



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

MARVIC ORTUETA MILAN

**INVESTIGAÇÃO QUÍMICA E RADIOLÓGICA DE FONTES DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS EM MUNICÍPIO DA PARAÍBA**

Recife
2020

MARVIC ORTUETA MILAN

**INVESTIGAÇÃO QUÍMICA E RADIOLÓGICA DE FONTES DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS EM MUNICÍPIO DA PARAÍBA**

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

Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

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

Coorientador: Prof. Dr. Jairo Dias Bezerra.

Recife

2020

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

- M637i Milan, Marvic Ortueta.
Investigação química e radiológica de fontes de águas subterrâneas em município da Paraíba / Marvic Ortueta Milan – Recife, 2020.
97 f.: figs., tabs., abrev. e siglas.
- Orientador: Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior.
Coorientador: Prof. Dr. Jairo Dias Bezerra.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2020.
Inclui referências.
1. Tecnologias Energéticas e Nucleares. 2. Águas. 3. Alfa. 4. Beta. 5. Dose efetiva. 6. Radioatividade. 7. Radônio. I. Santos Junior, José Araújo dos (Orientador). II. Bezerra, Jairo Dias (Coorientador). III. Título.

UFPE

621.4837 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-175

MARVIC ORTUETA MILAN

**INVESTIGAÇÃO QUÍMICA E RADIOLÓGICA DE FONTES DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS EM MUNICÍPIOS DA PARAÍBA**

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

Aprovada em: 20/02/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Mariana Brayner Cavalcanti Freire Bezerra (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco

Dr^a. Zahily Hernández Fernández (Examinadora Externa)

Universidade Federal de Pernambuco

A minha mãe Marta,
As minhas filhas Sofia e Patricia.
Ao meu esposo Lino, naturalmente!
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Todo sucesso é fruto de um grande trabalho em equipe. Por isso AGRADEÇO...

À minha toda família, em especial ao meu esposo e as nossas filhas; a minha mãe e Roberto (o Tatá de Sofi e Paty), pelo apoio incondicional, paciência e todo incentivo dado nos tantos momentos difíceis ao longo desta caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior, pela atenciosa orientação, paciência e tempo disponibilizado para o desenvolvimento da pesquisa. Sou uma afortunada por ter tido a oportunidade de conhecer e trabalhar com uma pessoa tão íntegra e rica como o senhor. Aproveito para agradecer a sua família, em especial, aos seus pais e a sua tia Nevinha, pela carinhosa acolhida durante as campanhas de amostragem.

Ao meu coorientador Dr. Jairo Dias Bezerra pelas contribuições e o acompanhamento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro com a bolsa de mestrado.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), a Pró-Reitoria para Assuntos de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESQ) da UFPE, ao Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da UFPE, bem como, ao Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN), pelo suporte financeiro para o desenvolvimento das atividades executadas neste projeto.

Ao Laboratório do Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (SEAMB/CRCN-NE), bem como, ao Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) e ao Laboratório de Biomassa do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela infraestrutura disponibilizada.

Ao professor Dr. Elvis Joacir De Fraça e aos colegas do CRCN Emerson e Deric, pelo significativo apoio e o tempo disponibilizado na realização das medidas radiométricas.

Aos professores Dr. Romilton dos Santos Amaral, Dra. Mariana Brayner Cavalcanti Freire Bezerra, Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes, Dr. Alberto Antônio da Silva e Dra. Zahily Herrero Fernández, pelas participações nas bancas examinadores, as valiosas recomendações e os conhecimentos compartilhados.

Ao insuperável grupo de Radioecologia (RAE), pela acolhida, a convivência e a amizade. A vocês: Neide, Otávio, Nilson, Kennedy, Eduardo, Rodrigo, Ariosto, Filipe, Ricardo, Vinícius, Bruno, Arykerne, Marcela, Andrey e Julieta, meus sinceros agradecimentos por me fazerem sentir em casa.

A pequena comunidade de cubanos em Recife, com a qual “matamos” as saudades de nossa terra.

A Suely e Matheus, amigos da Rua General Polidoro. Obrigada pelas horas de conversa, que muito ajudaram para aliviar o estresse.

A TODOS, MUCHAS GRACIAS.

RESUMO

O Seridó Brasileiro é uma região interestadual localizada no sertão do Nordeste que abrange vários municípios da Paraíba e do Rio Grande do Norte, com áreas que apresentam minerais com concentrações anômalas de radionuclídeos naturais, os quais podem impactar nos níveis de radioatividade nas águas subterrâneas. Assim, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar os níveis de radioatividade natural e a qualidade físico-química das águas subterrâneas utilizadas para consumo da população dos municípios Santa Luzia, São José do Sabugi e São Mamede, na Paraíba. A caracterização físico-química foi realizada medindo, *in loco*, os parâmetros: temperatura, pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD) e alcalinidade total (AT), sendo a caracterização química feita por medidas fotométricas das concentrações de sódio (Na), potássio (K) e cálcio (Ca) e pelo uso da técnica de FIA para a determinação de nitrato. A avaliação radiométrica foi composta por medidas das atividades alfa e beta total e radônio em amostras de água, utilizando um Espectrômetro de Cintilação em meio Líquido (ECL) de baixo *background*. Os resultados obtidos foram comparados com os limites estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº5, 2017 do Ministério da Saúde, encontrando-se que, para as variáveis físico-químicas apenas os STD e as concentrações de Na e nitrato não atenderam aos valores estabelecidos na normativa. Os níveis de atividades alfa e beta total foram superiores aos limites previstos na normativa para cinco amostras. Em relação ao radônio, os resultados variaram de 5,5 a 1.107 Bq.L⁻¹, onde quatro dos pontos amostrais apresentaram atividades superiores ao valor de referência, superando de 2 a 10 vezes o recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Para o cálculo das doses efetivas devidas ao consumo de ²²²Rn presente nas águas, foram considerados os grupos etários: menores de 1 ano, crianças e adultos, obtendo-se resultados máximos de 4,65; 1,33 e 0,66 mSv.a⁻¹ respectivamente. Também foi estimada a dose por inalação no caso do grupo adulto, sendo calculado um valor máximo de 2,79 mSv.a⁻¹, consideravelmente superior quando correlacionado com a dose por ingestão. Por tanto, os resultados obtidos para as atividades alfa e beta total e radônio, bem como, as doses estimadas, indicam que as águas dos poços da área estudada merecem uma melhor caracterização e monitoramento sistemático, levando em consideração o potencial risco radiológico que representa o consumo destas para a saúde da população da região.

Palavras-chave: Águas. Alfa. Beta. Dose efetiva. Radioatividade. Radônio.

ABSTRACT

The Brazilian Seridó is an interstate region located in the hinterland of Northeast, covering several municipalities in Paraíba and Rio Grande do Norte, areas that present minerals with anomalous concentrations of natural radionuclides, which can impact the levels of radioactivity in groundwater. The objective of work was to evaluate the levels of natural radioactivity and the physical-chemical quality of groundwater used for consumption by the population of the municipalities of Santa Luzia, São José do Sabugi and São Mamede in the Paraíba State. A radiometric evaluation includes measures of gross alpha beta and radioactivity in water samples, using a low-level Liquid Scintillation Spectrometer (LSS). Physical-chemical characteristic was performed by measuring "in situ" the physical-chemical parameters: temperature, pH, condition and alkalinity, in addition to the photometric determination of the concentrations of elements sodium, potassium and calcium. The results obtained from the comparisons with the stable limits of the Ministry of Health Consolidation Ordinance, nº. 5, 2017, finding that for physical-chemical variables only the total solid dissolved and a sodium concentration did not meet the values established in the standard. The levels of gross alpha beta activities were exceeded in five samples, as those which presented values in the ranges of 1.43 to 3.96 Bq.L⁻¹ for alpha and 1.90 to 8.90 Bq.L⁻¹ for beta. In relation to the radio results, they ranged from 5.5 to 1,107 Bq.L⁻¹ and four sample points presented activities above the reference value, exceeding by 2 and 10 times that of the World Health Organization (WHO). For the calculation of the effective dosages due to the ²²²Rn for the parameters of age groups: under 1 year old, children and adults, obtaining maximum values of 4.65; 1.33 and 0.66 mSv.y⁻¹, respectively. Results obtained for gross alpha beta activities total and radon concentration, indicated the need for a systematic monitoring of well water of studied area into account the potential radiological risk that represents the consumption of these for the health of the region's population.

Keywords: Alpha. Beta. Effective dose. Radioactivity. Radon. Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxo e distribuição das águas subterrâneas.....	19
Figura 2 – Tipos de aquíferos quanto à porosidade.....	20
Figura 3 – Distribuição das doses médias das fontes de exposição à radiação ionizante.....	24
Figura 4 – Vias críticas dos radionuclídeos primordiais e seus descendentes no ecossistema.....	29
Figura 5 – Triagem para avaliação dos níveis alfa e beta total em água.....	30
Figura 6 – Esquema geral do processo de conversão de energia em luz.....	37
Figura 7 – Molécula de Benzeno com a representação dos orbitais pi.....	38
Figura 8 – Diagrama de Jablonski.....	38
Figura 9 – Esquema de um Espectrômetro de Cintilação Líquida.....	41
Figura 10 – Mapa da área de estudo.....	45
Figura 11 – Metodologia de amostragem para determinação de ^{222}Rn em águas naturais.....	49
Figura 12 – Diagrama do sistema de medidas, QUANTULUS 1220.....	53
Figura 13 – Diagrama para preparação da amostra e medição da atividade alfa e beta total...	54
Figura 14 – Interferências no valor de PSA.....	63
Figura 15 – Gráficos dos parâmetros físico-químicos das águas de poços.....	68
Figura 16 – Valores de atividade beta total e residual nas amostras.....	74
Figura 17 – Comportamento da concentração de ^{222}Rn com a temperatura da água.....	75
Figura 18 – Correlação dos parâmetros do padrão radiológico.....	77
Figura 19 – Distribuição dos parâmetros químicos e radiológicos nos poços estudados.....	79
Figura 20 – Dendrograma resultante da análise de Cluster Hierárquico.....	80
Figura 21 – Dose efetiva provocada pela ingestão de ^{222}Rn e seus descendentes por grupo de faixa etária.....	82
Figura 22 – Comparativo das doses por inalação e digestão.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química das águas subterrâneas.....	23
Tabela 2 – Taxas de doses efetivas médias anuais para fontes naturais.....	25
Tabela 3 – Radionuclídeos primordiais que não pertencem às séries naturais.....	26
Tabela 4 – Série de decaimento radioativo do ^{238}U	27
Tabela 5 – Série de decaimento radioativo do ^{232}Th	28
Tabela 6 – Propriedades físicas do radônio.....	32
Tabela 7 – Valores de Referência para níveis de ^{222}Rn em água potável.....	33
Tabela 8 – Radioisótopos naturais do radônio.....	34
Tabela 9 – Fatores de ponderação, w_R para diferentes radiações.....	44
Tabela 10 – Fatores de ponderação, w_T para diferentes tecidos.....	44
Tabela 11 – Resumo das informações demográficas dos municípios estudados.....	46
Tabela 12 – Informação relativa às características dos pontos amostrados.....	48
Tabela 13 – Parâmetros para a medição de ^{222}Rn por ECL.....	59
Tabela 14 – Parâmetros para a medição das atividades alfa e beta total por ECL.....	64
Tabela 15 – Comparação dos parâmetros de medição alfa e beta total por ECL.....	65
Tabela 16 – Controle de qualidade para as medidas alfa e beta total.....	66
Tabela 17 – Estatística descritiva dos parâmetros físico químicos nas águas de poços.....	67
Tabela 18 – Valores de parâmetros físico-químicos reportados na literatura.....	71
Tabela 19 – Estatística descritiva dos parâmetros radiológicos nas águas de poços.....	72
Tabela 20 – Comparação das atividades (Bq.L^{-1}) obtidas e algumas reportadas na literatura..	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
AIF	Análise de Injeção de Fluxo
AMD	Atividade Mínima Detectável,
AMC	Analizador multicanal
ANA	Agência Nacional de Águas
APAEU	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
CAD	Conversor Analógico-Digital
CCL	Contador de Cintilação Líquida
CCNUERA	Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica
CDI	Critério de Dose Individual
CIPR	Comissão Internacional de Proteção Radiológica
CIUMR	Comissão Internacional de Unidades e Medições de Radiação
CLUBR	Cintilação Líquida de Ultrabaixo Nível de Radiação de Fundo
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNP	Conselho Nacional de Pesquisa
CNPR	Conselho Nacional de Proteção Radiológica
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
CSN	Conselho de Segurança Nuclear
DEN	Departamento de Energia Nuclear
DIN	Diisopropilnaftaleno
ECL	Espectrômetro de Cintilação Líquida
GPS	Global Positioning System
IAEA	International Atomic Energy Agency ()
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICRP	International Commission on Radiological Protection
ICRU	International Commission on Radiation Units and Measurements
ISO	International Organization For Standardization
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LARCA	Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental
MRON	Material Radioativo de Ocorrência Natural
NORM	Naturally Occurring Radioactive Material

NRC	National Research Council
NRPB	National Radiological Protection Board
OIP	Organização Internacional para Padronização
OMS	Organização Mundial de Saúde
PA	Puro para Análise
PDP	Parâmetro Discriminador de Pulsos
PNI	Programa Nacional de Intercomparação
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POPOP	1,4 bis [2-(5-difeniloxazol)]-benzeno
PPO	2,5 difeniloxazol
PSA	Pulse Shape Analyzer
RAE	Grupo de Radioecologia
SEAMB	Serviço de Monitoramento Ambiental
SPG	Sistema de Posicionamento Global
TFM	Tubo Fotomultiplicador
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UNEP	United Nations Environment Program
UNSCEAR	United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
US-EPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS GERAL.....	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1	ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	18
3.1.1	Composição das águas subterrâneas.....	21
3.2	RADIOATIVIDADE NATURAL.....	23
3.2.1	Radioatividade nas águas de consumo humano.....	30
3.2.2	Radônio.....	31
3.2.2.1	Isótopos do radônio e suas implicações para a saúde humana.....	33
3.3	TÉCNICAS DE MEDIÇÃO.....	35
3.3.1	Princípios gerais da Espectrometria de Cintilação Líquida.....	36
3.3.1.1	Produção e detecção de luz em cintilação líquida.....	36
3.3.1.3	Energias das partículas alfas e betas na produção de luz.....	39
3.3.2	Componentes de um sistema de cintilação líquida.....	40
3.3.2.1	Coquetel de cintilação e frascos.....	40
3.3.2.2	Sistema de detecção.....	41
3.3.3	Fenômenos que interferem na contagem por cintilação líquida.....	42
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	45
4.1	ÁREA DE ESTUDO.....	45
4.2	AMOSTRAGEM.....	47
4.2.1	Preparação e coleta das amostras.....	48
4.2.1.1	Radônio.....	48
4.2.1.2	Atividade alfa e beta total, cátions e nitrato.....	49
4.3	METODOLOGIAS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	50
4.3.1	Temperatura e pH.....	50
4.3.2	Condutividade elétrica.....	50
4.3.3	Alcalinidade.....	50
4.3.4	Medição de sódio, potássio e cálcio.....	50
4.3.5	Determinação de nitrato.....	51
4.4	METODOLOGIAS DAS ANÁLISES RADIOMÉTRICAS.....	52
4.4.1	Sistema de medidas.....	52

4.4.2	Medidas das atividades alfa e beta total.....	53
4.4.2.2	Cálculo das atividades alfa e beta total.....	57
4.4.2.3	Atividade Mínima Detectável.....	57
4.4.2.4	Análise da qualidade dos resultados.....	58
4.4.3	Medição de ^{222}Rn.....	58
4.5	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	60
4.6	CÁLCULO DA DOSE EFETIVA.....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1	PROCEDIMENTO PARA MEDIÇÃO ALFA E BETA TOTAL.....	63
5.1.1	Parâmetros da calibração.....	63
5.1.2	Garantia da qualidade do procedimento analítico.....	65
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	66
5.3	CARACTERIZAÇÃO RADIOLÓGICA.....	71
5.3.1	Atividades alfa e beta total.....	72
5.3.2	Radônio.....	74
5.4	ANÁLISE DE CORRELAÇÃO.....	76
5.4.1	Estudo geológico.....	78
5.5	CÁLCULO DE DOSES EFETIVAS PARA ^{222}Rn	81
6	CONCLUSÕES.....	84
7	RECOMENDAÇÕES.....	85
	REFERÊNCIAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

A água é parte integrante da biosfera sendo essencial ao meio ambiente, como também, aos seres vivos. No mundo contemporâneo, as ações antrópicas como a urbanização, atividades agrícolas, industriais e mineração, assim como, o crescimento constante da população mundial, vem contribuindo cada vez mais com a contaminação e poluição dessas fontes hídricas, as quais vêm diminuindo sua disponibilidade no meio ambiente de forma preocupante (UNEP, 2010). Nesse contexto, o aumento significativo do uso das águas subterrâneas é uma prática que está em constante crescimento, e que vem sendo utilizada como fonte alternativa para atender às necessidades básicas das populações a nível mundial (ANA, 2017). A disponibilidade da água é um aspecto relacionado não apenas à sua distribuição regional, como também a qualidade. No caso dos recursos hídricos, a qualidade depende das suas características biológicas, físico-químicas e radiológicas, sendo definida por sua composição e pelos efeitos que seus constituintes podem causar na saúde da população. Atualmente, os processos que influenciam na qualidade da água subterrânea podem ser intrínsecos ou extrínsecos ao aquífero. Assim, as águas subterrâneas tendem a aumentar as concentrações de substâncias dissolvidas à medida que se infiltram e aumentam seu caminho no meio circundante. Fatores como o clima, o tempo de contato da água com o ambiente físico, as características da litologia atravessada, além da poluição causada pelo homem, interferem na sua composição (FEITOSA, 2008).

