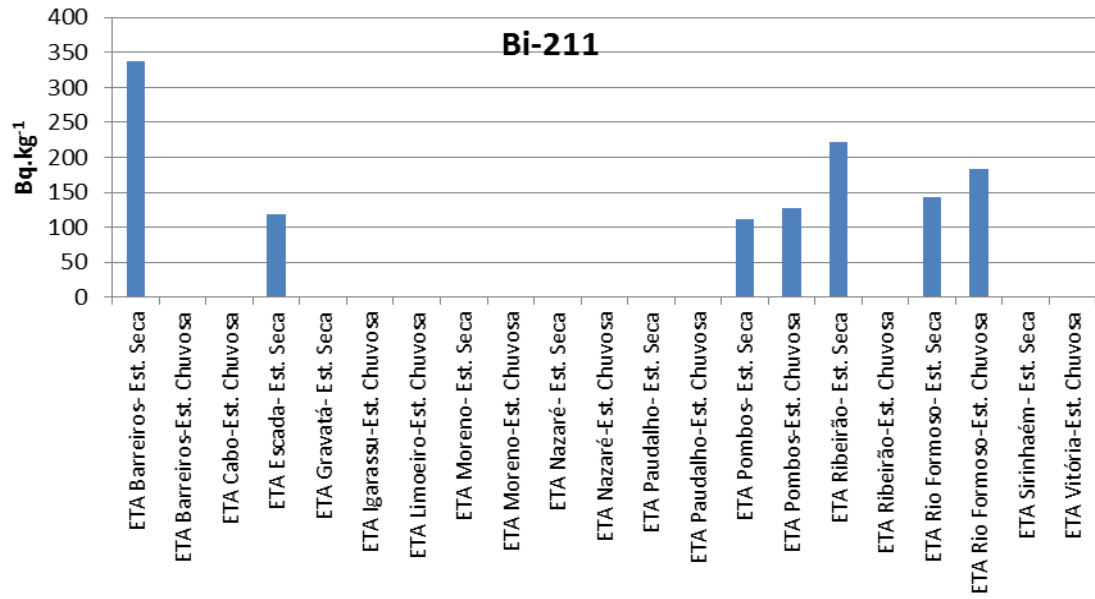


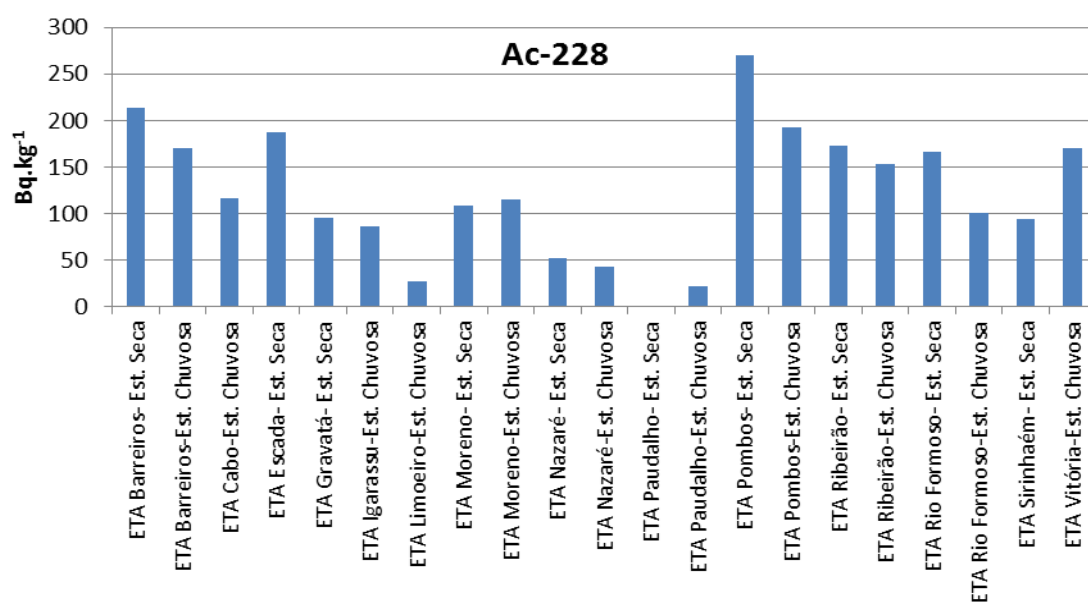
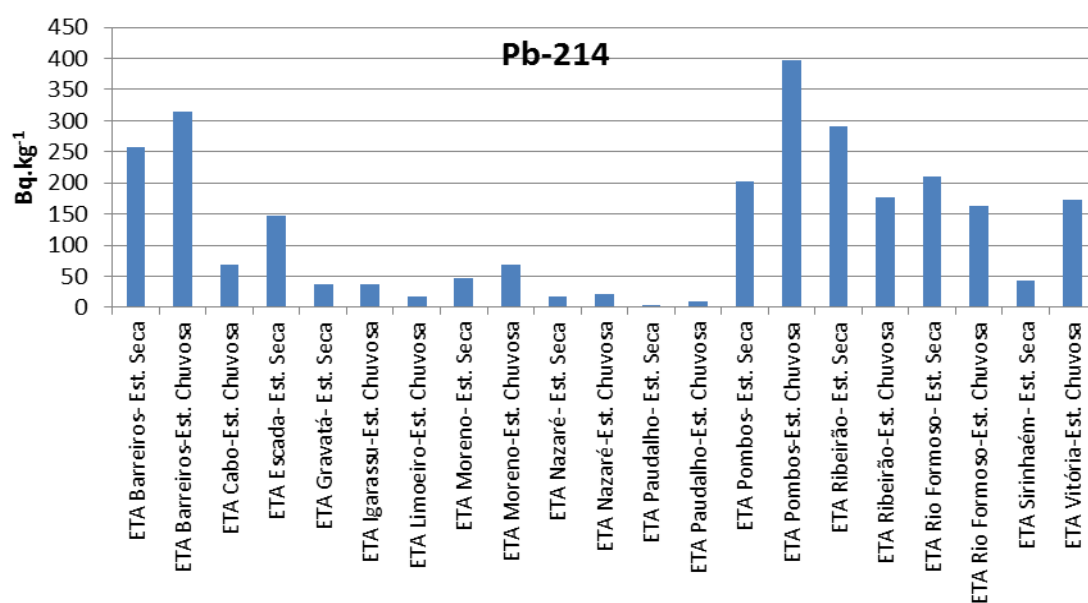
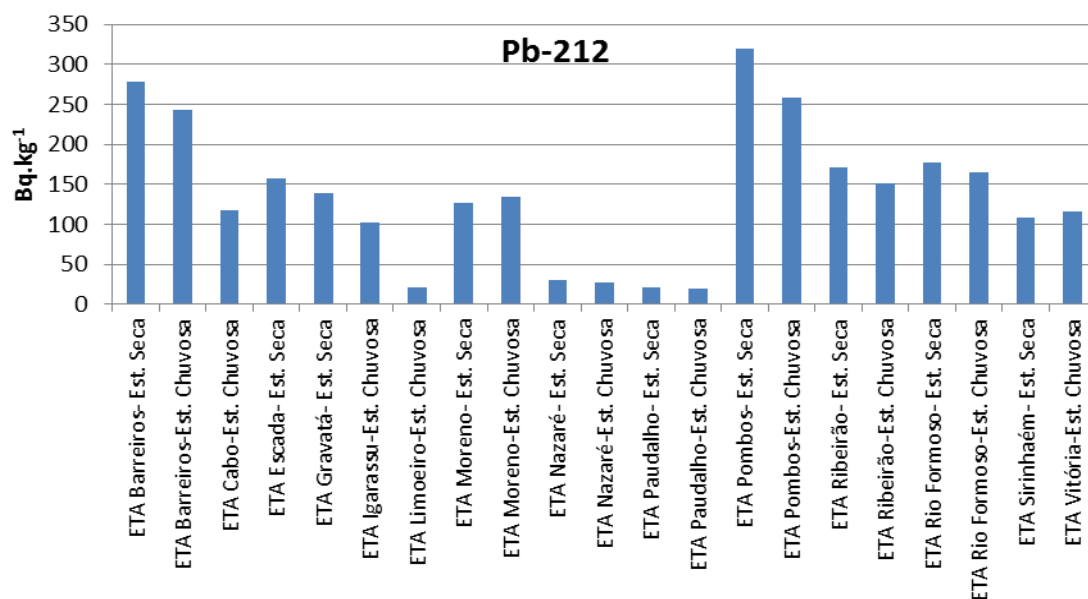
Foi também realizado o levantamento da concentração dos radionuclídeos nos resíduos gerados nas ETA's em estudo, a partir da análise dos emissores gama, e da concentração dos emissores ^{226}Ra e ^{228}Ra calculados para possibilitar uma avaliação da condição desses nuclídeos no sistema de tratamento.