Na avaliação da qualidade da água, especialmente no caso das águas subterrâneas, além das suas características físico-químicas também é importante considerar suas propriedades radiológicas. Neste contexto, a Organização Mundial de Saúde (OMS), cita os radionuclídeos de origem natural como o ^{40}K e elementos das séries de decaimento do ^{232}Th e do ^{238}U , em particular os isótopos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn e ^{210}Pb , como possíveis radioelementos que podem ser encontrados nessas águas (OMS, 2011). A incorporação destes radionuclídeos pelo organismo humano pode causar efeitos prejudiciais para a saúde, devido à radiação que estes radioisótopos emitem. O consumo de água com material radioativo por longos períodos de tempo produz exposição prolongada, a baixas e moderadas doses de radiação, podendo favorecer o aumento da incidência de câncer (BRENNER, 2003), o que justifica a necessidade de um controle radiológico da água disponível para a população e a avaliação do risco potencial para a saúde das pessoas.

De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA, 2017), desde 2012, o Brasil vem passando por prolongados períodos de estiagens, o que vem causando uma profunda redução

em seus recursos hídricos superficiais. Nesse cenário, a perfuração de poços para satisfazer as demandas individuais da população teve um crescimento considerável. Segundo Villar (2016), existem no país 225.868 poços registrados, mas, o número real é estimado em cerca de 476.960. Em seu trabalho, Gomes (2018) ressalta as regiões semiáridas do Sertão Nordestino do estado da Paraíba como exemplos de utilização desta prática, tendo em vista que o estado apresenta uma insuficiente recarga dos seus principais corpos de água em decorrência das estações cíclicas de baixa pluviosidade e a irregularidade das chuvas nestas regiões. Assim, em muitas comunidades rurais, a perfuração de poços constitui a única fonte de abastecimento disponível, da qual não existe informação suficiente da qualidade da água potável produzida, sendo em muitos casos, utilizada sem nenhum tipo de tratamento. Segundo ANA (2007), no Sertão Paraibano as águas subterrâneas são encontradas armazenadas em terrenos cristalinos, caracterizados por áreas com influência de minerais radioativos e afloramentos graníticos. Estudos realizados pelo Grupo de Radioecologia (RAE), do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE, mostram ocorrências diferenciadas de Material Radioativo de Ocorrência Natural (NORM, pelas suas siglas em inglês) nos municípios São José de Sabugi, Santa Luzia e São Mamede (RODRIGUES, 2019; SANTOS, 2019), sendo relatadas também, taxas de doses que evidenciam níveis de radiação natural para crosta terrestre superiores à média global estimada (AMARAL, 2018; BEZERRA, 2017). Os resultados desses trabalhos revelaram a necessidade de investigar as fontes de águas subterrâneas que são utilizadas nestas áreas (SANTOS JÚNIOR, 2017). No entanto, a implementação de técnicas de análise de parâmetros radiológicos nas fontes de água resulta de grande interesse, considerando a necessidade da disponibilização de metodologias adequadas que apóiem dados confiáveis para avaliar o risco associado ao consumo de água contendo radionuclídeos.

Os aspectos acima alicerçam a justificativa para a realização desta pesquisa, tendo em vista a fundamentação de evidências científicas que indicam altos teores de radioatividade natural em fontes de águas subterrâneas, principalmente nas áreas influenciadas por Material Radioativo de Ocorrência Natural (NORM), decorrente da incorporação dos radionuclídeos naturais ou seus descendentes que constituem os minerais associados às rochas do aquífero (CARVALHO, 2008). Com base no exposto, considera-se como hipótese desta dissertação, a existência de riscos à saúde da população dos municípios São José Sabugi, São Mamede e Santa Luzia, devido ao consumo de água de fontes subterrâneas, com níveis potencialmente elevados de radioatividade natural.

2 OBJETIVOS GERAL

Avaliar a qualidade físico-química e radiológica das águas subterrâneas utilizadas para consumo humano em áreas com níveis potencialmente elevados de Material Radioativo de Ocorrência Natural em municípios do Seridó paraibano.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Realizar a caracterização química e radiológica de fontes de águas subterrâneas utilizadas para consumo humano.
- b) Calcular as doses por ingestão e inalação a partir dos resultados das atividades de ^{222}Rn .
- c) Avaliar a qualidade química e radiológica das fontes analisadas, segundo padrão do potabilidade.
- d) Estudar as possíveis correlações entre os parâmetros radiológicos e as variáveis físico-químicas, assim como, a influência dos processos geoquímicos

3 REVISÃO DE LITERATURA

A água é um dos recursos mais preciosos do planeta, sendo essencial para manutenção da vida. A avaliação da qualidade da água potável, é uma tarefa importante para garantir o seu consumo seguro pela população. O nível da radioatividade natural em águas, pode variar consideravelmente, sendo geralmente, elevados em fontes subterrâneas, principalmente se a área for influenciada por níveis altos de Material Radioativo de Ocorrência Natural.

3.1 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

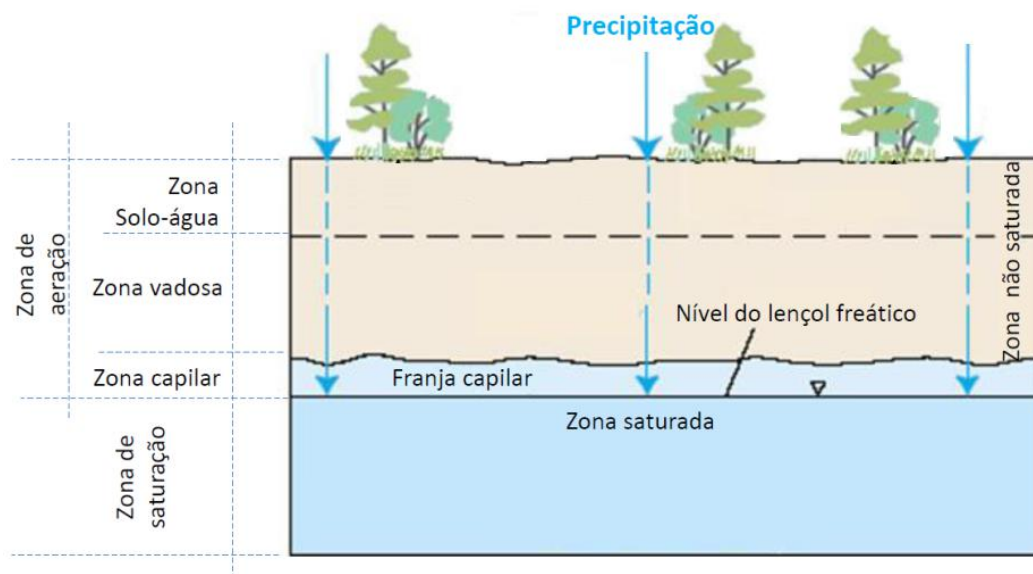
Em geral, o termo água subterrânea se refere a toda quantidade de água encontrada abaixo da superfície terrestre, no solo e nas rochas. Segundo a Agência Nacional de Águas, as águas subterrâneas são formadas pelo excedente das águas das chuvas que percorrem camadas abaixo da superfície do solo, preenchendo os espaços vazios das rochas (ANA, 2002).

Assim, as águas são armazenadas nos poros ou vazios intergranulares, nas fraturas, falhas e fissuras das rochas, funcionando como uma espécie de caixa d'água que mantém o fluxo dos rios, lagos e brejos. Por tanto, as águas subterrâneas contribuem com a fase do ciclo hidrológico, uma vez que, constituem uma parcela da água precipitada que se infiltra e percola no interior do subsolo. Então, pela ação da força de adesão ou de capilaridade, a água pode ficar retida nas regiões mais próximas da superfície do solo, constituindo a zona não saturada; mas também, devido à ação da gravidade, atingir as zonas mais profundas do subsolo, constituindo a zona saturada. Na Figura 1 são destacadas as diferentes áreas em que as águas subterrâneas são distribuídas.

A zona não saturada, também chamada de zona de aeração, é a parte do solo que está parcialmente preenchida por água, enquanto que, a zona saturada é a região onde os poros ou fraturas das rochas estão totalmente preenchidos. A superfície que separa as duas zonas anteriores é chamada de nível do lençol freático, sendo o nível que corresponde ao topo da zona saturada.

Dependendo das características climatológicas da região ou do volume de precipitação e escoamento da água, esse nível pode permanecer a grandes profundidades, ou se aproximar de forma natural à superfície horizontal do terreno através de nascentes e afloramentos fluviais. As águas podem ascender também à superfície, pela via artificial mediante o uso de poços, galerias ou outros tipos de bacias (COLLAZO, 2012).

Figura 1 – Fluxo e distribuição das águas subterrâneas

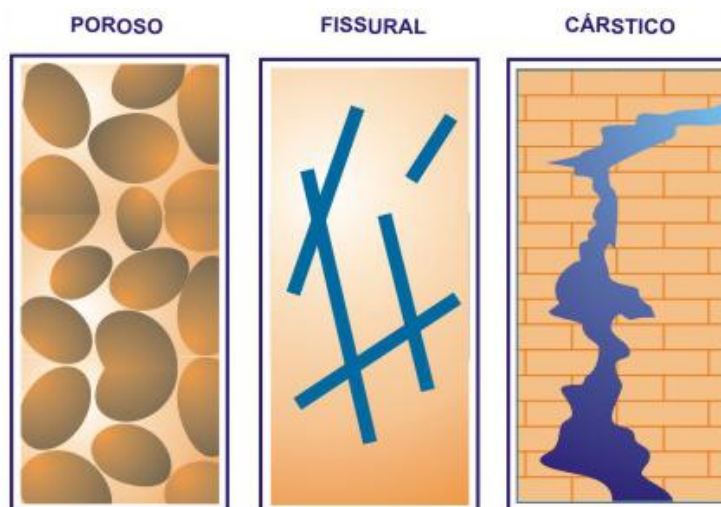


Fonte: TIEMY (2018).

De acordo com Lopez-Gueta (2009), os aquíferos são sistemas constituídos por uma ou mais camada de rochas ou outro estrato geológico do subsolo, que tem capacidade de armazenar e transmitir quantidades significativas de água subterrânea. Na realidade, qualquer rocha do tipo ígnea, sedimentar ou metamórfica, pode constituir um aquífero, desde que seja suficientemente porosa e permeável. A capacidade para armazenamento de água por esses tipos de rochas está diretamente relacionada com a porosidade e o fraturamento da mesma; já, a capacidade de transmitir água está condicionada a sua permeabilidade, que é a propriedade de um meio indicar maior ou menor facilidade da água para atravessá-lo. Sendo assim, uma das principais características das águas subterrâneas é o seu movimento relativamente constante.

Nos aquíferos, as águas se deslocam das zonas de recarga para as zonas de descarga, com velocidades médias que variam de 10^{-10} a 10^{-3} m.s^{-1} , indicando assim, longos tempos de residência (LÓPEZ-GETA, 2009). A litologia do aquífero irá determinar a velocidade e a qualidade da água no meio, e consequentemente, a qualidade do reservatório. Essa litologia é decorrente da sua origem geológica, que pode ser fluvial, lacustre, eólica, glacial e aluvial (rochas sedimentares), vulcânica (rochas fraturadas) e metamórfica (rochas calcárias), determinando assim os diferentes tipos de aquíferos. Quanto à porosidade, existem três tipos conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Tipos de aquíferos quanto à porosidade.



Fonte: BORGHETTI (2004)

a) Aquífero poroso ou sedimentar: é aquele formado por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos, onde a circulação da água se faz nos poros formados entre os grãos de areia, silte e argila de granulação variada. Constituem os mais importantes, pelo grande volume de água que armazenam, e por sua ocorrência em grandes áreas (BORGHETTI, 2004; LÓPEZ-GETA, 2009). A melhor expressão destes aquíferos são as rochas sedimentares psamíticas, ou seja, os arenitos e conglomerados. O arenito é o resultado da compactação e litificação de um material granular da dimensão das areias, sendo composto normalmente por quartzo, mas pode ter quantidades apreciáveis de feldspatos, micas e/ou outras impurezas. Eles também são considerados excelentes aquíferos, por apresentar continuidade lateral e vertical, originando grandes reservatórios de água subterrânea. Estas rochas chegam a exibir até 40% de porosidade e armazenam grande quantidade de água de boa qualidade, que percola livremente na rocha, produzindo poços tubulares profundos, com grande capacidade de vazão.

b) Aquífero fraturado ou fissural: formado por rochas ígneas, metamórficas ou cristalinas, duras e maciças, onde a circulação da água se faz nas fraturas, fendas e falhas abertas devido ao movimento tectônico. Ex.: basalto, granitos, gabros, filões de quartzo, etc. A capacidade dessas rochas de acumularem água está relacionada à quantidade de fraturas, suas aberturas e intercomunicação, permitindo a infiltração e fluxo da água. Poços perfurados nessas rochas fornecem poucos metros cúbicos de água por hora, sendo que a possibilidade de se ter um poço produtivo dependerá, tão somente, desse poço interceptar fraturas capazes de conduzir a água. Nesses aquíferos, a água só pode fluir onde houver fraturas, que, quase sempre, tendem a ter orientações preferenciais (BORGHETTI, 2004; LÓPEZ-GETA, 2009).

c) Aquífero cárstico: formado em rochas calcárias ou carbonáticas, onde a circulação da água se faz nas fraturas e outras descontinuidades (diaclasses) que resultaram da dissolução do carbonato pela água. Essas aberturas podem atingir grandes dimensões, criando, nesse caso, verdadeiros rios subterrâneos. São aquíferos heterogêneos, descontínuos, com águas duras e fluxo em canais. As rochas com essas características são os calcários, dolomitos e mármore (BORGHETTI, 2004; LÓPEZ-GETA, 2009).

3.1.1 Composição das águas subterrâneas

A composição química das águas subterrâneas é o resultado combinado da composição da água que adentra o solo e da evolução química influenciada diretamente pelas litologias atravessadas, sendo que o teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que prossegue o seu movimento. Durante o percurso da água entre os poros do subsolo e das rochas, ocorre interações através de uma série de processos físico-químicos como troca iônica, decaimento radioativo, remoção de sólidos em suspensão, neutralização de pH em meio poroso e ainda bacteriológicos, como a eliminação de microrganismos devido à ausência de nutrientes e oxigênio que os viabilizem, quando agindo na água, modificando as suas características (SILVA, 2014). Adicionalmente, outros fatores como o clima, a distância do oceano, a profundidade de circulação e a contaminação antrópica podem degradar suas propriedades originais (BERTOLO, 2007).

O conceito de qualidade da água sempre tem relação com o uso que se faz da mesma. Por exemplo, águas utilizadas para uso industrial ou geração hidroelétrica pode não ter qualidade adequada para o abastecimento humano, a recreação ou a preservação da vida aquática. Para o consumo humano, os principais indicadores da qualidade da água são separados sob os aspectos físicos, químicos e biológicos. Entre os principais parâmetros físico-químicos medidos nas águas estão a temperatura, a condutividade, o pH, a alcalinidade e alguns metais que, ainda em pequenas concentrações, podem provocar efeitos adversos à saúde da população, quando incorporados pelo consumo dessas águas. Uma descrição geral do comportamento desses parâmetros nas águas subterrâneas é definida a seguir (FEITOSA, 2009; ESPINOSA, 2011).

a) Temperatura (T): é um parâmetro importante a ser medido por sua influência em algumas das variáveis que caracterizam as águas do subsolo, por exemplo: pH, condutividade, solubilidade de gases e íons ou a velocidade de certas reações químicas. As águas subterrâneas possuem uma amplitude térmica pequena, isto é, sua temperatura não é

influenciada pelas mudanças da temperatura atmosférica. Exceções podem ser os aquíferos freáticos pouco profundos. Em profundidades maiores a temperatura da água é influenciada pelo grau geotérmico local (em média 1°C a cada 30 m). Em regiões vulcânicas ou de falhamentos profundos, águas aquecidas podem aflorar na superfície dando origem às fontes termais (THOMAZ, 1997).

b) Condutividade elétrica (CE): é a medida da capacidade da água de conduzir a corrente elétrica, sendo diretamente proporcional à quantidade de sais dissolvidos sob a forma de íons, sendo possível estimar o teor de sais pela medida de condutividade da água. A medida é feita através de condutivímetro e a unidade usada é o $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ou mS.cm^{-1} . Na natureza, as águas subterrâneas apresentam valores de condutividade na faixa entre 100 a 3.000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (RUSYDI, 2018).

c) pH: é uma grandeza que mede a concentração dos íons de hidrogênio na água, indicando o seu comportamento como um ácido ou uma base. Apresenta influência na ocorrência de reações químicas que provocam o enriquecimento mineral das águas subterrâneas. Os valores médios do pH nestas águas variam geralmente entre 5,5 a 8,5 (FEITOSA, 2008).

d) Alcalinidade: indica a capacidade que a água apresenta para neutralizar ácidos em função das reações dos compostos (inorgânico e/ou orgânico) com prótons. Representa a soma de todas as bases presentes e é uma consequência direta da presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos na água. A magnitude é expressa em unidades de mg.L^{-1} de CaCO_3 (FEITOSA, 2008).

e) Sólidos Totais Dissolvidos (STD): define a concentração total dos minerais dissolvidos na água, resultando da soma das concentrações de todos os íons em solução, sendo expresso em mg.L^{-1} . A concentração de sólidos dissolvidos pode afetar o sabor da água. A água que contém mais de 1.000 mg.L^{-1} não é adequada para muitos usos industriais. A concentração de sólidos dissolvidos geralmente é chamada de salinidade da água e é classificada da seguinte forma: fresca entre 0 - 1.000 mg.L^{-1} ; ligeiramente salino, 1.000 - 3.000 mg.L^{-1} ; solução salina moderada, 3.000 - 10.000 mg.L^{-1} ; muito salino, 10.000 - 35.000 mg.L^{-1} e salgado, mais de 35.000 mg.L^{-1} (DRISCOLL, 2002).

f) Constituintes principais e secundários: A grande maioria das substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas se encontra em estado iônico. Na Tabela 1, são apresentados os constituintes majoritários e minoritários nas águas subterrâneas (ESPINOZA, 2011).

Tabela 1 – Composição química das águas subterrâneas

Classificação pela faixa de concentração Constituintes (mg. L⁻¹)	Elementos
Principais 1,0 - 1000	Na, Ca, Mg, Si, HCO ₃ ⁻ Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻
Secundários 0,01 - 10,0	Fe, Sr, K, B, CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻
Menores 0,0001 - 0,1	Sb, Al, Ar, Ba, Br, Cd, Cr, Co, Cu, Ge, I, Li, Mn, Mo, Ni, Rb, Se, Ti, U, V, Zn
Traço < 0,001	Be, Bi, Ce, Cs, Ga, Au, In, La, Nb, Pt, Ra, Ru, Sc, Ag, Tl, Th, W, Ib, Y, Zr

Fonte: ESPINOZA (2011).

Os mesmos processos geoquímicos que ocorrem quando a água se infiltra no solo, promovendo a transferência de material por meio da interação água-solo e/ou água-rocha, sedimentação e reações hidrotermais (ALBARÈDE, 2011), mas também conduzem a dissolução dos componentes de natureza radioativa que formam parte do subsolo. Assim, as águas subterrâneas podem apresentar conteúdos apreciáveis de elementos radioativos naturais, como ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K, por serem os mais importantes e fazerem parte da constituição do planeta desde a sua formação e alguns descendentes das series radioativas: ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²²Rn, ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb. Nestes casos, uma caracterização radiológica é necessária para avaliar o risco que o consumo destas águas pode provocar na saúde da população.

3.2 RADIOATIVIDADE NATURAL

Desde o surgimento da vida no planeta Terra, os seres humanos vivem num ambiente exposto à radiação ionizante decorrente das diversas fontes naturais e antrópicas existentes. No entanto, foi apenas no ano de 1896 que o físico francês Henry Becquerel descobriu o fenômeno da radioatividade.

Segundo o Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica, “a radioatividade é um processo natural que ocorre quando um átomo com um núcleo instável se transforma espontaneamente, liberando energia na forma de radiação ionizante pela emissão de partículas (elétrons, nêutrons e partículas alfa) ou de radiação eletromagnética como os raios gama” (UNSCEAR, 2008).

A radioatividade ambiental pode ser definida como a combinação de duas fontes principais de exposição: a radioatividade natural, originária pelos radionuclídeos existentes na

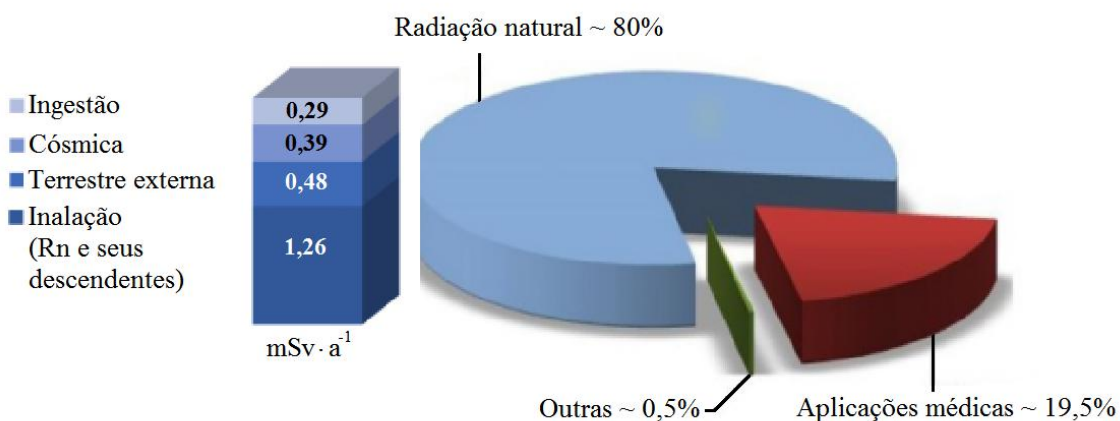
Terra desde a sua formação, conhecidos como primordiais ou terrestres, juntamente com a originada pela radiação cósmica do espaço exterior. O segundo contribuinte é a radiação artificial ou antropogênica, resultante das atividades humanas tais como: testes nucleares, ciclo do combustível nuclear, as aplicações médicas e industriais, bem como, os acidentes nucleares (UNSCEAR, 2000).

Por sua vez, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), através da *Safety Collection 115*, define como exposição o ato ou situação de ser submetido à radiação ionizante. Essa exposição pode ser externa, se a irradiação for causada por fontes localizadas fora do corpo humano, ou interna, quando o radionuclídeo é incorporado ao organismo, seja pela ingestão do material radioativo presente na água e nos alimentos, ou pela inalação dos radioelementos presente no ar de um determinado ambiente (OIEA, 1997).

Quanto aos radionuclídeos naturais, é importante destacar que, para a exposição externa somente os radionuclídeos naturais ^{40}K e o ^{87}Rb são relevantes, sendo o ^{40}K o mais importante do ponto de vista biológico. Enquanto que a exposição interna deve-se principalmente à inalação do isótopo de ^{222}Rn e seus descendentes proveniente da série do ^{238}U (FERREIRA, 2013).

A Figura 3 pode-se observar a distribuição da dose média recebida pela população de acordo com as diferentes fontes de exposição, onde a radiação natural representa cerca de 80% da dose total enquanto que, as fontes artificiais contribuem com apenas 20% da dose restante.

Figura 3 – Distribuição das doses médias das fontes de exposição à radiação ionizante.



Fonte: Adaptado da UNSCEAR (2000).

Conforme a UNSCEAR (2000), a dose média global devido à radiação ionizante de fontes naturais é de 2,42 mSv.a⁻¹. Na Tabela 2 é possível observar os valores médios das

doses originadas pelas diferentes fontes de radiação ionizante, bem como, sua faixa de variação. É importante citar que, nem todas as regiões do planeta têm o mesmo nível de radioatividade. A dose de exposição pode variar de acordo com a localização geográfica, produção e consumo de alimentos, tipo de material utilizado na construção civil e atividades desenvolvidas (UNSCEAR, 2008). Estudos mostraram elevados níveis de radiação natural em solos com altos teores de urânio e/ou tório, bem como, áreas que apresentam águas radioativas ou emanações consideráveis de radônio. Como exemplos pode-se citar os países como a Índia (NAIR, 2009), o Brasil (MALANCA, 1997; SACHETT, 2002) e Irã (MORTAZAVI, 2005). Nesses lugares, a população é exposta a doses superiores à média global atribuída pela UNSCEAR.

Tabela 2 – Taxas de doses efetivas médias anuais para fontes naturais.

Origem	Taxa Dose (mSv·a ⁻¹)	Faixa	Observações
Radiação Cósmica Total	0,39	0,3 – 1,0	A dose aumenta com a altitude
Terrestre Externa			
Ambientes ao ar livre	0,07		Varia em função da composição do solo e os materiais de construção
Ambientes internos	0,41		
Total	0,48	0,3 – 0,6	
Inalação			
Outros radionuclídeos das séries do ²³⁸ U e ²³² Th	0,006		Depende da acumulação de radônio no interior
Radônio (²²² Rn)	1,15		
Torônio (²²⁰ Rn)	0,10		
Total	1,26	0,2 – 10	
Ingestão			
⁴⁰ K	0,17		Depende da quantidade de radionuclídeos em alimentos e água
Séries do ²³⁸ U e ²³² Th	0,12		
Total	0,29	0,2 – 0,8	
TOTAL	2,42	1 – 10	

Fonte: Adaptado do UNSCEAR (2000).

Além da variabilidade geográfica, certas atividades como, por exemplo, a fabricação de cerâmica, a produção de fertilizantes, ou a extração de gás e petróleo, podem aumentar a exposição devida aos radionuclídeos de origem natural, não só para os trabalhadores, mas também para a população local.

As chamadas fontes terrestres de radiação ionizantes são todos os radionuclídeos naturais que fazem parte dos diferentes compartimentos ambientais da crosta terrestre. Os radionuclídeos primordiais têm meias-vidas da ordem da idade da Terra, ou seja, $4,5 \times 10^9$ anos. Entre eles, são destacados ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , que dão origem às três séries naturais de decaimento radioativo. Outros radioisótopos primordiais não pertencentes às séries, mas de relevância do ponto de vista da proteção radiológica, são ^{40}K e ^{87}Rb . Na Tabela 3 estão listados alguns destes radionuclídeos primordiais com suas principais características. Observa-se que, em todos os casos, os radionuclídeos apresentam meias-vidas muito grandes e comparáveis à idade do planeta Terra. Entre aqueles que foram destacados na Tabela 3, apenas o ^{40}K e o ^{87}Rb têm relevância considerando a sua concentração na crosta terrestre (L'ANNUNZIATA, 2008).

Tabela 3 – Radionuclídeos primordiais que não pertencem às séries naturais.

Radionuclídeo	$T_{1/2}$ (anos)	Desintegração	Concentração na crosta terrestre (Bq.kg^{-1})
^{40}K	$1,28 \times 10^9$	β, γ	630
^{87}Rb	$4,75 \times 10^{10}$	β	70
^{50}V	$1,4 \times 10^{17}$	γ	2×10^{-5}
^{113}Cd	9×10^{15}	β	$< 2 \times 10^{-6}$
^{115}In	6×10^{14}	β	2×10^{-5}
^{138}La	$1,05 \times 10^{11}$	β, γ	2×10^{-2}
^{142}Ce	$> 5 \times 10^{16}$	β	$> 1 \times 10^{-5}$
^{144}Nd	$2,29 \times 10^{15}$	α	3×10^{-4}
^{147}Sm	$1,06 \times 10^{11}$	α	0,7
^{152}Gd	$1,08 \times 10^{14}$	α	7×10^{-6}
^{176}Lu	$3,73 \times 10^{10}$	β, γ	0,04
^{187}Re	$4,3 \times 10^{10}$	β	1×10^{-3}

Fonte: Adaptado da base de dados online NuDat 2.7, National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory (2008).

A maior parte dos radionuclídeos encontrados na natureza é distribuída em três famílias ou séries naturais: do ^{238}U , do ^{232}Th e do ^{235}U (actínídeo) que, em consequência de sucessivas transformações radioativas, originam aproximadamente 40 radionuclídeos. Nelas pode-se considerar que os descendentes se encontram em equilíbrio radioativo secular com seus respectivos precursores, sempre que o decaimento ocorra em um sistema fechado por períodos superiores a sete meias vidas do filho. Nestas condições, as atividades de todos os produtos de decaimento passam a ser iguais àquela do isótopo que deu origem à série (KETCHAM, 1996).

Pelo fato do ^{235}U e seus descendentes não apresentam relevância radiológica, não foi detalhada sua série de decaimento radioativo. Nas Tabelas 4 e 5 são apresentadas as séries radioativas do ^{238}U e do ^{232}Th , com meias vidas físicas e principais emissões radioativas.

Tabela 4 – Série de decaimento radioativo do ^{238}U .

Radionuclídeo	Meia-vida	Desintegração
^{238}U	4,47 x 10⁹ a	α
^{234}Th	24,1 d	β
^{234}Pa	1,16 min	β
^{234}U	2,455 x 10 ⁵ a	α
^{230}Th	7,54 x 10 ⁴ a	α
^{226}Ra	1600 a	α
^{222}Rn	3,8235 d	α
^{218}Po	3,098 min	α ; β
^{214}Pb (99,98%) – ^{218}At (0,02%)	26,8 min ; 1,5 s	β – α
^{214}Bi	19,9 min	β ; α
^{214}Po (99,98%) – ^{210}Tl (0,02%)	164,3 μs – 1,3 min	α – β
^{210}Pb	22,2 a	β
^{210}Bi	5,01 d	β
^{210}Po (~100%)	138,376 d	α
^{206}Pb		Estável

Fonte: Adaptado da base de dados online NuDat 2.7, National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory (2008).

Tabela 5 – Série de decaimento radioativo do ^{232}Th .

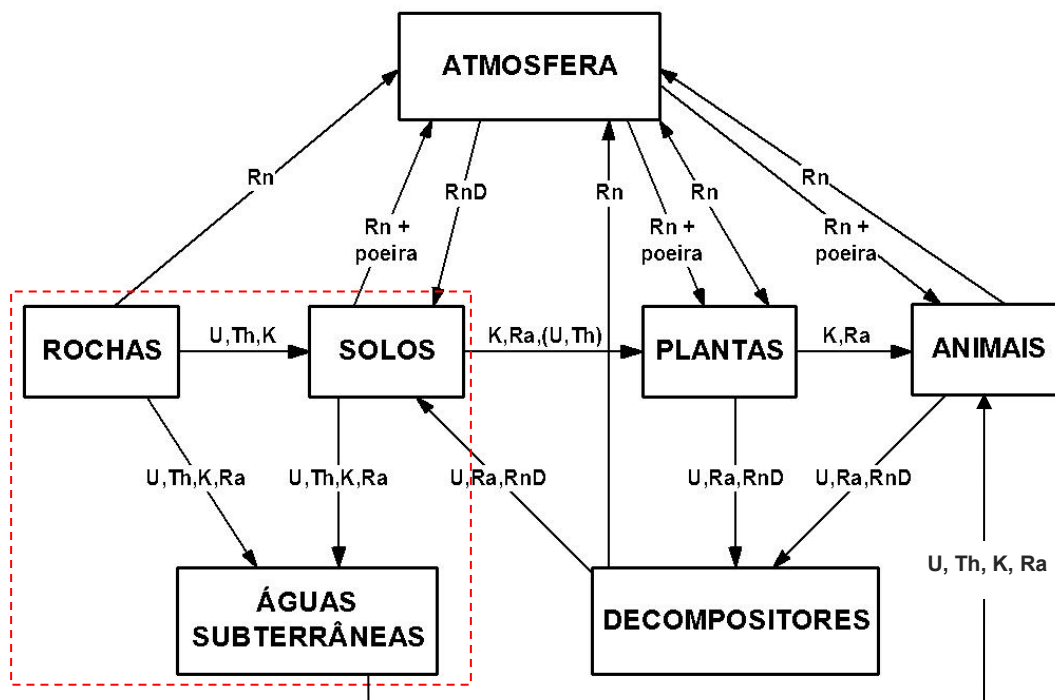
Radionuclídeo	Meia-vida	Desintegração
^{232}Th	$1,4 \times 10^{10} \text{ a}$	α
^{228}Ra	5,75 a	β
^{228}Ac	6,15 h	β
^{228}Th	1,9125 a	α
^{224}Ra	3,6319 d	α
^{220}Rn	55,6 s	α
^{216}Po	0,145 s	α
^{212}Pb	10,64 h	β
^{212}Bi	60,55 min	$\alpha; \beta$
^{212}Po (64%) – ^{208}Tl (36%)	0,299 μs - 3,0353 min	$\alpha - \beta$
^{208}Pb	Estável	

Fonte: Adaptado da base de dados online NuDat 2.7, National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory (2008).