Os resíduos foram inicialmente caracterizados quanto à presença e concentração dos radionuclídeos emissores gama, sendo os elementos presentes e suas respectivas concentrações expressas na Figura 25.

Figura 25 - Concentrações de atividade dos emissores gama presentes nos resíduos.







No levantamento da presença dos radionuclídeos nos resíduos de plantas de tratamento de água convencional, realizado por FONTALLOSA *et al* (2015), foi descrito que os radionuclídeos mais abundantes são urânio e tório, e seus descendentes, e o ^{40}K , variando as concentrações de atividade de 10 a 7.000 Bq.kg^{-1} , comportamento esse também obtido por PALOMO *et al* (2010) em seu levantamento dos emissores gama nos resíduos das ETA's na Espanha.

Como pode ser observado na Figura 25 os resultados das concentrações dos emissores gama nos resíduos avaliados também são referentes aos radionuclídeos naturais da cadeia de decaimento do ^{238}U e ^{232}Th , e o ^{40}K , sendo encontradas concentrações de atividade na faixa descrita nos trabalhos anteriormente citados.

É indicado como fator condicionante das características quanto à presença e concentração dos radionuclídeos nos resíduos, a qualidade da água bruta e as condições de tratamento. Assim, as concentrações de atividade baixas nas águas brutas e a eficiência na remoção não significativa, encontradas para a maioria das ETA's em estudo, são possivelmente os fatores condicionantes das concentrações encontradas para os resíduos estarem na faixa mais baixa dos níveis descritos na literatura.

Algumas ETA's apresentaram comportamento destoante das demais, como a ETA de Rio Formoso na estação seca, que mostrou concentrações de atividade para o ^{40}K de $1.048,64 \pm 13,88 \text{ Bq.kg}^{-1}$, se contrapondo a média das demais de $140,76 \pm 53,64 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Esse comportamento não foi observado na estação chuvosa que apresentou concentração de $129,569 \pm 5,19 \text{ Bq.kg}^{-1}$.

Foi observada também distinção quanto aos radionuclídeos nas ETAs localizadas em Ribeirão, Barreiros e Igarassu. Na ETA Ribeirão foi obtida para o ^{214}Bi concentração de atividade de $582,02 \pm 0,58 \text{ Bq.kg}^{-1}$, valor este bem distinto da média para as demais ETA's, que foi de $70,62 \pm 39,01 \text{ Bq.kg}^{-1}$; enquanto que na ETA Barreiros na estação seca para o ^{234}Pa a concentração de atividade foi $534,99 \pm 58,02 \text{ Bq.kg}^{-1}$ enquanto a média das demais ETA's foi de $182,95 \pm 71,92 \text{ Bq.kg}^{-1}$, e na ETA em Igarassu na estação chuvosa a concentração de atividade do ^{228}Ac foi $631,58 \pm 11,85 \text{ Bq.kg}^{-1}$, numa média de $124,68 \pm 60,11 \text{ Bq.kg}^{-1}$.

As variações relacionadas a esses radionuclídeos são indicadas como condicionadas pela geologia da área, mudanças químicas da água, condições do tratamento, ou mesmo, ações antrópicas que tornem esses elementos mais disponíveis, segundo o descrito por BAEZA *et al.* (2008); FONTALLOSA *et al.* (2015); GARVERT *et al.* (2002); IAEA (2003); PALOMO *et al.*, (2009) e PALOMO *et al.* (2010), sendo indicada a realização de estudos

mais específicos que possam caracterizar quais desses fatores que determinam a condição observada.