A série do ^{238}U é a série radioativa mais longa e com maior importância quanto à proteção radiológica. No meio ambiente, os radionuclídeos que compõem esta série estão sujeitos a diferentes processos físicos e químicos que causam, em muitos casos, um desequilíbrio radioativo. Nesta série se destacam do ponto de vista radioecológico os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{230}Th , e ^{222}Rn junto com seus descendentes ^{210}Pb e ^{210}Po (EISENBUD, 1997).

As diferentes vias pelas quais os radioelementos das principais séries naturais são distribuídos no ecossistema estão apresentadas na Figura 4. Segundo Bonotto (2003), os radioisótopos naturais de urânio e tório podem ser liberados para atmosfera, solo e água através do intemperismo das rochas, e consequentemente, os seus descendentes também sofrem o mesmo processo. Por exemplo, no sistema água-solo, de interesse neste estudo (destacado com linhas tracejadas em vermelho, na Figura 4), o comportamento dos radionuclídeos é condicionado a processos físicos, químicos e biológicos que dependem das condições geoquímicas e hidroquímicas do meio, bem como, do recuo das partículas alfa produzidas durante os decaimentos radioativos das séries (BURNETT, 2006), sendo por tanto, o movimento dos radionuclídeos governado pela sua solubilidade e pelo seu grau de adsorção e/ou, os processos de troca iônica entre os constituintes do solo e da água (WHICKER, 1982).

Figura 4 – Vias críticas dos radionuclídeos primordiais e seus descendentes no ecossistema.



Fonte: Adaptado de WHICKER, (1982).

*RnD: Radônio e os seus descendentes.

Desta maneira, urânio, tório e seus descendentes, podem ser assimilados pelo homem, seja pelo consumo direto da água ou pela cadeia alimentar (WILBER, 1971), quando as águas subterrâneas são captadas do subsolo e usadas para consumo direto ou para produção de alimentos.

Estudos realizados em águas subterrâneas que circulam em rochas com maiores teores de urânio e tório, como as graníticas, tendem a ter maior concentração de isótopos radioativos emissores alfa e beta (CHAU, 20012). Por tanto, o monitoramento dos radioisótopos primordiais e seus descendentes nas águas de consumo, é de fundamental importância para garantir um padrão de qualidade aceitável, de maneira que elas não representem um dano para a saúde da população.

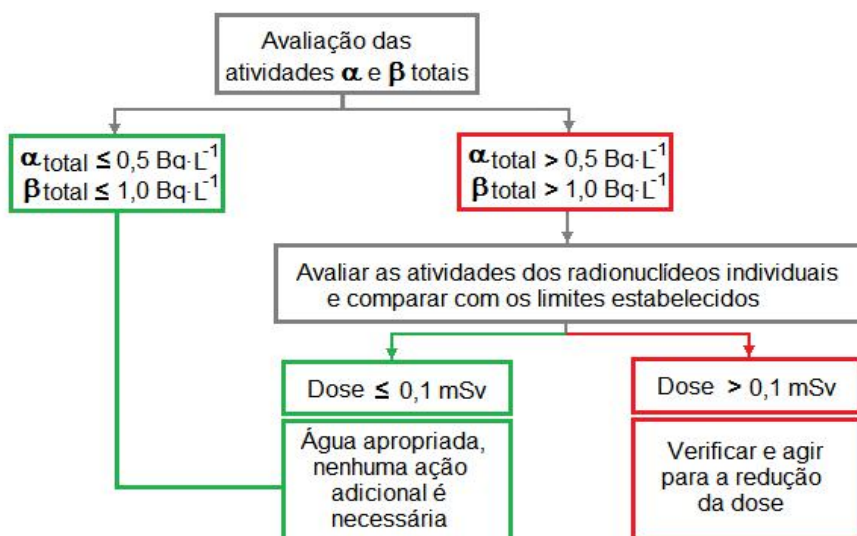
3.2.1 Radioatividade nas águas de consumo humano

Em geral, as concentrações de radionuclídeos de ocorrência natural nas águas subterrâneas são muito variadas, tendo como principais emissores alfa os radioisótopos ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn e ^{210}Po e como emissores beta o ^{40}K , o ^{228}Ra e o ^{210}Pb (JOBBÁGY, 2010). A exposição interna provocada pelo consumo dessas águas por períodos prolongados de tempo pode induzir diferentes tipos de câncer no organismo humano (UNSCEAR, 2010).

Por tais razões, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece valores de referência para a radioatividade nas águas de consumo da população, com o objetivo de fornecer critérios que permitam avaliar a segurança da ingestão da água, levando em consideração o teor de radionuclídeos naturais presentes na mesma. Os valores indicativos de radioatividade em água potável recomendados pela OMS foram baseados nos riscos da exposição e suas respectivas consequências para a saúde das pessoas (OMS, 2011).

A avaliação mais utilizada é o uso de técnicas de vigilância radiológica, nas quais a presença de radiação alfa e beta pode ser determinada, sem considerar a identificação de um determinado radionuclídeo (CSN, 2014). Nas diretrizes para a qualidade da água potável da OMS é fornecido o limite de atividade alfa total na água de $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ e da atividade beta total de $1,0 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$, tendo como base o critério de dose individual (CDI) de $0,1 \text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, o qual mensura condição de risco mínimo pelo consumo prolongado de águas com níveis apreciáveis de radioatividade (OMS, 2011). Na Figura 5 é apresentado o diagrama simplificado para a metodologia.

Figura 5 – Triagem para avaliação dos níveis alfa e beta total em água



Fonte: A Autora (2019).

Partindo dessa recomendação, no Brasil a Portaria de Consolidação N° 5, 2017 do Ministério de Saúde estabelece os mesmos valores de triagem que aqueles indicados pela OMS. Assim, primeiramente são determinadas as concentrações de alfa total e beta total na água. Se os valores estabelecidos forem ultrapassados, deverá ser realizada uma análise específica para os radionuclídeos. No caso da atividade beta será subtraída a contribuição do ^{40}K e o resultado, comparado novamente. Na caracterização individual, onde apenas os radionuclídeos ^{226}Ra (alfa) e ^{228}Ra (beta) deverão ser determinados, os valores de referência passam a ser de 1,0 Bq.L⁻¹ para ^{226}Ra e 0,1 Bq.L⁻¹ para ^{228}Ra (PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO N° 5, 2017).

3.2.2 Radônio

Como já mencionado anteriormente, o radônio é a principal fonte natural de radiação e exposição da população. Este gás radioativo, inerte, inodoro e insípido e sete vezes mais pesado que o ar pode ser encontrado nas águas, solos, rochas e na atmosfera. Pela sua solubilidade, concentrações apreciáveis de radônio são encontradas em águas naturais, sendo baixas em rios e córregos, devido à agitação e mistura das águas. Em consequência, os maiores teores deste gás são encontrados nas águas subterrâneas. Porém, ele dissolve-se melhor na presença de solventes orgânicos com acentuado carácter não polar (SURBECK, 2007), como indicado na Tabela 6, onde estão apresentadas algumas das suas propriedades. Esse comportamento resulta de muita utilidade em diferentes abordagens analíticas, especialmente aqueles onde a transferência de fase (aquoso-orgânica) é necessária (FONOLLOSA, 2016).

As ocorrências de ^{222}Rn estão fortemente relacionadas à composição radioisotópica dos minerais que constituem o leito do subsolo, através das séries radioativas naturais. O carácter gasoso e praticamente inerte torna o radônio altamente móvel, sendo capaz de emanar e ascender até a atmosfera por meio das fraturas das rochas ou dos poros do solo.

Tabela 6 – Propriedades físicas do radônio.

Propriedade		Referência
Massa atômica	222,0176 u	O'NEIL, 2013
Configuração eletrônica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	
Raio de Van der Waals	220 pm	
Raio Covalente	146 pm	
Densidade (25°C; 1 atm.)	9,73 g.L ⁻¹	
Densidade no estado líquido (em -62 °C)	4,4 g.L ⁻¹	
Ponto de fusão (1 atm.)	- 71,0 °C	
Ponto de ebulição (1 atm.)	- 61,7 °C	
Temperatura crítica	104 °C	
Pressão crítica	6,28 MPa	
Coeficiente de difusão na água (25°C)	1,33 x 10 ⁻⁵ cm ² .s ⁻¹	HAYNES, 2017
Primeira energia de ionização	10,7485 eV	
Solubilidade em água (18 °C; 1 atm.)	0,285 cm ³ Rn. mL ⁻¹ H ₂ O	
Solubilidade em vários solventes orgânicos (18°C; 1 atm.).		
Etanol (cm ³ Rn. mL ⁻¹ Solvente)	6,17	
Benzeno	12,82	
Tolueno	13,24	
Clorofórmio	15,08	

Fonte: A Autora (2019).

De acordo com Quindos (2011), os processos de difusão ou de convecção favorecem a liberação do gás, do meio sólido onde é gerado. Segundo Moreira (2018) os fatores responsáveis pelo controle da concentração de ²²²Rn nas águas naturais, estão diretamente ligadas a litologia da área, o grau de alteração do clima, a extensão da superfície, a porosidade e permeabilidade do solo, o tempo de contato entre as águas e o leito rochoso e as propriedades geoquímicas dos seus antecessores. Pelo seu elevado poder de difusão na água, as águas do subsolo possuem maiores teores de radônio devido à quantidade menor de rotas de fuga para a atmosfera quando comparado com as águas superficiais de rios e lagos (FIANCO, 2011).

Os níveis de radônio na água são variáveis e podem ser considerados fonte potencialmente importante de exposição do público às radiações ionizantes naturais (APPLETON, 2007; 2013). As águas usualmente extraídas de fontes subterrâneas como nascentes poços e as que fluem através de formações rochosas com altos teores de urânio e tório apresentam valores mais elevados de radônio. A IAEA (1997) indica valores de

concentrações de radônio entre 50 e 500 Bq.L⁻¹ para águas subterrâneas em contato com rochas graníticas, pegmatíticas, vulcânicas ácidas e silicatos ácidos. No caso das águas obtidas de fontes localizadas em rochas sedimentares, como calcários, arenitos e ardósias, assim como, rochas intermediárias e rochas vulcânicas básicas, são relatadas concentrações de radônio com valores entre 5 a 70 Bq.L⁻¹.

Para proteger a saúde da população da incorporação do radônio no corpo humano, são introduzidos níveis de referência para a concentração de ²²²Rn em água. Como a legislação brasileira atual (PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, 2017) não faz referência específica ao gás radônio e considera apenas os contaminantes radioativos emissores alfa não gasosos, os resultados das atividades de ²²²Rn em água foram comparados com os valores de referência indicados por diferentes instituições internacionais. Para as águas destinadas ao consumo humano, a União Europeia (EU) estabelece valores paramétricos; a Organização Mundial da Saúde (OMS), por sua vez, utiliza o termo nível de orientação; enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) introduz níveis máximos de contaminantes. Na Tabela 7 estão apresentados os níveis de referências estabelecidos por essas organizações para o conteúdo de ²²²Rn em águas. Neste trabalho, foi adotado como nível de referência o valor de 100 Bq.L⁻¹ (EURATOM, 2013; OMS, 2011).

Tabela 7 – Valores de Referência para níveis de ²²²Rn em água potável.

Diretiva/Recomendação	Atividade (Bq. L ⁻¹)	Referência
EU, Member States*	100	EURATOM, 2013
OMS, Nível de orientação	100	OMS, 2011
US-EPA, Nível máximo de contaminantes	11,1	US-EPA, 1999

Fonte: Adaptada de JOBBÁGY (2017).

*Áustria, Bélgica, Bulgária, Croácia, Chipre, República Tcheca, Dinamarca, Estônia, França, Alemanha, Grécia, Hungria, Itália, Letônia, Lituânia, Luxemburgo, Malta, Holanda, Polônia, Romênia, Eslováquia, Eslovênia, Suécia, Reino Unido.

3.2.2.1 Isótopos do radônio e suas implicações para a saúde humana

Conforme foi observado, uma das características notáveis das séries radioativas naturais é a existência, para cada uma delas, de um descendente gasoso, nestes casos, um isótopo de radônio, cujo precursor é sempre um isótopo do rádio. Na série do ²³⁸U ocorre a formação do ²²²Rn, com meia-vida física de 3,82 dias, sendo proveniente da desintegração do ²²⁶Ra; na série do ²³⁵U forma-se o ²¹⁹Rn conhecido como actinônio, com uma meia-vida física de 3,96 segundos e finalmente, na série do ²³²Th é formado o ²²⁰Rn, conhecido como torônio,

que têm uma meia-vida física de 55,6 segundos, sendo todos emissores de partículas alfa. As propriedades radiológicas dos três isótopos naturais do radônio são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 – Radioisótopos naturais do radônio.

Isótopo	Nome	Decaimento	T _{1/2}	Descendente (T _{1/2})
²²² Rn	Radônio	α	3,8 dias	²¹⁸ Po (3,05 m)
²²⁰ Rn	Torônio	α	56,6 segundos	²¹⁶ Po (0,15 s)
²¹⁹ Rn	Actinônio	α	3,96 segundos	²¹⁵ Po (1,8 s)

Fonte: Adaptada da UNSCEAR (2000).

Devido às curtas meias-vidas físicas do ²¹⁹Rn e do ²²⁰Rn, e pelo fato do ²³⁵U representar apenas 0,71% do urânio natural, a maior preocupação do ponto de vista radiológico e ambiental concentra-se na determinação do ²²²Rn que apresenta maior meia-vida física. No caso dos produtos de decaimento do ²²²Rn, os quatro primeiros: ²¹⁸Po (3,05 min), ²¹⁴Pb (26,8 min), ²¹⁴Bi (19,9 min) e ²¹⁴Po (1,64 x 10⁻⁴ s), apresentam maior importância. Os isótopos do polônio são mais prejudiciais por serem emissores alfas e são responsáveis pelo aumento na incidência de câncer de pulmão (UNSCEAR, 2000), pois a transferência linear de energia para as partículas alfa é 20 vezes maior quando comparadas às emissões beta.

Cerca de dois terços da dose média recebida pela população é devida à radiação natural (UNSCEAR, 2010), onde o ²²²Rn e seus descendentes contribuem com cerca de 50% e é considerado de maior risco à saúde (NRC, 1999; UNSCEAR, 2006). Considera-se que, a exposição interna ao ²²²Rn e descendentes por períodos prolongados é a causa de vários tipos de câncer. As principais vias de exposição interna são duas: por inalação de gás, que é a segunda causa mais importante de câncer de pulmão, por exemplo, nos Estados Unidos (NRC, 1999). Segundo a National Radiological Protection Board, (NRPB, 2000) estima-se que o risco de desenvolvimento de câncer de pulmão para a população em geral, associado à exposição de 200 Bq.m⁻³ de radônio durante a vida toda é de 3 a 5 %. A outra via, resulta da ingestão de água com elevados teores de radônio que pode induzir o câncer de estômago (NRPB, 2000).

De acordo com a Comissão Internacional de Proteção Radiológica, o consumo de água com altos níveis de radônio leva a um aumento da dose recebida no organismo humano, sendo o tecido das paredes do estômago o mais afetado pela radiação (ICRP, 1999).

Pesquisas realizadas por Crawford-Brown em 1990, permitiram o desenvolvimento de um modelo biocinético que estima a dose de ²²²Rn decorrente da ingestão de águas

subterrâneas pelos indivíduos. Levando-se em conta os estudos de Nazaroff (1992) onde o radônio dissolvido, quando liberado pela água no meio ambiente, pode representar 89% do risco de câncer por inalação, enquanto os 11% restantes correspondem à ingestão; então torna-se um objetivo importante para a proteção da população, estimar o risco de dano por câncer a partir das doses recebidas pelos indivíduos.

Considerando os aspetos supracitados, além do fato que o ^{222}Rn e seus descendentes, representam a maior proporção da exposição à radiação natural e por apresentar potencialmente maiores concentrações nas águas subterrâneas, resulta relevante a sua monitoração nas águas de consumo humano.

3.3 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO

Conforme indicado na Portaria de Consolidação n. 5 (2017), a determinação dos índices de atividade alfa e beta total, bem como, de qualquer radionuclídeo de interesse, deve ser realizada usando metodologias padronizadas ou recomendadas (EPA 900.0, 2016; ISO 9696, 2007; ISO 9697, 2008). Para a quantificação da atividade alfa e beta totais, duas metodologias de análise são comumente utilizadas: a) o procedimento que usa um Contador Proporcional com Fluxo Contínuo de Gás para a medição, onde a preparação da fonte alfa no estado sólido é necessária; b) o procedimento que usa um Contador de Cintilação Líquida e cuja medição é feita em meio líquido (ASTM D1943-05, 2012; ISO 11704, 2010).

Na preparação de fontes para medidas em contador, são necessárias técnicas de processamento de amostras tais como evaporação ou coprecipitação. A preparação das fontes, ainda que não seja um processo complicado, tem um efeito marcado nos resultados. Assim, fontes sólidas com espessura mássica acima de 25 mg.cm^{-2} são inadequadas para a medida de emissores alfa ao incrementar o fenômeno de autoabsorção da radiação com efeitos negativos na eficiência de detecção (JOBÁGY, 2014). Outros fatores como a homogeneidade do resíduo sólido, a retenção de água, a quantidade e tipo de sais dissolvidos na amostra e o radionuclídeo escolhido para preparação das curvas de autoabsorção, contribuem na incerteza dos resultados (JOBÁGY, 2014; MONTAÑA, 2012).

No entanto, a espectrometria de cintilação líquida é um dos métodos mais sensível, amplamente utilizado para detecção e quantificação dos tipos mais comuns de partículas nucleares (alfa, beta). Inicialmente foi utilizado na determinação de emissores beta de baixa energia como ^3H , ^{14}C e ^{35}S . Com as melhorias introduzidas nos espectrômetros comerciais dos anos 80, que permitiram separar as contagens de emissores alfa e beta em medidas

simultâneas, a técnica passou a ser bastante utilizada na análise de emissores alfa (SALONEN, 1997).

3.3.1 Princípios gerais da Espectrometria de Cintilação Líquida

O fenômeno da cintilação baseia-se na capacidade de certos materiais emitirem luz ao interagir com a radiação ionizante. No final do século XIX, esse fenômeno já havia sido medido, embora o primeiro a usar essa luz para a detecção de radiação ionizante tenha sido Rutherford, em 1910, em seus experimentos com partículas alfa (HORROCKS, 1974).

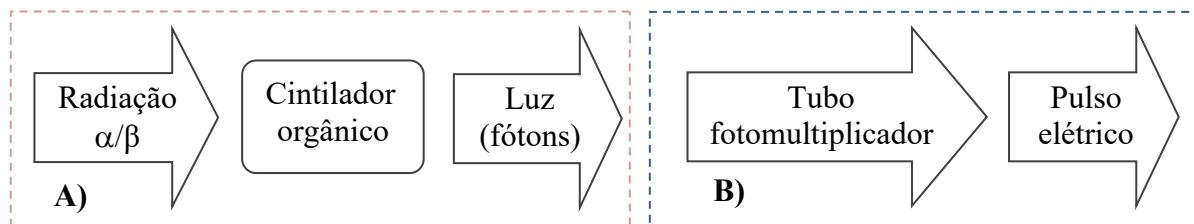
As experiências foram realizadas com substâncias cintilantes em estado sólido (cintilação sólida), enquanto a cintilação em fase líquida teve sua origem nos experimentos realizados por Brooks (1979), quando observaram a fluorescência produzida por certas soluções orgânicas após serem irradiadas.

A cintilação líquida tornou-se uma das mais versáteis técnicas de detecção de radioatividade usadas para uma infinidade de aplicações ambientais e biológicas, potencializada por sistemas com baixos níveis de *background* e que são capazes de discriminar entre partículas alfa e beta (ESCOBAR, 1996; VILLA, 2005).

3.3.1.1 Produção e detecção de luz em cintilação líquida

O fenômeno da cintilação é decorrente da transformação da energia da radiação em energia luminosa por meio de uma substância com determinadas características, podendo ser sólida ou líquida. Os fótons de luz emitidos são detectados e medidos instrumentalmente, convertendo-os em pulsos elétricos. As duas etapas do processo de conversão de energia em luz num cintilador líquido orgânico, estão apresentadas na Figura 6, onde: (A) Transformação da radioatividade em luz e (B) Transformação da luz em pulso elétrico, detecção e quantificação instrumental.

Figura 6 – Esquema geral do processo de conversão de energia em luz.



Fonte: A Autora (2019).

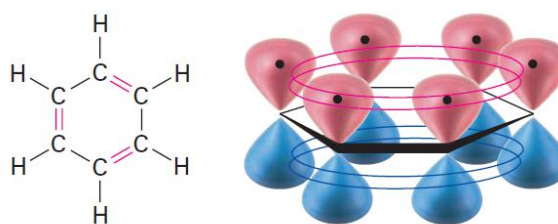
A primeira fase (A) é um processo dominado por várias etapas. A radiação ionizante interage, em primeiro lugar, com as moléculas do solvente, que é o principal componente, ionizando-as. A partir daí outros processos ocorrem: transferência de energia do solvente ao cintilador, formação de íons, formação de moléculas excitadas e formação de radicais livres (HORROCKS, 1974; BROOKS, 1979), sendo o primeiro o mais relevante na produção de luz.

Já na segunda fase (B), o fóton produzido impacta no fotocátodo de um dispositivo conhecido como tubo fotomultiplicador (TFM), onde um ou mais elétrons são retirados e depois multiplicados por um sistema de dinodos, resultando em uma avalanche eletrônica que atinge o ânodo. Na saída do TFM, os pulsos elétricos amplificados são transformados por um conversor analógico-digital (CAD) e finalmente são contados.

3.3.1.2 Excitação e desexcitação de moléculas orgânicas

Os cintiladores são compostos orgânicos aromáticos, cuja estrutura molecular apresenta grupos de ligações duplas conjugadas. Neles, os elétrons que mantêm os átomos de carbono juntos (ligações duplas) são deslocados dentro da molécula e não pertencem a um átomo específico. Esses elétrons ocupam os chamados orbitais moleculares π , que se estendem acima e abaixo do plano molecular. Um exemplo dessas estruturas é mostrado na Figura 7. Os estados eletrônicos π são de particular interesse, uma vez que, as transições entre esses estados são as que causam a luminescência (fluorescência e fosforescência) observada no processo de cintilação.

Figura 7 – Molécula de Benzeno com a representação dos orbitais pi.

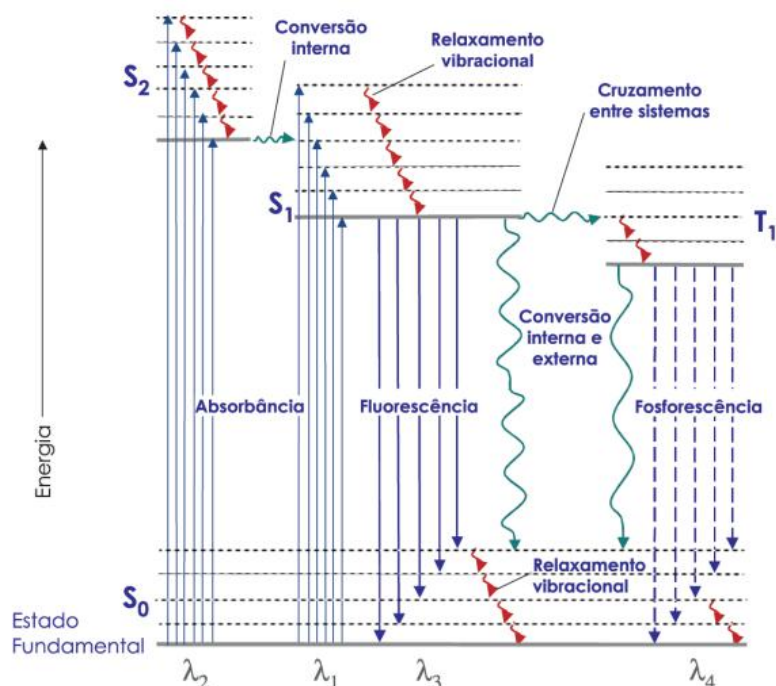


Fonte: SOLOMOMS (2011).

A excitação de uma molécula pela radiação ionizante geralmente envolve a promoção de um elétron de um dos orbitais moleculares ocupados para outro de maior energia, que se encontra desocupado. Enquanto o estado fundamental é geralmente um singlete, o estado excitado pode ser um singlete ou um tripleto, dependendo do estado final do spin do elétron que foi promovido ao orbital mais energético, seja um singlete quando os spins são antiparalelos, ou um tripleto quando os spins são paralelos (BAUTISTA, 2001).

Os estados eletrônicos de uma molécula orgânica que tem elétrons π podem ser representados num diagrama de energia, chamado de Jablonski, onde são indicadas as diferentes transições radiantes e não radiantes de uma molécula orgânica durante os processos de excitação e desexcitação. A Figura 8 mostra um Diagrama de Jablonski, indicando os processos físicos que ocorrem após uma molécula orgânica interagir com a radiação ionizante.

Figura 8 – Diagrama de Jablonski.



Fonte: Adaptada de KLESSINGER (1995).

No gráfico, S_0 representa o estado eletrônico fundamental, enquanto que, S_1 e T_1 são os estados excitados singleto e tripleto de menor energia, respetivamente. S_2 é um segundo estado excitado singleto.

Quando uma partícula carregada passa através de um cintilador orgânico e deixa parte de sua energia, a energia absorvida fará a molécula passar do estado fundamental S_0 para algum nível vibracional de um dos estados excitados singleto S_n . Uma vez lá, ela será rapidamente desativada por um processo não radiante (transformação em energia térmica) conhecido como relaxamento vibracional, para o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado correspondente. Se o estado excitado não for S_1 , a molécula será rapidamente desativada no nível vibracional isoenergético de um estado eletrônico mais baixo, por um processo de conversão interna. Desta forma, uma molécula pode ser excitada até S_1 ou estados excitados de maior energia S_n , dependendo da energia de excitação, no entanto, a emissão somente ocorrerá a partir do primeiro estado eletrônico excitado S_1 (KLESSINGER, 1995).

No processo de cintilação líquida, a luz emitida é produzida quando ocorrem transições entre o estado S_1 e um dos estados vibracionais do estado fundamental S_0 . O processo é conhecido como fluorescência (transições $S_1 \rightarrow S_0$), com um tempo de 1 a 80 ns (BROOKS, 1979). Também, no estado S_1 , a molécula pode sofrer uma transição para algum nível vibracional do estado tripleto T_1 , por um mecanismo conhecido cruzamento entre sistemas. Este processo não radiante implica uma mudança na multiplicidade do spin.

No estado tripleto T_1 , a molécula continua perdendo energia, através de outros processos (KLESSINGER, 1995):

- a) transição do estado excitado tripleto T_1 para um estado fundamental singleto S_0 , chamada fosforescência (transição $T_1 \rightarrow S_0$) que tem uma meia vida de 1 ms;
- b) pode ocorrer um cruzamento entre sistemas do estado triplo excitado T_1 , para o estado excitado do singleto S_1 e a partir daí, a molécula é estabilizada por outro mecanismo de fluorescência (transição $S_1 \rightarrow S_0$), conhecido como fluorescência atrasada, com uma vida meia relativamente alta de 300 ns.

3.3.1.3 Energias das partículas alfas e betas na produção de luz

Apresentamos de forma resumida como ocorrem os processos de excitação e desexcitação em moléculas orgânicas. A seguir explicamos o que acontece quando a partícula responsável pela excitação é uma partícula alfa ou beta.

De acordo com a epígrafe anterior, a luz gerada pela passagem de uma partícula ionizante terá dois componentes relacionados com o fenômeno da fluorescência. O primeiro é a chamada fluorescência "rápida", originada durante a desexcitação dos estados singletos. O segundo é a fluorescência "retardada", originada durante a aniquilação dos estados tripletos. A fração de luz que aparece no componente retardado depende fortemente da natureza da partícula responsável pela excitação.

A desexcitação num cintilador orgânico após a passagem de uma partícula alfa é mais demorada do que a desexcitação da interação com uma partícula beta (KNOLL, 2000). Esta diferença no tempo é utilizada em um sistema discriminador de pulsos, que permite a contagem simultânea das partículas alfa e beta a partir da diferença nos comprimentos dos pulsos registrados nos tubos fotomultiplicadores, o qual será função do tipo de radiação incidente. Desta maneira, pulsos curtos são classificados como beta enquanto que pulsos longos serão classificados como eventos alfas (MINGOTE, 2015).

3.3.2 Componentes de um sistema de cintilação líquida

A seguir são apresentadas os principais componentes do sistema de medidas por cintilação líquida.

3.3.2.1 Coquetel de cintilação e frascos

O coquetel de cintilação é uma solução formada por um ou mais solutos de cintilação em um solvente orgânico (VILLA, 2004), cuja composição é destacada a seguir.

Soluto Primário: substância orgânica cintiladora responsável pela conversão da energia depositada pelas partículas alfa e/ou beta em fótons ópticos com comprimento de onda determinado.

Soluto Secundário: moléculas orgânicas cintiladoras, mas com a função de converter os fótons ópticos emitidos pelo soluto primário, em fótons ópticos com comprimento de onda que coincide com a faixa de maior eficiência quântica do tubo fotomultiplicador.

Solvente: solução que dissolve os solutos primários e secundários do cintilador orgânico e que se encontra em maior proporção.

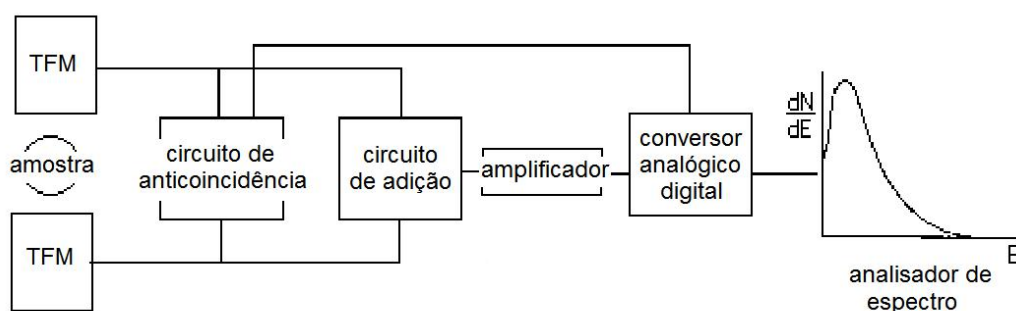
Os frascos devem ter uma vedação hermética, transparentes à luz emitida, resistentes à ação dos solventes líquidos orgânicos e ter radioatividade intrínseca muito baixa. Eles são feitos de vidro, polietileno ou teflon-cobre. Os primeiros apresentam um alto *background*

devido ao ^{40}K que eles contêm. Os segundos têm a vantagem de ter radioatividade intrínseca muito baixa e melhor difusão da luz, mas apresentam o problema da eletricidade estática e a penetração da solução nas paredes. Embora a resolução seja melhor em frascos de polietileno, a separação alfa ou beta é dificultada. Contudo, os frascos de tereftalato de polietileno são vendidos sem estes inconvenientes. Para medidas com baixos níveis de *background*, normalmente são usados frascos de teflon-cobre, que melhoram a resolução, porém com a desvantagem associada ao alto custo.

3.3.2.2 Sistema de detecção.

Os sistemas de cintilação líquida mais utilizados são constituídos de dois tubos fotomultiplicadores (TFM) operando em coincidência, entre os quais é introduzida a amostra contendo a solução cintiladora misturada com a solução radioativa. A emissão proveniente da solução cintiladora é detectada pelo tubo fotomultiplicador sendo convertida em sinal elétrico. A luz de cintilação, ao incidir no fotocátodo do TFM libera elétrons secundários que se multiplicam até um fator de 10^5 a 10^7 . Na Figura 9 é apresentado o esquema simplificado de um sistema de cintilação líquida.

Figura 9 – Esquema de um Espectrômetro de Cintilação Líquida.



Fonte: Adaptada de L'ANNUNZIATA (1998).