Com a finalidade de avaliar a relação entre os nuclídeos nos sistemas de tratamento foi verificada a correlação dos nuclídeos presentes nos resíduos. Os resultados estão expressos na Tabela 19, e mostram que os índices de correlação foram positivos entre todos os nuclídeos, com evidência de correlação forte entre o ^{228}Ac , ^{212}Bi e o ^{212}Pb , indicando que o comportamento destes elementos no sistema é condicionado por processos semelhantes, e possivelmente associados a disponibilidade do ^{232}Th , uma vez que, os três elementos pertencentes a essa série.

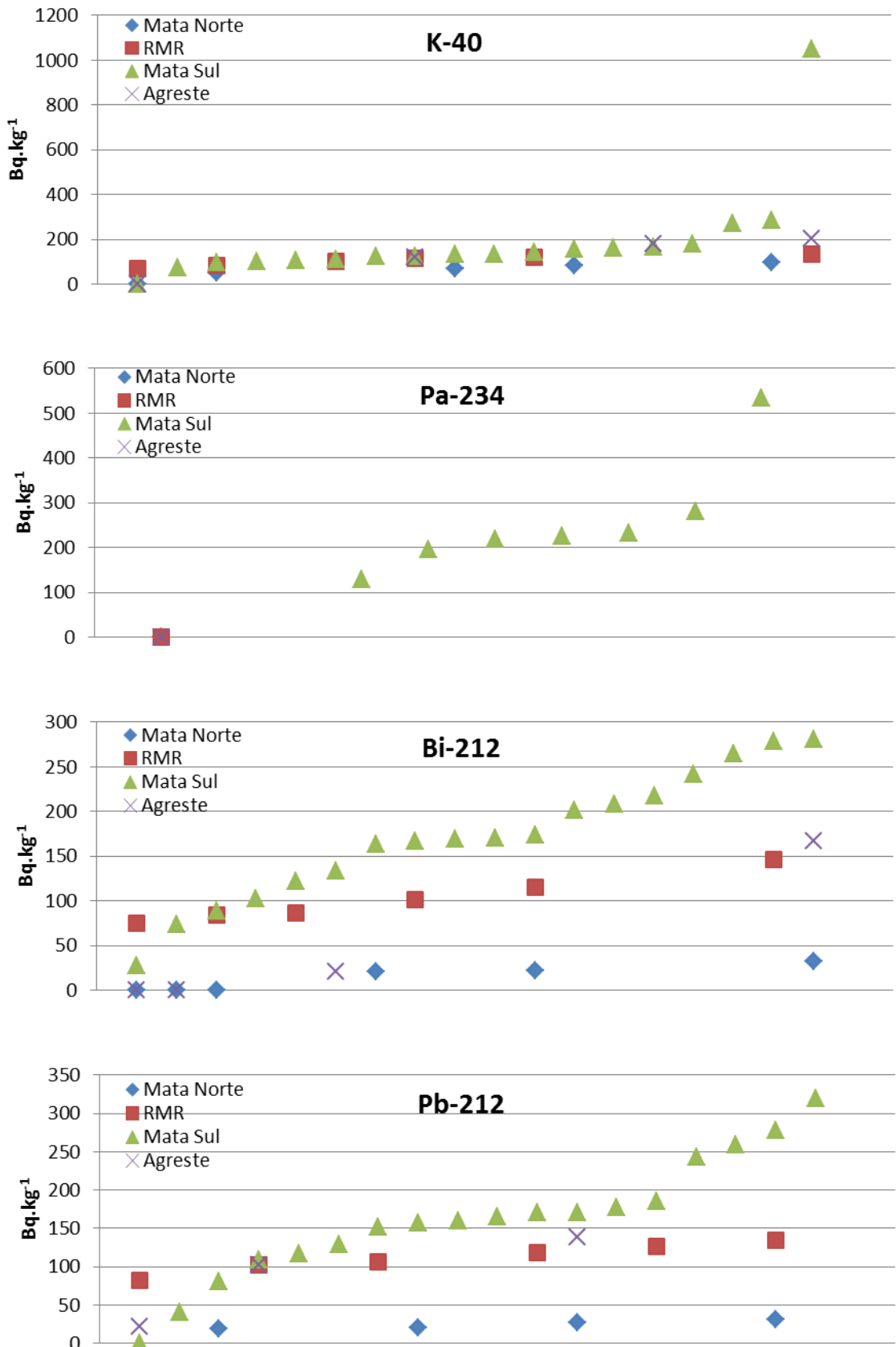
Tabela 19 - Correlação entre os radionuclídeos no resíduo.