Os principais componentes e suas funções são:

- câmara de contagem: câmara situada entre os TFM onde as amostras são colocadas durante as medidas;
- tubos fotomultiplicadores: captura a luz emitida pelo cintilador e gera sinal elétrico amplificado;
- circuito de coincidência: somente acusam uma contagem quando detectam sinais simultâneos nos dois TFM;

- d) circuito de adição e amplificação: com a função de somar, conformar e amplificar as amplitudes dos sinais gerados;
- e) conversor analógico digital: dispositivo eletrônico capaz de converter um sinal analógico, seja de tensão ou corrente, em um sinal digital.
- f) analisador multicanal do espectro de energia: analisa o espectro total de energia (análise de pulso).

3.3.3 Fenômenos que interferem na contagem por cintilação líquida.

Seria desejável que toda a energia da partícula incidente em um cintilador fosse convertida em luz, mas nem sempre isso acontece. Há muitas maneiras pelas quais a partícula pode perder energia sem qualquer produção de luz, como também, existem processos que diminuem a intensidade da luz produzida. Todas elas são agrupadas sob o termo de *quenching* ou extinção (KNOLL, 2000). Mais formalmente, a extinção pode ser definida como uma diminuição na altura do pulso na saída de um fotomultiplicador devido a fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante ou depois que a partícula deposita sua energia no coquetel cintilador (GIBSON, 1981).

Do ponto de vista prático, os principais *quenching* a considerar são: o *quenching* químico e de cor. O *quenching* químico pode ser explicado como uma reação química que ocorre na molécula do solvente tendo como efeito a alteração da emissão de luz, afetando o número de fótons produzidos e o rendimento de produção de luz chamada luz de cintilação. O *quenching* de cor ocorre quando a amostra absorve luz no mesmo comprimento de onda emitido pelo cintilador. O número de fótons produzidos não é afetado, mas nem todos os fótons chegam ao tubo fotomultiplicador. Pode-se citar ainda o *quenching* físico, quando a interação entre o material radioativo e o coquetel de cintilação é comprometida. Exemplos são a formação de uma solução leitosa ou com separação de fases quando se espera uma solução límpida e homogênea (MINGOTE, 2015).

O *quenching* é um fenômeno intrínseco às medições no Contador de Cintilação Líquida, por isso não pode ser eliminado, e sim, apenas reduzido ou corrigido. Medições de amostras homogêneas e não coloradas, bem como, o uso de coquetel hidrófobo ou da técnica de filtração, são procedimentos que permitem reduzir o fenômeno do *quenching* (VILLA, 2004). Quando o anterior não é possível pelas características das amostras, então podem ser usadas diferentes metodologias para a sua correção. As principais são: método da adição de

padrão, método do espectro da amostra e método do padrão externo. Cada qual tem distintas vantagens para os vários tipos de amostras e radionuclídeos (MINGOTE, 2015).

3.4 DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES E PROTEÇÃO RADIOLÓGICA

A dosimetria das radiações ionizantes é um campo multidisciplinar responsável pela qualificação e quantificação dos efeitos físicos, químicos e biológicos induzidos pela energia depositada quando a radiação ionizante interage com a matéria de um material de interesse, que pode ser inerte e/ou biológico. Os efeitos biológicos e suas consequências para saúde da população é o principal interesse desta área de atuação.

A Comissão Internacional de Proteção Radiológica classifica os efeitos adversos à saúde decorrentes da exposição à radiação em duas categorias gerais: a) Efeitos determinísticos que causa defeitos no funcionamento das células após altas doses. Uma característica destes efeitos é que, a gravidade do dano produzido é proporcional à dose e tem um limiar abaixo do qual eles não ocorrem; b) Efeitos estocásticos, isto é, câncer e efeitos hereditários, para os quais a probabilidade de ocorrência é proporcional à dose recebida, mais não apresentam limiar de dose (ICRP, 2007).

Diferentes tipos de radiação possuem também diferentes mecanismos de interação com a matéria. Adicionalmente os órgãos e tecidos do organismo humano têm sensibilidade diferenciada à radiação. Por essa razão, a ICRP introduziu fatores de ponderação para os distintos tipos de radiação (w_R) e para os diversos órgãos e tecidos (w_T), a fim de estimar melhor os efeitos adversos da radiação no corpo humano. As Tabelas 9 e 10 mostram os fatores de ponderação mencionados.

Tabela 9 – Fatores de ponderação, w_R para diferentes radiações.

TIPO DE RADIAÇÃO	w_R
Fótons (raios X, gama)	1
Elétrons e múons	1
Prótons	2
Partículas alfa	20
Nêutrons; energia: < 10 keV	5
> 10 - 100 keV	10
> 100 keV - 2 MeV	20
> 2 -20 MeV	10
> 20 MeV	5

Fonte: Adaptado da Publicação 103 do ICRP (2007).

Tabela 10 – Fatores de ponderação, w_T para diferentes tecidos.

TIPO DE TECIDO	w_T
Medula óssea, Cólon, Pulmão, Estômago, Mama, Tecidos restantes*	0,12
Gônadas	0,08
Bexiga, Esôfago, Fígado, Tireóide	0,04
Superfície óssea, Cérebro, Glândulas salivares, Pele	0,01

Fonte: Adaptado da Publicação 103 do ICRP (2007).

*Tecidos restantes: Adrenais, Região extratorácica, Vesícula, Coração, Rins, Nódulos linfáticos, Músculo, Pâncreas, Mucosa oral, Próstata, Intestino delgado, Baço, Timo e Útero/colo uterino.

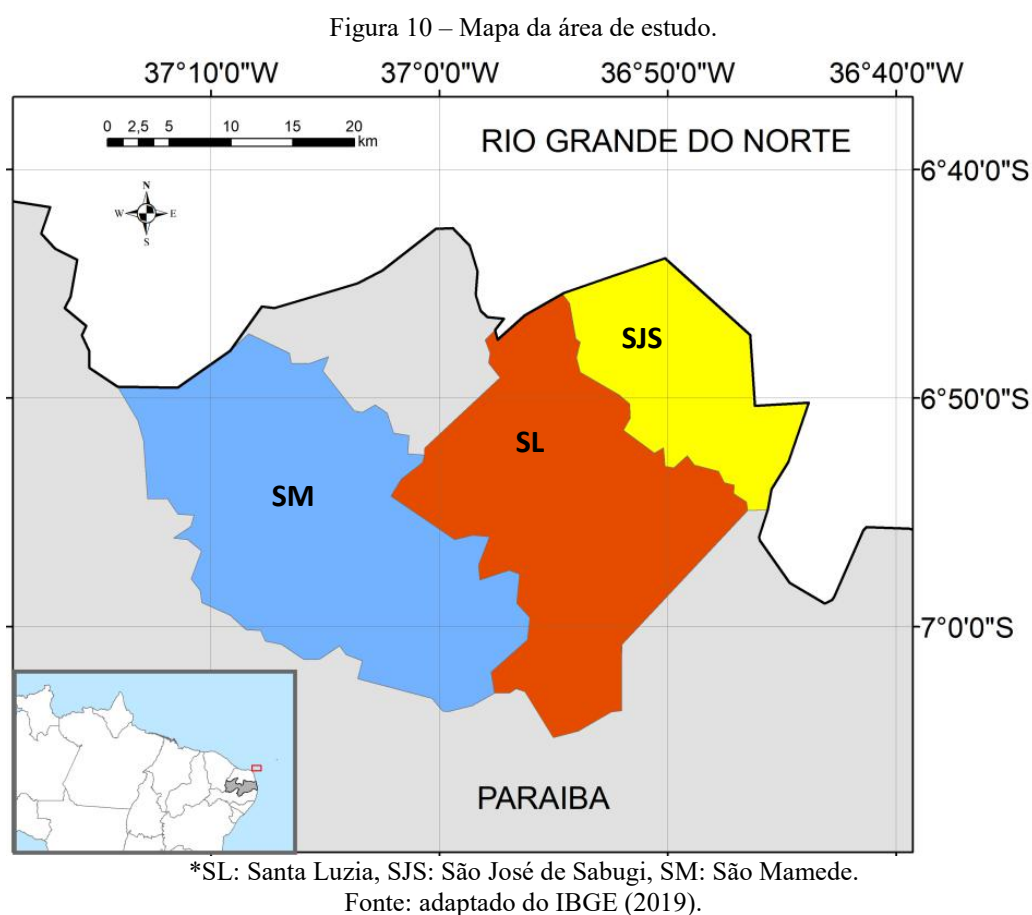
Com o objetivo de estabelecer um sistema de proteção contra as radiações para os indivíduos, a Comissão Internacional para Medidas e Unidades de Radiação define várias grandezas radiométricas e dosimétricas, que permitem calcular os níveis de radioatividade no ambiente e, através delas, estimar as doses geradas pelas fontes de radiação, mediante fatores de conversão de dose estabelecidos pela ICRP. Nesta pesquisa determinaremos a dose efetiva anual, decorrente da ingestão e inalação de águas subterrâneas, com teores apreciáveis de radônio, para avaliar os riscos a saúde da população dos municípios estudados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa científica foi desenvolvida na Região do Sertão Nordestino, a partir da seleção de algumas áreas de estudo, cuja radioatividade ambiental foi considerada anômala. Os emissores alfas beta e o foram quantificados em águas de poço utilizadas pela população, sendo aplicadas ferramentas para a avaliação de risco da população à exposição ionizante decorrente de Rn-222.

4.1 ÁREA DE ESTUDO

As amostras do presente estudo foram oriundas de uma área que abrange os municípios São Mamede, Santa Luzia e São José do Sabugi no estado da Paraíba, como mostrado na Figura 10.



Os municípios abrangem uma área de 1.193,36 km², representando 7,2% da área total do Estado, com uma população de 27.267 habitantes, que corresponde a 3,6% da população

estadual. O detalhamento das informações relativas à área de estudo é apresentado na Tabela 11, incluindo área territorial de cada município e o número de habitantes (IBGE, 2019).

Tabela 11 – Resumo das informações demográficas dos municípios estudados.

MUNÍCIPIO	ÁREA (km²)	HABITANTES
Santa Luzia	455,72	15.401
São José do Sabugi	206,92	4.145
São Mamede	530,73	7.721

Fonte: Adaptado do IBGE (2019).

A área encontra-se inserida no semiárido Brasileiro, caracterizada por um clima quente e seco, com chuvas de verão. Os índices de precipitação são baixos, com média anual de 500 mm e temperatura média anual de 26°C, sendo a umidade relativa em torno de 64% (FRANCISCO, 2017).

O clima semiárido condiciona a paisagem da área, com uma vegetação caracterizada pela presença da caatinga que pode ser do tipo arbóreo, com espécies como a baraúna ou arbustivo, representado entre outras espécies pelo xique-xique (NUNES, 2016; DIMITZ, 2014).

A região apresenta alta variabilidade e diversidade de solos, sendo das classes dos Neossolos Litólicos, Luvisolos Crômicos, Argissolos Vermelhos, Vertissolos Háplicos, Planossolos Nátricos e Háplicos, Neossolos Regolíticos, Ambissolos Háplicos, Neossolos Flúvicos e até Plintossolos Pétricos (NUNES, 2016). Os Neossolos Litólicos são os solos mais representativos, caracterizados como sendo rasos, porém, a maioria apresenta caráter eutrófico associado à alta atividade da fração argila, textura média com fase pedregosa e rochosa, associados à Luvisolos Crômicos (BRASIL, 1972).

A maior parte do território paraibano está constituída por rochas resistentes e bastante antigas, que remontam a era pré-cambriana com mais de 2,5 bilhões de anos. Elas formam um complexo cristalino que favorecem a ocorrência de minerais metálicos, não metálicos e gemas. No entanto, a impermeabilidade das rochas, associadas às altas taxas de renovação dos solos da região não favorecem ao acúmulo de águas subterrâneas, sendo as águas armazenadas nas fraturas e fendas das rochas (DIMITZ, 2014). No contexto geológico, a área apresenta uma grande variedade de tipos rochosos, com destaque para: granitos, granodioritos, dioritos, gnaisses, ortognaisses, tonalítico-granodioríticos, migmatitos e biotitas-xisto (CPRM, 2001).

As principais atividades econômicas são a agropecuária, extrativismo, mineração, indústria de transformação e comércio.

4.2 AMOSTRAGEM

A seleção dos pontos de amostragem levou em consideração as áreas reportadas com níveis anômalos de radioatividade em estudos prévios realizados por Rodrigues (2019) e as avaliações radiométricas relatadas por Silva (2018), as quais indicam níveis elevados de atividades alfa e beta total (até 1,19 Bq.L⁻¹ e 8,39 Bq.L⁻¹ respectivamente), bem como, concentrações superiores a 1 Bq.L⁻¹ para ²²⁶Ra e ²²⁸Ra em águas de poços do município São José de Sabugi.

Nos municípios de São Mamede e Santa Luzia, embora reportados altos teores de ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K por Rodrigues (2019), os estudos realizados por Silva (2018) indicaram atividades diferenciadas de alfa e beta total, ²²⁶Ra e ²²⁸Ra para São José de Sabugi. Em consequência desses dados, o maior foco do estudo está associado a esse último município. Importante destacar que, na prática, o número de poços amostrados foi limitado em função pela maioria dos poços estarem localizados em áreas privadas nas quais não foi permitido o acesso. Adicionalmente, observa-se que durante a amostragem foram coletadas amostras de água para as diferentes análises, onde o tempo de coleta foi limitado a um período de máximo de dois dias para cada viagem de coleta, em decorrência do curto tempo de meia-vida física do ²²²Rn e procedimento de análise disponível.

Considerando as explicações supracitadas, durante os trabalhos de campo, as amostras de água foram coletadas diretamente de 9 (nove) fontes de abastecimento (água bruta). Para todas as amostras, antes de cada coleta, a água dos canos foi purgada durante alguns minutos (~10 minutos), com o objetivo de remover a água estagnada e obter uma amostra representativa. Paralelamente, foram realizadas medições “*in loco*” para os parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, condutividade e alcalinidade. Os recipientes foram identificados com a letra “P” (poço) e enumerados de 1 a 9, com informações relacionadas às coordenadas geográficas, data e hora da coleta e o tipo de fonte de abastecimento. As amostras foram coletadas em julho de 2018 e março de 2019, coincidindo com os períodos seca e chuvoso. A Tabela 12 resume as informações das amostragens.

Tabela 12 – Informação relativa às características dos pontos amostrados.

ID	Município	Coordenada		Altitude	Profundidade	Localidade
		S	W	(m)	(m)	
P1	São	06° 55' 39,7"	37° 02' 58,3"	273	8	Vila Escarião
P2	Mamede	06° 55' 18,7"	37° 02' 50,7"	282	55	Arraial Vila Escarião
P3		06° 49' 49,8"	36° 50' 5,83"	332	50	Riacho da Serra
P4		06° 49' 39,1"	36° 50' 11,1"	346	46	Riacho da Serra
P5	São José de	06° 49' 35,1"	36° 50' 23,7"	333	45	Riacho da Serra
P6	Sabugi	06° 47' 0,79"	36° 50' 29,4"	363	35	Poço São José
P7		06° 47' 4,11"	36° 50' 27,2"	359	30	Poço do Açude
P8		06° 45' 7,14"	36° 18' 54,4"	257	29	Sítio do Gato
P9	Santa Luzia	06° 48' 19,0"	36° 56' 5,83"	275	6	Santo Antônio

ID: código da amostra, GPS, sistema UTM. Fonte: A Autora (2019).

4.2.1 Preparação e coleta das amostras

Abaixo serão descritas as informações sobre a forma da coleta para cada item analisado. São eles: Radônio, Atividade alfa e beta total, cátions e nitrato.

4.2.1.1 Radônio

Como etapa prévia à amostragem, foi preparado o coquetel cintilador no Laboratório do Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (SEAMB/CRCN-NE). A preparação foi feita dissolvendo 7 g de 2,5 difeniloxazol (PPO) e 0,75 g de 1,4 bis-[2-(5-difeniloxazol)]-benzeno (POPOP), em 1 L de p-xileno. Em seguida, foram transferidos 12,0 mL deste coquetel para os recipientes de vidro os quais foram levados para o sítio de amostragem, protegidos da luz para evitar perdas da eficiência na detecção da radiação ionizante devido ao fenômeno da fotoluminescência.

A fotoluminescência é consequência da excitação das moléculas de soluto quando o coquetel é exposto a uma fonte de luz, principalmente por raios ultravioletas, sendo assim, uma interferência que pode afetar a eficiência das medições. Pelo fato em questão, recomenda-se introduzir as amostras no ambiente escuro por cerca de 30 minutos antes da medição (RODRÍGUEZ, 2013; VILLALBA, 2004).