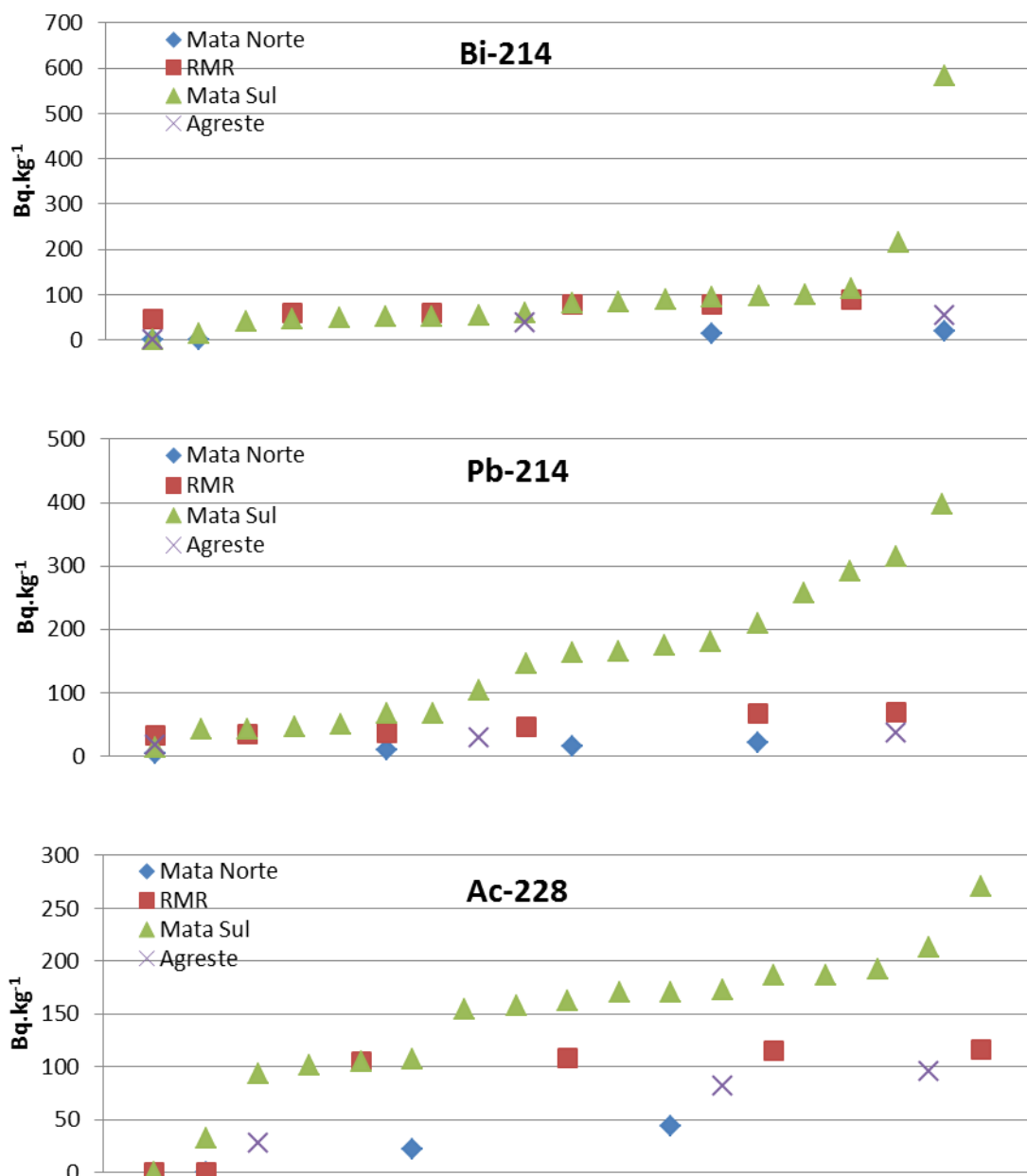
	K-40	Bi- 212	Pb-212	Bi-214	Pb- 214	Ac-228	Pa- 234	Bi-211	Mn-54
K-40	1								
Bi- 212	0,29413	1							
Pb-212	0,16631	0,88480	1						
Bi-214	0,08380	0,45722	0,51275	1					
Pb- 214	0,20789	0,79848	0,82228	0,34286	1				
Ac-228	0,25133	0,87969	0,92682	0,56514	0,79777	1			
Pa- 234	0,21679	0,27216	0,43682	0,64543	0,29183	0,37748	1		
Bi-211	0,28932	0,59585	0,62774	0,71468	0,62260	0,57431	0,68174	1	
Mn-54	0,21920	0,35005	0,36859	0,52849	0,37669	0,42405	0,51234	0,55134	1

Foram também comparadas as concentrações de atividade nas amostras de resíduo das ETA's coletados nos períodos de estação seca e chuvosa, para verificar se há significância na contribuição desse fator nos níveis de radionuclídeos presentes. A avaliação foi realizada a partir da aplicação dos testes não paramétricos Kruskal-Wallis e Kolmogorov-Smirnov, devido a evidência de não normalidade nos dados, sendo demonstrado nos resultados, que não existe diferenças significativas entre as concentrações nas estações secas e chuvosas.

As concentrações de atividade foram também comparadas por região, sendo obtido a partir da aplicação do teste Kruskal-Wallis, que para os nuclídeos ^{234}Pa , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{214}Pb e ^{228}Ac , há diferença significativa entre as regiões. A distribuição da concentração dos radionuclídeos emissores gama por região, pode ser observada na Figura 26.

Figura 26 - Concentração dos emissores gama nos resíduos por região.





A Zona da Mata Sul foi a região que apresentou maior concentração para todos os metais que diferiram significativamente entre as regiões, indicando que possivelmente segundo o descrito por PALOMO *et al* (2010), a geologia ou as atividades antrópicas, com destaque para a atividades agrícolas com uso de fertilizantes fosfatadas, é mais significativa nessa área, sendo contudo, necessária a realização de estudos para caracterização específica desse aspecto.

Foram também calculadas as concentrações de atividade do ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de resíduo, para realizar uma comparação entre a concentração desses radionuclídeos nas águas e nos resíduos. Sendo obtido que as concentrações de atividades do ^{226}Ra e ^{228}Ra foram

até 72.000 e 21.000 maior nos resíduos, respectivamente, corroborando a descrição dos resíduos como TERNORM.

A caracterização dos resíduos das ETA's como um TERNORM é evidenciada por vários autores, entre os quais BAEZA *et al.*, 2014; FONALLOSA *et al.*, 2015; GARVERT *et al.*, 2002; PALOMO *et al.*, 2009; PALOMO *et al.*, 2010 e USEPA, 2005, que também enfatizam a necessidade da consideração desse aspecto ao se avaliar as implicações de disposição desses resíduos, em consideração aos riscos radiológicos potenciais.

Desta forma quanto aos resíduos avaliados, é indicado que sua disposição seja realizada observando o risco radiológico associado, sendo necessária a realização de estudos que avaliem os riscos associados a cada possibilidade de disposição, quanto à dispersão dos radionuclídeos no ambiente e a dose em grupos de risco.

5 CONCLUSÕES

A partir das determinações realizadas no presente estudo foi possível avaliar os sistemas de tratamento, quanto às concentrações de metais e radionuclídeos, inferindo importantes informações sobre a qualidade das águas fornecidas à população, a eficiência de remoção dos sistemas e o risco associado à disposição dos resíduos de 18 ETA's localizadas no estado de Pernambuco, que são detalhadas a seguir:

- Quanto ao padrão de potabilidade estabelecido na Portaria 2914/11 para os metais Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn e Zn, e para o padrão radiológico de potabilidade estabelecido pelos níveis de triagem de concentração alfa total e beta total, as águas tratadas pelos sistemas em estudos apresentaram inadequação para os metais Al, Cd, Fe e Mn, devendo ser investigados os aspectos dos sistemas de tratamento e tomadas medidas imediatas para resolução desse problema, tendo em vista o risco associado.
- Considerando os metais e radionuclídeos avaliados, a eficiência de remoção dos sistemas foi significativa apenas para o Fe e Mn, o que corroborou a indicação da necessidade do ajuste dos sistemas de tratamento.
- A sazonalidade não condicionou diferenças significativas para as condições de tratamento e concentração de metais e radionuclídeos nas águas e resíduos, exceto para o Cu e o Zn nas amostras de água, que apresentaram maiores concentrações na estação seca, indicando a possibilidade da diminuição do volume dos corpos hídricos contribuir de forma significativa para o aumento da concentração desses metais.
- Na região da Zona da Mata Norte foi observado um maior aporte de Cu nos sistemas de tratamento e na Zona da Mata Sul um maior aporte dos radionuclídeos ^{234}Pa , ^{212}Bi , ^{212}Pb ; ^{214}Pb e ^{228}Ac , indicando que nessas regiões há atividades antrópicas ou condições geológicas diferentes das demais para esses parâmetros.
- O pH nas águas e resíduos foi predominantemente ácido, evidenciando a inadequação de algumas ETA's quanto ao estabelecido na Portaria 2914/11, e favorecendo a disponibilidade dos metais ao ambiente quanto a disposição dos resíduos.
- Os resíduos das ETA's são compostos majoritariamente por Al, Fe e Mn, e apresentam níveis de metais significativos, com concentração numa faixa de 500 a 26.000 vezes maior que a das águas que atravessam o sistema, indicando seu potencial de acumular os metais avaliados, exceto o Cd que apresentou concentrações inferiores nos resíduos, sendo

evidenciada incapacidade dos sistemas avaliados de condicionar a potabilização das águas para esse elemento.

- O lançamento dos resíduos nos corpos hídricos aponta esses como possível via de contaminação para ambientes aquáticos, estando inadequados quanto ao padrão de lançamento de efluentes, estabelecido na Resolução CONAMA nº430/11, para o Ni, Pb e Zn.
- A aplicação dos resíduos avaliados para produção de biossolos pode também configurar contaminação dos solos e prejuízos aos cultivos, sendo indicada a realização de estudos mais aprofundados das condições de transferência dos metais e da taxa de aplicação segura dos resíduos.
- Os resíduos apresentaram, quanto aos radionuclídeos, características que corroboram a sua indicação como um TENORM, segundo o descrito na literatura, sendo evidenciada sua condição de concentrador dos nuclídeos presentes nas águas, com concentração de atividade nos resíduos até 72.000 e 21.000 maior para o ^{226}Ra e o ^{228}Ra , respectivamente.
- A caracterização dos resíduos das ETA's como um TERNORM indica que é necessário considerar esse aspecto ao se avaliar as implicações de disposição desses resíduos, considerando esses como uma possível via de dispersão dos radionuclídeos no ambiente, devendo ser realizado um estudo aprofundado quanto ao risco radiológico antes da indicação de qualquer disposição.

REFERÊNCIAS

ACHON C. L.; BARROSO M. M.; CORDEIRO J.S. Resíduos de estação de tratamento de água e a ISSO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Eng Sanit Ambient**, v.18 n.2 abr/jun 2013 | 115-122. 2013.

AHMED N.K. Natural Radioactivity of Ground and Drinking Water in Some Areas of Upper Egypt. Turkish J. **Eng. Environmental. Science**. 28 (2004), 345 - 354. 2006.

ANA. **Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: resultados por estado**. Brasília: Agência Nacional das Águas: Engecorps/Cobrape, 2010.

APAC. **Estações do ano**. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/estacoes-do-ano.php>. Acessado em: junho, 2017.

ALBUQUERQUE A. M. A. **Avaliação de metais e radionuclídeos em amostras de água e lodo de estações de tratamento de água da região metropolitana do Recife**. Dissertação (Mestrado) - UFPE. Recife, 2013.

ANJOS, M. J.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F. O.; ASSIS, J. T.; CESAREO, R.; BARROSO, R. C.; BARRADAS, C. A. A. Elemental concentration analysis in soil contaminated with recyclable urban garbage by tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 65, p. 495–500. 2002.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. American Water Works Association, Water Environment Federation, American Public Health Association, 20th edition, Washington, 1998.

ARAÚJO, A. P. M. **Avaliação operacional e características do lodo gerado na indústria da água do litoral sul de Pernambuco**. Recife: Dissertação (mestrado) – Tecnologia ambiental e recursos hídricos UFPE. Recife, 2006.

ARAÚJO, J. C. F.; SILVA FILHO, C. A.; CARDOSO, G. L. B. X.; RODRIGUES, P. Validação da metodologia analítica para hidróxido de alumínio em suspensão oral. **Informativo profissional do Conselho Federal de Farmácia**, v. 19 (3), p. 27-32, 2007.

ABNT. **NBR 12.216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público**. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT. **NBR 10.004 – Resíduos sólidos: classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2004.

ASFORA V. K. **Fluorescência de raios por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítio histórico de Pernambuco**. Dissertação– Tecnologias Energéticas e nucleares, UFPE. Recife, 2010.

AZEVEDO NETO, J. M.; RICHTER, C. **Tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 1998.

BABATUNDE A.O.; ZHAO Y.Q. Constructive approaches towards water treatment works sludge management: an international review of beneficial re-uses. *Crit. Rev. Environmental . Sci. Technol*, 2007.

BAEZA, A.; FERNANDEZ, M.; HERRANZ, M.; LEGARDA, F.; MIRO, C.; SALAS, A. Removing uranium and radium from natural water. **Water Pollut.**3 (1–4), 2006.

BAEZA, A. SALAS, F. LEGARDA, F. Determining factors in the elimination of uranium and radium from groundwaters during a standard potabilization process. **Science of the Total Environment**, 406 (2008) 24–34. 2008.

BAEZA, A.; SALAS, A. ; GUILLÉN, J; MUÑOZ-SERRANO, A. Association of naturally occurring radionuclides in sludges from drinking water treatment plants previously optimized for their removal. **Chemosphere**, 97 (2014) 108–114.

BARBOSA, J. A.; SOUZA, E. M.; LIMA FILHO, M. F.; NEUMANN, V. H. A Estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. **Estudos Geológicos** 93_112, p 65,2004.

BARROSO M. M.; CORDEIRO J. S. Problemática dos metais nos resíduos gerados em estações de tratamento de água. ABES – Trabalhos Técnicos: **21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2001.