No local de coleta, 12,0 mL de água foram retirados diretamente da fonte, fazendo uso de seringa calibrada, os quais foram inseridos cuidadosamente em cada recipiente sob o

coquetel cintilador, evitando turbulências para não causar a fuga do radônio. Após fechados, os frascos foram agitados durante 3 minutos a fim de extrair o radônio para a fase orgânica. As soluções permaneceram em ambiente escuro por no mínimo 3 horas, tempo estimado para a diminuição da fotoluminescência e suficiente para atingir equilíbrio secular entre o ^{222}Rn e seus filhos de meias vidas curtas, ^{214}Po e ^{218}Po . Convém observar que, as amostras foram analisadas em duplicata. No diagrama da Figura 11 foi descrito um fluxograma da metodologia utilizada na amostragem.

Para o branco analítico, foram preparados no laboratório, frascos de vidro da mesma natureza daqueles utilizados para as amostras, os quais continham 12,0 mL de água ultrapura Milli-Q® e 12,0 mL do coquetel de cintilação. Os brancos e as amostras seguiram os mesmos procedimentos analíticos.

Figura 11 – Metodologia de amostragem para determinação de ^{222}Rn em águas naturais.



Fonte: A Autora (2019).

4.2.1.2 Atividade alfa e beta total, cátions e nitrato

Os recipientes de coleta e os materiais de laboratório para a amostragem foram lavados conforme procedimento estabelecido pelo Laboratório de Radioecologia e Controle Ambiental (LARCA) do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. No momento da coleta, os recipientes foram ambientados, com enxagues em triplicata com a própria amostra.

A preservação das amostras foi feita de acordo com o conjunto de análises a serem realizadas. Para as medidas de atividade alfa total, beta total e os cátions majoritários (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), as amostras foram coletadas em frascos de polietileno de 5 L, sendo o volume total acidificado com 1,0 mL de HCl (PA) ($11,97 \text{ mol.L}^{-1}$), garantindo assim, a sua conservação em pH com um valor menor que 2 para evitar a perda por precipitação ou adsorção nas paredes dos recipientes (PARRON, 2011).

Para as análises do nitrato, volumes de 1 L foram coletados e refrigerados (4°C) para a sua preservação, segundo indicado no SMWW, (2017) - (*Standard Method for Water and Wastewater*), o que evita a degradação microbiológica.

4.3 METODOLOGIAS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

No momento das coletas de água, medidas físico-químicas foram realizadas *in loco*, sendo determinados os parâmetros: temperatura, pH, condutividade elétrica, e alcalinidade. No laboratório foram determinadas as concentrações dos componentes majoritários sódio, potássio e cálcio, além das concentrações de nitrato nas amostras de água que foram coletadas.

4.3.1 Temperatura e pH

Para aferir o pH foi utilizando um medidor portátil (marca: QUIMIS, modelo: Q400HM) calibrado antes das medidas, com três soluções tampão de referência, com pH de: 4,01; 6,86 e 9,18. O equipamento inclui um sensor de temperatura encapsulado em aço inox para fazer compensação automática, permitindo também o registro da temperatura da água numa faixa de 0 a 100°C. A precisão do equipamento foi de $\pm 0,2^\circ\text{C}$ para a temperatura e de $\pm 0,02$ para o pH.

4.3.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi medida com auxílio de um condutivímetro de bolso (marca: PHTEK, modelo: CD203) com compensação automática de temperatura de 0 a 50°C e faixa de medição no intervalo de 0 a 1.999 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, com resolução de 1 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ e uma precisão de $\pm 2\%$. O instrumento foi calibrado antes das leituras, usando solução de referência com condutividade de 1.214 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ (a 25°C).

4.3.3 Alcalinidade

A análise da alcalinidade foi realizada em triplicata, segundo os procedimentos do Standard Methods for Water and Wastewater – SMWW: Método 2320B, (SMWW, 2017). Para isso, 50 mL de água foram titulados com HCl diluído (0,02 mol.L⁻¹) utilizando indicadores ácido-base (fenolftaleína, verde bromocresol e vermelho de metila) para determinar o ponto de equivalência da reação.

4.3.4 Medição de sódio, potássio e cálcio

As determinações de Na, K, Ca, foram feitas no Laboratório de Biomassa do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, utilizando a técnica de Fotometria de Chama.

As amostras foram analisadas diretamente no fotômetro DG 63, da marca DIGIMED. O ajuste inicial do instrumento foi realizado segundo especificações do fabricante, que recomenda valores de pressão dos gases de trabalho e abertura da entrada de radiação luminosa que influênciam na sensibilidade do instrumento. Os comprimentos de onda selecionados foram: 589 nm, 766,5 nm e 566 nm para Na, K e Ca respectivamente.

Soluções padrão, para cada elemento, abrangendo a faixa de 0 (branco) até 20 mg.L⁻¹ foram preparadas e medidas para determinar o valor da intensidade de emissão correspondente, sendo utilizadas na preparação da curva de calibração, a partir da qual foi calculada a concentração do elemento.

As amostras, previamente filtradas em papel de filtro faixa preta, foram medidas nas mesmas condições que os padrões de calibração.

Durante as medidas, os padrões e amostras foram sugados para a chama por tempo suficiente para lograr estabilidade na leitura da intensidade de emissão. Amostras com valor de intensidade superior ao valor corresponde à solução padrão de 20 mg.L⁻¹, foram diluídas até obter valor menor, na faixa de valores dos padrões de calibração.

4.3.5 Determinação de nitrato

A determinação de nitrato foi realizada no Laboratório de Biomassa do Departamento de Energia Nuclear da UFPE. A técnica de análise utilizada foi a Análise por Injeção em Fluxo, (AIF) seguindo as metodologias descritas pelo fabricante (FIALab). Em todos os casos, a quantificação foi baseada no método da curva de calibração, usando padrões com concentrações adequadas para o nitrato.

O sistema utilizado foi o FIALab-2500, da marca FIALab Instrument, com amostrador automático, bomba peristáltica multicanal, válvula e detector espectrofotométrico, sendo controlados pelo software FIALab para Windows 5.0, que também realiza a aquisição e processamento dos dados.

A determinação de nitratos foi baseada na redução a nitritos, passando a amostra por coluna contendo grãos de cádmio. O nitrito resultante reagiu com sulfanilamida e N-(1-naftil) etilendiamina para formar composto roxo, com máximo de absorção a 540 nm.

Soluções padrão foram preparadas usando KNO₃, na faixa de 0 - 10 mgN.L⁻¹ e o resultado das medidas utilizados para elaboração da curva de calibração. Amostras com valor

de absorvância superior ao valor corresponde á solução padrão de 10 mg. L⁻¹, foram diluídas até obter valor menor, na faixa de valores dos padrões de calibração.

4.4 METODOLOGIAS DAS ANÁLISES RADIOMÉTRICAS

Tanto para as determinações das atividades alfa e beta total, quanto para a análise de concentração de atividade do ²²²Rn, foi utilizada a técnica de Cintilação Líquida de Ultrabaixo Nível de Radiação de Fundo - CLUBR. O sistema espectrométrico (marca: PerkinElmer, modelo: QUANTULUS 1220) pertencente ao Laboratório de Análises Ambientais do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

4.4.1 Sistema de medidas

O espectrômetro de Cintilação Líquida de Ultrabaixo Nível de Radiação de Fundo, utilizado, permite a medição simultânea de emissores α e β com eficiências acima de 90%. A diferenciação das partículas é feita por um sistema discriminador de pulsos (*Pulse Shape Analysis* - PSA), instalado no espectrômetro (L'ANNUNZIATA, 1998; KNOLL, 2000). O sistema consegue diminuir consideravelmente o nível de radiação de fundo, mediante a combinação de uma proteção passiva de chumbo, cádmio e cobre e blindagem ativa de um circuito eletrônico de anticoincidência. O resultado é uma estatística de contagem significativamente melhorada.

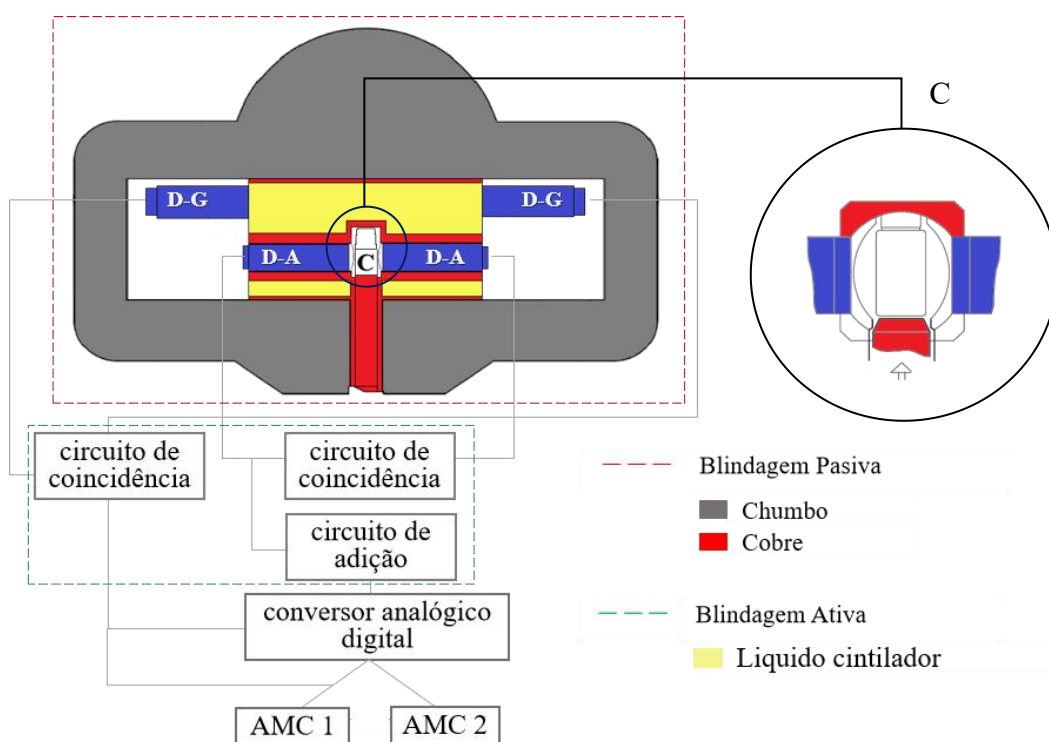
A representação esquemática do espectrômetro, com as blindagens passiva e ativa é apresentada na Figura 12, onde a blindagem passiva (linha tracejada em vermelho) consiste em um bloco de chumbo assimétrico (650 kg de Pb de baixa atividade residual) mais largo no topo, para a proteção dos raios cósmicos e a radiação γ , além de uma camada de cobre de alta pureza, para absorver raios-x secundários e ajustar o nível de ruído térmico nos tubos fotomultiplicadores (TFM). A blindagem ativa (linha tracejada em verde) está na forma de um sistema de anticoincidência e consiste em um volume de material cintilante que envolve o conjunto do detector de amostras (representado pelas letras D-A).

O sistema tem dois detectores de guarda (representado D-G), operando em anticoincidência com os detectores da amostra, para rejeitar eventos detectados simultaneamente. Desse jeito, o detector de guarda rejeitará grande parte da radiação γ

residual ambiental, o componente cósmico e o fluxo cósmico de múons mais duros (COOK, 2014; DAVIES, 2006).

Dois analisadores multicanais (representados pelo AMC 1 e AMC 2) garantem o armazenamento e processamento das informações espectrais. Eles estão baseados na conversão analógico-digital linear de 12 bits e oferece resolução de 0,0038 keV na faixa mais baixa, correspondente ao trítio. O software WinQ permite a aquisição dos dados. Para a análise dos espectros foi utilizado o programa EASY View (PERKINELMER, 2002). A representação esquemática do espectrômetro, com as blindagens passiva e ativa é apresentada de forma esquemática na Figura 12.

Figura 12 – Diagrama do sistema de medidas, QUANTULUS 1220.



Fonte: Adaptado de COOK (2014).

D-A: detectores da amostra; D-G: detectores de guarda; C: câmara de contagem, AMC: analisador multicanal

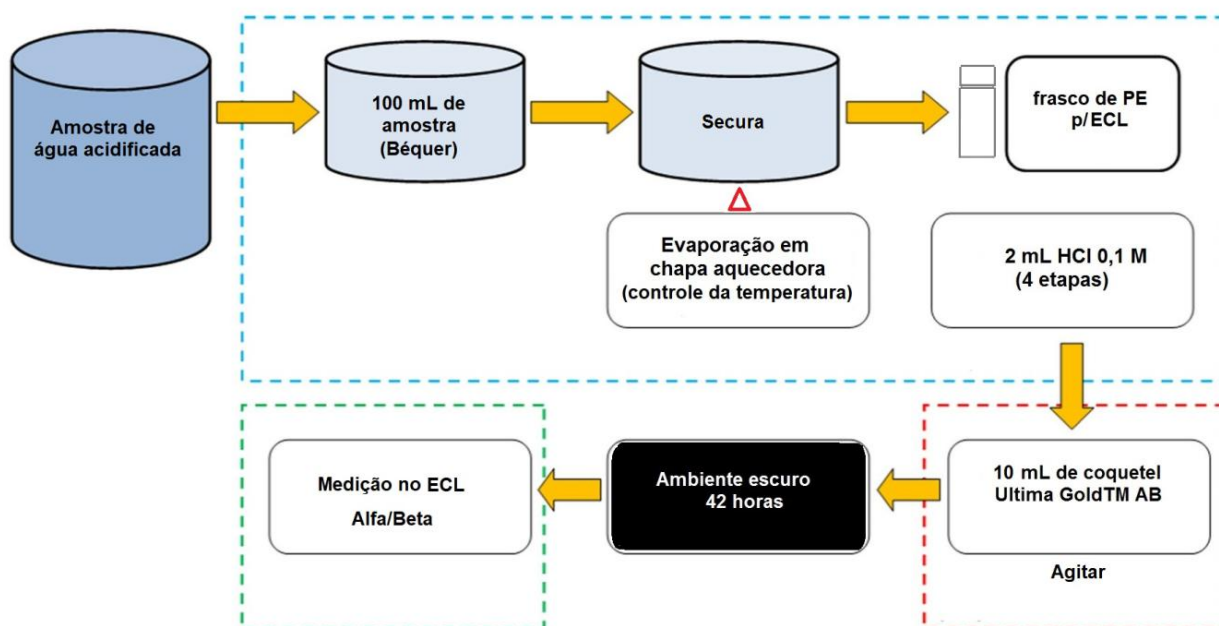
4.4.2 Medidas das atividades alfa e beta total

A determinação das atividades alfa e beta total foram realizadas usando a metodologia relatada por Farias (2013) e Mingote (2013), que combina a técnica de concentração por evaporação da amostra, onde o radônio e seus descendentes de vida curta são removidos, e a medição por cintilação líquida é feita com um equipamento que permite a discriminação entre os impulsos alfa e beta (ISO 11704, 2010).

Foi adotado o seguinte procedimento: pré-concentração pela evaporação de 100 mL da amostra em chapa aquecedora até secar, a temperatura baixa, evitando ebulição do líquido e superaquecimento do resíduo. Após resfriamento, o resíduo foi solubilizado pela adição, em 4 etapas, fazendo uso de 2 mL de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e a solução foi transferida para um frasco de polietileno (PE) com capacidade para 20 mL, tomando o cuidado de dissolver totalmente os resíduos obtidos na secar.

Na sequência, foram adicionados 10 mL de coquetel Ultima GoldTM ^{AB}, sendo este adequado para discriminação alfa e beta por ser a base de diisopropilnaftaleno (DIN). A mistura foi homogeneizada agitando vigorosamente, em seguida, armazenada em ambiente escuro a temperatura ambiente por 42 horas. O diagrama do procedimento é mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Diagrama para preparação da amostra e medição da atividade alfa e beta total.



Fonte: Adaptado de ROZKOV (2017).

4.4.2.1 Calibração para a medição

Para otimizar o desempenho da separação alfa/beta, é essencial determinar a configuração correta do Parâmetro Discriminador de Pulsos (PSA). De acordo com Mingote (2015), o nível ótimo de discriminação alfa/beta é determinado pela contagem de padrões alfa e beta puros em diversas configurações de PSA. Os padrões foram preparados nas mesmas condições das amostras a serem analisadas (composição da amostra, coquetel, frasco de cintilação).

A melhor configuração de discriminação foi escolhida de modo a minimizar a interferência total (τ), isto é, a soma das interferências relativas alfa (τ_α) e beta (τ_β). Outra abordagem é o uso de curvas cruzadas das interferências τ_α e τ_β . Neste caso, o ponto onde as curvas se cruzam, i.e., onde as interferências se igualam, foi definido como o parâmetro de discriminação ótimo. As condições de trabalho foram escolhidas de modo que as interferências fossem baixas, isto é $< 5\%$ (MINGOTE, 2016).