BOAVENTURA, R.A., ROCHA, D., ANTONIO, A.L., SAMPAIO, A., MANUEL, F. Aluminum recovery from water treatment sludges In: **Proceedings of International Conference on Water Supply and Water Quality**, Cracovia, Polonia, 2000.

BORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios X e quimiometria**. Tese de doutorado.Campinas: Departamento de Química Analítica, Universidade de Campinas, 2007, 97p.

BITUH T.; PETRINEC B.; MAROVIĆ G.; SENCAR J.; GOSPODARIĆ I. **²²⁶Ra and ²²⁸Ra in Croatian Rivers**. Coll. Antropol. **32** (2008) Suppl. 2: 105–108. Original scientific paper. 2008.

BONOTTO D. M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guaraní**. UNESP, São Paulo, 2004

BLAKEMORE, R., CHANDLER, R., SURREY, T., OGILVIE, D., WALMSLEY, N. Management of Water Treatment Plant Residuals in New Zealand, 1st ed. Water Supply Managers' Group, **New Zealand Water and Wastes Association**, Nova Zelândia, pp. 56, 1998.

BRAGA, F.P. **Avaliação de desempenho de uma estação de tratamento de água do município de Juiz de fora- MG**. Monografia. Faculdade de Engenharia da UFJF, Juiz de fora, 2014.

BRASIL. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, 2006.

BRASIL. **Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2010.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011**. Brasília: Ministério da Saúde, 2011.

CANIANI, D.; MASI S., MANCINI I. M.; TRULLI E. Innovative reuse of drinking water sludge in geo-environmental applications. **Waste Management**, 2013.

CARVALHO, M., ANTAS, A. Drinking water sludge as a resource. In: **Proceedings of IWA Specialized Conference on Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment**, Johannesburg, South Africa, 2005.

CHANPIWAT P., STHIANNOPKAO S., KIM K. Metal content variation in wastewater and biosludge from Bangkok's central wastewater treatment plants. **Microchemical Journal**, 95 (2010) 326–33, 2010.

CHMIELEWSKA, I., CHAŁUPNIK, S., BONCZYK, M. Natural radioactivity in drinking underground waters in Upper Silesia and solid wastes produced during treatment. **Application Radioisotope**, v 93, p 96-100, 2014.

COMPESA. **Abastecimento de água** Disponível em: < <http://servicos.compesa.com.br/abastecimento-de-agua/> >. Acessado em: junho/2017

CONAMA. **Resolução N° 357, de 17 de março de 2005**. Publicada no DOU n° 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

CONAMA. **Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009**. Publicado no DOU n° 249, de 30/12/2009, págs. 81-84.

CONAMA. **Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011**. Publicada no DOU n° 92, de 16/05/2011, pág. 89.

CORDEIRO, J. S.; CAMPOS, J. R. O impacto ambiental provocado pela indústria da água de abastecimento. In: **XXVI Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitária y Ambiental**. Lima, Peru, 1998.

CORDEIRO, J. S. **Gerenciamento de lodos de ETAs: Remoção de água através de leitos de secagem e codisposição da fase sólida em matrizes de cimento e resíduos da construção civil**. São Carlos: UFSCar/FINEP, 2001.

CORDEIRO, J. S. Importância do tratamento e disposição adequada dos lodos de ETAs. In: **Noções gerais de tratamento e disposição adequada dos lodos de estações de tratamento de água**. PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Rio de Janeiro: ABES, 1999.

COSTA A. M. R. **Estudo dos radionuclídeos naturais Ra-226, Ra-228 e Pb-210 em alguns registros sedimentares do Atlântico Sudoeste ao longo do Holoceno**. Dissertação. Instituto de Pesquisas em Energéticas Nucleares-IPEN-USP. São Paulo, 20016.

CPRM. **Atividades impactantes sobre o meio ambiente da Região Metropolitana do Recife**. Coordenação e Organização de Hortencia M. B. de Assis; Pedro Augusto dos S. Série Degradação Ambiental, v2. 81p. Recife: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 2001.

DASSANAYAKE K.B.; JAYASINGHE G.Y., A.; SURAPANENI C. Hetherington. A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. **Waste Management**, v 38 , p 321–335, 2015.

DI BERNARDO, L.; BRANDÃO, C. C. S.; HELLER, L. Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas. Rio de Janeiro; **PROSAB**, 1999.

DI BERNARDO, L. Tecnologias de tratamento de agua com filtração rápida. In: **Seminário Internacional sobre Selección de Tecnologia para el Mejoramiento de la Calidad Del Agua**. Santiago de Cali, Peru, 2002.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005.

DUARTE R. P. S.; PASQUAL A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), Níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, vol. 15, n. 1, 2000.

EL AFIFI E.M.; AWWAD N.S., HILAL M.A. Sequential chemical treatment of radium species. In: TENORM waste sludge produced from oil and natural gasproduction. **Journal of Hazardous Materials**, 161 (2009) 907–912, 2009.

ERVIM L., FAVERO L., LUCHESE E. **Introdução à química da água: Ciência, vida e sobrevivência**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC; 2009.

FERNANDES NETO M.L.; FERREIRA A.P. Perspectiva da sustentabilidade ambiental diante da contaminação química da água: desafios normativos. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente** - v.2, n.4, Seção 1, 2010.

FONOLLOSA E.; NIETO A.; PENALVER A.; AGUILAR C.; BORRULL F. Presence of radionuclides in sludge from conventional drinking water treatment plants: A review. **Journal of Environmental Radioactivity** 141, 2015.

GAFVERT, T.; ELLMARK, C.; HOLM, E. Removal of radionuclides at a water works. **J. Environ. Radioact.** 63, 105–115, 2002.

GILKESON, R.H. **Isotopic Studies of the Natural Sources of Radium in Ground water in Illinois, Rep.** UILU-WRC-84-183, University of Illinois Water Resources Center, Springfield, IL (1984). 1984.

GILMORE G. R. **Practical Gamma-ray Spectrometry**. 2nd Edition. Nuclear Training Services Ltd. Warrington, UK, 2008.

GORDON, R. G. **Practical Gamma-ray Spectrometry** – 2nd Edition Gordon R. Gilmore 2008 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-86196-7, 2008.

HEGAZY B.D.,FOUAD H.A.,HASSANAIN A.M. Brick manufacturing from water treatment sludge and rice husk ash. Aust. J. **Basic Application Science**, 2012.

HESS, C.T. **The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States**, **Health Phys. J.** 48 5 (1985) 553–586. 1985.

HEIL, D.M., BARBARICK, K.A. Water treatment sludge influence on the growth of sorghum-Sudan grass. J. **Environmental Qualit.** 18 (3), 292–298, 1989.

IAEA. **Extent of Environmental Contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and Technological options for mitigation**. Technical reports series N°. 419. Agência Internacional de Energia Atômica,Vienna, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Atlas de Saneamento 2011**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

IBGE. **Cidades**. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/painel/economia.php>. Acessado: junho/2017

ISO. **Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water-liquid scintillation counting method**. ISO11704:2010 – Water quality. Geneva, Switzesland: ISO, 2010.

IPPOLITO J.A., BARBARICK K.A., ELLIOTT H.A. Drinking water treatment residuals: a review of recent uses. J. **Environmental Qualit**, 2011.

JOSHI, G. C.; AGRAWAL, H. M.; MOHANTA, B.; SUDARSHAN, M.; SINHA; A. K. Elemental study of Nainital Lake water by EDXRF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v.251. p. 223–226. 2006.

JUNIOR V.M.T., MYMRINE, V. Ribeiro, R.A.C., Ponte H.A. **Utilização de lodo de ETA no desenvolvimento de novos compostos cerâmicos**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

KAVCAR P.; SOFUOGLU A.; SOFUOGLU S.C. A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway. *Int. J. Hyg. Environmental Health* 212(2009)216–227. 2009.

KLEINSCHMIDT, R.; AKBER, R. Naturally occurring radionuclides in materials derived from urban water treatment plants in southeast Queensland, Australia. *J. Environ. Radioactive*, 99, 607–620, 2008.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. ISBN 978-0-470-13148-0.

KRUG F. J.; NÓBREGA J.A.; OLIVEIRA P.V. **Espectrometria de absorção atômica: parte 1- fundamentos e atomização por chama**. Cena. São Paulo, 2004.

LANDA E. R. Naturally occurring radionuclides from industrial sources: characteristics and fate in the environment. **Radioactivity in the environment**. Elsevier Ltd. VOLUME 10 ISSN 1569-4860/DOI: 10.1016/S1569-4860(06)10010-8 All rights reserved. 2007.

LAURIA D. C. **Desenvolvimento de um método de análise sequencial para determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra e sua aplicação em águas minerais**. Dissertação-PUC/RJ. Rio de Janeiro, 1986.

LEITE E.; AMORIM L. **Toxicologia Geral**. Minas Gerais, 2004.

LOPES I.; MADRUGA M. J.; FERRADOR G. O.; SEQUEIRA M. M.; OLIVEIRA E.J.; GOMES A.R. Monitoring of Gross Alpha, Gross Beta and Tritium Activities in Portuguese Drinking **Waters. Apartado** 21, 2686-953 Sacavem, Portugal: Estrada National 10; 2010

LYTLE, D. A.; SORG, T.; WANG, LILI; CHEN, A. The accumulation of radioactive contaminants in drinking water distribution systems. **Water Research**, v50 , p 396 e 407, 2014.

MANU A., SANTHANAKRISHNAN V., RAJARAM S., RAVI P M. Concentration of natural radionuclides in raw water and packaged drinking water and the effect of water treatment. **Journal of Environmental Radioactivity** 138.2014.

MAHDY A.M., ELKHATIB E.A., FATHI N.O., LIN Z.Q. Effects of coapplication of biosolids and water treatment residuals on corn growth and bioavailable phosphorus and aluminum in alkaline soils in Egypt. **Journal Environmental**, 2009.

MAIDEN, P., HEARN, M.T.W., BOYSEN, R.I. CHIER, P., WARNECKE, M., JACKSON, W.R. Alum sludge re-use investigation (10OS-42) prepared by GHD and Centre for Green Chemistry (Monash University) for the Smart Water Fund.Victoria, **ACTEW Water & Seqwater**, 2015.

MARKRIS K.C., SARKAR D., DATTA R. Aluminum-based drinking water treatment residuals: a novel sorbent for perchlorate removal. **Environmental Pollution**, 2006.

MENEHINI A. A.; DAMATTO S. R.; OLIVEIRA J.; Carmo A. P. **Determinação da concentração de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e os efeitos da sazonalidade em águas minerais da cidade de Caxambu, MG** . XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Búzios, 2017.

MESSIAS JÚNIOR J.; DAMATTO,S. R.; MAZZILLI B. P. **Determinação de ^{226}Ra e ^{210}Pb em amostras de precipitação pluviométrica**. In: XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica eVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. 2009

MOODLEY, M.; JOHNSTON, M.A.; HUGHES, J.C.; TITSHALL, L.W. Effects of a water treatment residue, lime, gypsum, and polyacrylamide on the water retention and hydraulic conductivity of two contrasting soils under field conditions in KwaZulu-Natal, South Africa. **Aust. Journal Soil Res.** 42 (3), 273–282.

MORTULA M.M.,GAGNONG.A. Phosphorus treatment of secondary municipal effluent using oven-dried alum residual. **J. Environ. SciHealth**, 2007.

MUHAMMAD S.; SHAH M.T.; KHAN S. Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. **Microchemical Journal**, 98 (2011) 334–343, 2011.

OGA, S.; CAMARGO, M.M.A; BATISTUZZO, J.A.O. (eds). **Fundamentos de Toxicologia**. 3ª edição. São Paulo: Atheneu Editora, 2008. 677p.

PALOMO M., A. PENˆ ALVER, F. BORRULL, C. AGUILAR. Measurement of radioactivity in bottled drinking water in Spain. **Applied Radiation and Isotopes**, v 65, p 1165–1172, 2007.

PALOMO, M.; PEÑALVER, A.; AGUILAR, C.; BORRULL, F. Presence of naturally occurring radioactive materials in sludge samples from several Spanish water treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**, v 181, p 716–721, 2010a.

PALOMO, M.; PEÑALVER, A.; AGUILAR, C.; BORRULL, F. Radioactivity evaluation of Ebro river water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the South of Catalonia (Spain). **Applied Radiation and Isotopes**, p 68, p 474–480, 2010b.

PAIVA A. P. **Dispersão do chumbo em ambientes aquáticos da região de Belo jardim – PE**. Dissertação de mestrado: UFPE, Recife, 2005.

PARREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. IPH-UFRGS. V1, N.1. P.20-36. 2004.

PARREIRA P. S. **Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil LFNATEC**. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 10, n. 01, junho 2006.

PINTO, A. P. **Utilização da filtração direta ascendente em pedregulho como alternativa de pré- filtração em sistemas de dupla filtração**. Dissertação (mestrado)- tecnologias ambientais e recursos hídricos UFPE. Recife, 2006

PROSAB. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

REIMANN, C.; BJORVATN, K.; FRENGSTAD, B.; MELAKUC, Z.; TEKLE-HAIMANOTC, R.; SIEWERSD, U. Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I—data and health aspects. **The Science of the Total Environment** v 311, p 65–802003.

RIBAS R. V. **Instrumentação Nuclear**. Instituto de Física-Departamento de Física Nuclear – USP. São Paulo, 2011.

RICHTER, C. A. Tratamento de lodos de estações de tratamento de água. São Paulo: EDGARD BLUCHER, 2001.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Usos benéficos de lodos de estações de tratamento de água**. Disponível em: [http://www.sabesp.com.br/sabesp/filesmng.nsf/DF6C53CCF001D57A832573F00072C0DD/\\$File/sabesp_lodos_ETA.pdf](http://www.sabesp.com.br/sabesp/filesmng.nsf/DF6C53CCF001D57A832573F00072C0DD/$File/sabesp_lodos_ETA.pdf). Acessado em: Junho/2017.

SANTOS J. F. **Cadeia do Chumbo.in: Projeto de assistência técnica ao setor de energia**. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME, 2009.

SANTOS L. T. S. O.; JESUS T. B. Caracterização de metais pesados das águas superficiais da bacia do Rio Subaé (Bahia). **Geochimica Brasiliensis** 28(2): 137-148, 2014

SERENIKI A.; VITAL M. A. B. F. A doença de Alzheimer: aspectos fisiopatológicos e farmacológicos. **Rev Psiquiatr RS** 30(1 Supl), 2008.

SILVA J.K.; RIBEIRO C.C.S.; DUARTE R.X.; PIRES SOBRINHO C.W.A. Utilização de lodo de ETA na produção de blocos cerâmicos – escala industrial. In: **26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2011.

SCHULER, Alexandre R. P. **Controle estatístico**. 2010. Disponível em: http://www.deq.ufpe.br/index.php?option=com_content&view=article&id=313%3Acontrol-estatistico&catid=1&Itemid=235&lang=pt. Acesso em: junho, 2017.

SPARLING, D. W.; LOWE, T.P. Environmental Hazards of Aluminum to Plants, Invertebrates, Fish, and Wildlife. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v 145, p 1-127, 1996.

SUJANA M.G., THAKUR R.S., RAO S.B. Removal of fluoride from aqueous solution using alum sludge. **J. Colloid Interface Sci**, 1998.

SUESS R. E.; WARDLOW C. L. Geothermal waste issues in RCRA reauthorization. **Geothermal Resources Council Trans.** October (1993) 75–79, 1993. 90

SULLASI, H. L.; OLIVEIRA JUNIOR, P. J.; CAMPOS, J. R. O.; SOUZA, R. E.; SANTOS, C. D. F. A Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDFRX) e sua Aplicação em Amostras de Moedas Antigas. **Fumdamentos** (2014), vol. XI, pp. 114-128.

SZABO, Z.; ZAPECZA, O.S. Relation between natural radionuclide activities and chemical constituents in ground water in the Newark Basin, New Jersey. **Radon in Ground Water - Hydrogeologic Impact and Indoor Air Contamination**. Lewis Publishers., Chelsea, MI 283–310, 1897.

TAVARES R.G. **Problemas operacionais na indústria da água. Consumo excessivo de cloro na linha tronco de distribuição do sistema Gurjaú e lodos gerados pelas 6 maiores estações de tratamento de água da região metropolitana do Recife**. Dissertação– UFPE-CTG. Depto. De Engenharia Civil, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2003.

TEIXEIRA R. S.; SOUZA S.A.; SOUZA N.R.; A.; SANTOS G.T.A. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Cerâmica** vol.52 no.323 São Paulo July/Sept, 2006

TORMAN F. V. L.; COSTER R.; RIBOLDI J. Normalidade de variáveis: métodos de verificação e comparação de alguns testes não-paramétricos por simulação. **Revista HCPA**, seção bioestatística 32(2), 2012.

USEPA. **A regulator's guide to the management of radioactive residuals from drinking water treatment technologies**. United States, Environmental Protection Agency, 2005.

USEPA. **METHOD 900.0- Gross alpha and gross beta radioactivity in drinking water**. United States, Environmental Protection Agency, 2007.

USEPA. **Drinking water treatment plant residuals management technical report**. EPA 820-R-11-003. September, 2011

VIRKUTYTE J., SILLANPA M. Chemical evaluation of potable water in Eastern Qinghai Province, China: Human health aspects. **Environment International**, 32, 2005.

WALSH M., WALLNER G., JENNINGS P. Radioactivity in drinking water supplies in Western Australia. **Journal of Environmental Radioactivity**, 130, 2014.

WISSER, S. **Balancing natural radionuclides in drinking water supply**. Doctoral Thesis, Johannes Gutenberg-University, Alemanha, 2003.

WHO. **Guidelines for drinking water quality** - 4th ed. 4.Guidelines. I. World Health Organization. ISBN 978 92 4 154815 1 (NLM classification: WA 675) 2011.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, 21(5), 1998.

YANG Y., TOMLINSON D., KENNEDY S., ZHAO Y.Q. Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal. **Water Sci. Technol**, 2006.

Zhao, Y.Q., Zhao, X.H., Babatunde, A.O., 2009. Use of dewatered alum sludge as main substrate in treatment reed bed receiving agricultural wastewater: long-term trial. **Bioresour Technol**. 100, 644–648.

ZHOU, Y.F., HAYNES, R.J. Removal of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using alum-derived water treatment sludge. **J. Water, Air Soil Pollut**, 2011.