A interferência alfa (τ_α) é definida como a percentagem de eventos de um emissor alfa puro que é erroneamente medida como beta. Da mesma forma, a interferência beta (τ_β) define-se como a percentagem de eventos de um emissor beta puro erroneamente contado como alfa. As Equações 1 e 2 foram usadas para os cálculos de τ_α e τ_β .

$$\tau_\alpha = \frac{R_{\alpha \rightarrow \beta}}{R_{\alpha \rightarrow \alpha} + R_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (1)$$

$$\tau_\beta = \frac{R_{\beta \rightarrow \alpha}}{R_{\beta \rightarrow \alpha} + R_{\beta \rightarrow \beta}} \quad (2)$$

Onde: $R_{\alpha \rightarrow \beta}$ é a contagem produzida por pulsos alfa, contada como beta na janela beta (cpm); $R_{\alpha \rightarrow \alpha}$ é a contagem produzida por pulsos alfa, contada como alfa na janela alfa (cpm); $R_{\beta \rightarrow \alpha}$ é a contagem produzida por pulsos beta, contada como alfa na janela alfa (cpm) e $R_{\beta \rightarrow \beta}$ é a contagem produzida por pulsos beta, contada como beta na janela beta (cpm).

A interferência total τ foi definida segundo a Equação 3.

$$\tau_{total} = \tau_\alpha + \tau_\beta \quad (3)$$

Na calibração para determinação do PSA ótimo, foram usadas soluções de 10 Bq de ^{241}Am (emissor α , $E = 5,485 \text{ MeV}$) e de 10 Bq de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($E_{\text{max}} = 0,546 \text{ MeV}/2,284 \text{ MeV}$), certificadas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). Para isso, três réplicas das soluções padrões, acidificadas a pH menor que 2 com HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) seguiram o mesmo tratamento que as amostras analisadas.

Para os cálculos das eficiências de contagem alfa e beta, foram utilizadas as soluções certificadas de ^{241}Am e $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ descritas acima. Para todas as medições, o tempo de contagem foi de 100 minutos, com 3 repetições e considerado a medida do espectro de background realizada a partir de uma matriz com 10 mL de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e 10 mL de coquetel Ultima GoldTM^{AB}.

Para a determinação das eficiências alfa e beta, as concentrações de atividade, atividades mínimas detectáveis (AMD), foram calculadas segundo Moebius (2018). Assim, para o cálculo da eficiência de contagem alfa foi utilizada a Equação 4.

$$E_{\alpha} = \frac{R_{P\alpha} - R_{B\alpha}}{A_{P\alpha}} \quad (4)$$

Onde: E_{α} é a eficiência de contagem alfa; $R_{P\alpha}$ é a taxa de contagem da fonte de calibração alfa na janela alfa (s^{-1}); $R_{B\alpha}$ a taxa de contagem do branco para as janelas alfa (s^{-1}) e $A_{P\alpha}$ é a atividade da solução de referência certificada do emissor alfa (Bq).

No caso do cálculo da eficiência de contagem beta foi utilizada a Equação 5.

$$E_{\beta} = \frac{R_{P\beta} - R_{B\beta}}{A_{P\beta}} \quad (5)$$

Sendo: E_{β} a eficiência de contagem beta; $R_{P\beta}$ a taxa de contagem da fonte de calibração beta na janela beta (s^{-1}); $R_{B\beta}$ a taxa de contagem do branco para a janela beta (s^{-1}) e $A_{P\beta}$ a atividade da solução de referência certificada do emissor beta (Bq).

4.4.2.2 Cálculo das atividades alfa e beta total

As concentrações de atividade alfa e beta total foram calculadas de acordo com a ISO 11704 (2010) seguindo as Equações 6 e 7.

$$A_{\alpha} = \frac{(R_{A\alpha} - R_{B\alpha})}{E_{\alpha} \cdot V} \quad (6)$$

$$A_{\beta} = \frac{(R_{A\beta} - R_{B\beta})}{E_{\beta} \cdot V} \quad (7)$$

Onde: A_{α} é a atividade alfa da amostra de água (Bq.L^{-1}); A_{β} é a atividade beta da amostra de água (Bq.L^{-1}); $R_{A\alpha}$ é a taxa de contagem da amostra para a janela alfa (s^{-1}); $R_{A\beta}$ a taxa de contagem da amostra para a janela beta (s^{-1}) e V o volume da amostra (L). E_{α} e E_{β} foram definidos anteriormente.

Para o cálculo da incerteza de contagem, σ_A , para um nível de confiabilidade de 95%, foi utilizada a Equação 9.

$$\sigma_A = 1,96 \times \sqrt{\frac{\frac{CPM_a - CPM_B}{t_a \quad t_B}}{E \times A_a \times V \times 60}} \quad (8)$$

Nesta Equação, t_a e t_B são os tempos de medida da amostra e do *background*, respetivamente, CPM_a e CPM_B as taxas de contagem de cada amostra e o branco. Os outros parâmetros foram definidos anteriormente.

4.4.2.3 Atividade Mínima Detectável

A Atividade Mínima Detectável (AMD) é a menor quantidade de radioatividade numa amostra, que produzirá uma contagem com um nível de confiança aceitável. Para o cálculo das AMDs com um nível de confiança de 95%, foram utilizadas as Equações 9 e 10, e os valores de *background* de 10 brancos, preparados seguindo o mesmo protocolo de medição utilizado para as amostras (MOEBIUS, 2018).

$$AMD, \alpha = \frac{2 \cdot 1,645 \cdot \sqrt{2 \cdot (R_{B\alpha} / t)}}{E_{\alpha} \cdot V} \quad (9)$$

$$AMD, \beta = \frac{2 \cdot 1,645 \cdot \sqrt{2 \cdot (R_{B\beta} / t)}}{E_{\beta} \cdot V} \quad (10)$$

Sendo: $R_{B\alpha}$ a taxa de contagem do branco na janela alfa (cpm); $R_{B\beta}$ a taxa de contagem do branco na janela beta (cpm) e t = o tempo de medição (min).

4.4.2.4 Análise da qualidade dos resultados

Para a avaliação da qualidade do procedimento analítico, foi utilizado o número E_n , como definido na Equação 11, seguindo a ISO 13528 (2005), onde valores entre -1 e 1 são indicativos de um bom controle de qualidade, para um nível de confiança estabelecido em 95%.

Nesta equação, V_{obt} representa o valor obtido experimentalmente, V_{ref} o valor de referência, U_{obt} , U_{ref} as incertezas do valor obtido e do valor de referência, respectivamente. Ambas as incertezas estão associadas ao nível de confiança de 95% (ISO, 2005).

$$E_n = \frac{V_{obt} - V_{ref}}{\sqrt{U_{obt}^2 + U_{ref}^2}} \quad (11)$$

4.4.3 Medição de ^{222}Rn

Para as medidas das concentrações de atividade do ^{222}Rn foi utilizado o método desenvolvido por Prichard (1977), o qual constitui uma via direta e simples para avaliar os níveis de radônio nas águas naturais. O método está baseado na diferença de solubilidade do radônio entre duas fases, uma aquosa e a outra orgânica (KILIARI, 2008). Protocolos de medição usando a Espectrometria de Cintilação Líquida estão bem estabelecidos e são de ampla aplicação na atualidade (SCHUBERT, 2014).

Para a determinação do ^{222}Rn , foi utilizado o procedimento de medição direta estabelecido no Laboratório do Serviço de Monitoração Ambiental do Centro Regional de

Ciências Nucleares do Nordeste (SEAMB/CRCN-NE), por Santos (2010) e Soares (2018). Os principais parâmetros de medição no ECL estão resumidos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros para a medição de ^{222}Rn por ECL.

Parâmetro	Descrição
Padrão de calibração	^{226}Ra
Janelas de contagem (canais)	Alfa = 600 a 900; Beta = 600 a 1000
Bias	Baixo
Descriminação alfa/beta	PSA = 90
Tempo de contagem	100 minutos: ciclo com uma repetição
Eficiência (%)	78,9
AMD	0,01 Bq. L ⁻¹

Fonte: adaptado de COOK (2014).
PSA: Parâmetro discriminador de pulsos.
AMD: atividade mínima detectável.

A determinação da eficiência de contagem E do ECL foi realizada medindo uma solução padrão de ^{226}Ra , fornecida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), diluída na proporção 1:8, cuja concentração de atividade de ^{226}Ra foi 1,545 Bq.L⁻¹ (data de referência: 16/01/17). Foram preparadas três réplicas conforme descrito no tópico 4.2.1.1. Após 21 dias da preparação das soluções padrão de ^{226}Ra , tempo requerido para atingir o equilíbrio secular com o ^{222}Rn , foi realizada a medição no ECL.

As metodologias de preparação e contagem foram análogas aquelas utilizadas para as amostras. A eficiência de contagem foi calculada pela Equação 12 (SANTOS; 2010; SOARES, 2018).

$$E = \frac{R_P - R_B}{60 \times V \times A_P \times e^{-\lambda t} \times 3} \quad (12)$$

Sendo: E a eficiência de contagem; R_P a taxa de contagem da solução padrão (cpm); R_B a taxa de contagem do branco analítico (cpm); V o volume da solução padrão; A_P a concentração de atividade da solução padrão de ^{226}Ra , (Bq.L⁻¹); λ a constante de desintegração do ^{222}Rn (min⁻¹); t o tempo entre a coleta e metade do tempo de contagem (min); 3 o fator de conversão para os emissores alfa presentes nas amostras (^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po) e 60 o fator de conversão de cpm para cps.

As concentrações de atividade de ^{222}Rn nas amostras de águas foram calculadas a partir da Equação 13 (SANTOS,2010; SOARES, 2018).

$$A = \frac{R_A - R_B}{60 \times V \times E \times e^{-\lambda t} \times 3} \quad (13)$$

Onde: A é a concentração de atividade de ^{222}Rn na amostra, (Bq.L^{-1}) e R_A a taxa de contagem da amostra (cpm). Os outros parâmetros foram definidos acima.

4.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS

Os dados obtidos para cada indicador da qualidade de água foram submetidos a tratamento estatístico, aplicando ferramentas de análise estatística descritiva e inferencial.

Inicialmente, os dados tabulados foram inspecionados para verificar a ocorrência de valores extremos (outliers) e, em seguida, foram determinados os parâmetros estatísticos descritivos dos diversos conjuntos amostrais. Assim foram obtidos como parâmetros de tendência central: a média e a mediana, e no caso da dispersão: o desvio padrão, o coeficiente de variação e os intervalos extremos. Na análise exploratória de dados, utilizou-se a ferramenta SpreadSheet do pacote WPS e o software SPSS (IBM Inc, 2015. SPSS Statistics versão 23).

Para avaliar a influência dos processos geoquímicos nos níveis de radioatividade, foi aplicado o método do coeficiente de Pearson (r), para um nível de confiança de 95%, identificando assim, as possíveis correlações entre os diferentes indicadores analisados. Também, foi realizada uma análise multivariada usando como ferramenta estatística a técnica de Análise de Clusters Hierárquica (ACH), a qual permitiu classificar as amostras de acordo com suas características químicas e radiométricas e identificar as correlações entre as amostras e variáveis químicas e radiométricas analisadas (HAIR, 2009). Para isso, foi realizada a transformação logarítmica dos dados, de modo a cumprir com a condição de normalidade, sendo seguidamente padronizados (Z-score) para garantir igual peso estatístico na análise dos parâmetros indicados no padrão de potabilidade. O ACH foi realizado com uso do programa SPSS Statistics versão 23.

4.6 CÁLCULO DA DOSE EFETIVA

O cálculo da dose efetiva decorrente da ingestão de água para determinado radionuclídeo (H_i), foi calculada a partir da Equação 14 de acordo com IAEA (1997) e BEM (2014).

$$H_i = C_i \times I_i \times FCD_i \quad (14)$$

Onde C_i é a concentração de atividade do radionuclídeo ingerido em Bq.L^{-1} , I_i a taxa de consumo médio anual de água por faixa etária (L.a^{-1}) e FCD_i o fator de conversão para o radionuclídeo por faixa etária (Sv.Bq^{-1}).

Ao contrário de muitos outros radionuclídeos considerados no manejo da água potável, o radônio tem características especiais, dada sua condição de gás inerte e alta volatilidade, requerendo assim, considerações específicas. Por essa característica, a dose devida à ingestão dependerá da maneira como a água é consumida, sendo considerada quase inteiramente, a água ingerida diretamente da torneira (CHEN, 2019). Neste contexto, a ingestão anual de água considerada pela "ICRP Standard Man" como sendo igual a 2 L.d^{-1} ou 730 L.a^{-1} , não é mais levada em consideração para os cálculos, porque o radônio é rapidamente liberado por fervura ou aquecimento. Para um critério mais realista a UNSCEAR (1993, 2000) propôs o valor de 60 L.a^{-1} para o consumo médio anual, sendo este o valor utilizado para os cálculos de doses no presente estudo. Os FCD_i para os grupos etários < 1 ano, crianças e adultos, foram obtidos do reporte da UNSCEAR (1993, 2000).

Pela sua condição de gás praticamente inerte e o fato da solubilidade diminuir com o aumento da temperatura, o ^{222}Rn é extremamente volátil e facilmente liberado da água para o ar. Por esse motivo, supõe-se que a maior parte do radônio seja difundida junto com o ar durante as atividades diárias, como: cozinhar, lavar e tomar banho. Por tanto, como exercício adicional, foi estimada a dose efetiva anual da população da área de estudo, pela inalação associada ao ^{222}Rn das águas dos poços analisados. Para o cálculo foi levada em consideração a metodologia estabelecida pelo Comitê Científico das Nações Unidas sobre Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR, 2000), além dos trabalhos de Malakootian (2017) e Shilpa (2017), utilizando a Equação 15.

$$H_{ina} = C_{Rn,w} \times R_{w/a} \times O \times F \times FCD \quad (15)$$

Onde:

H_{ina} : dose efetiva por inalação, (mSv.a⁻¹);

$C_{Rn, w}$: concentração de ²²²Rn em água (Bq.L⁻¹);

$R_{w/a}$: fator de transferência de radônio da água potável para o ar (1,0 x 10⁻⁴);

O : tempo médio de ocupação interna por indivíduo (7000 h.a⁻¹);

F : fator de equilíbrio entre ²²²Rn e sua progênie;

FCD : fator de conversão de dose para a exposição ²²²Rn (9,0 nSv.(Bq.h.m⁻³)⁻¹).

Os fatores utilizados na metodologia de cálculo foram estabelecidos para condições ambientais diferentes da área de estudo: clima semiárido, com elevadas temperaturas, fatores de ocupação provavelmente diferentes, imóveis com materiais de construção diferenciados e amplamente ventilados.

Neste sentido é importante destacar que na atualidade, o Grupo de Radioecologia do Departamento de Energia Nuclear desenvolve pesquisas que levam em consideração as condições diferenciadas supracitadas, com influência diretamente nas variações de concentração do radônio dos ambientes internos. Os resultados desses trabalhos permitiram estabelecer fatores de correção mais adequados que permitiram melhorar a estimativa da dose total devida ao radônio e seus descendentes na população da região.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das análises físico-químicas e radiométricas realizadas no presente estudo, bem como a garantia da qualidade do procedimento analítico para a determinação da atividade alfa e beta total, além dos valores calculados para as doses associadas ao consumo de águas com concentrações diferenciadas de radônio.

5.1 PROCEDIMENTO PARA MEDIÇÃO ALFA E BETA TOTAL

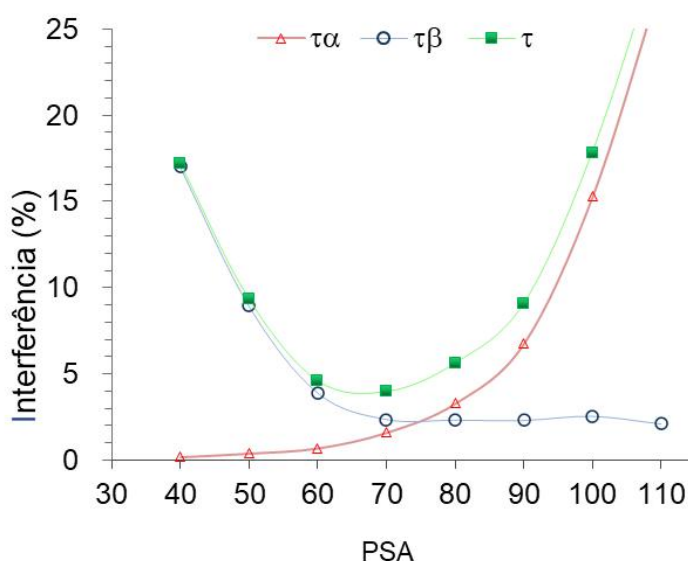
A seguir são apresentados os resultados obtidos na implementação do procedimento para medição alfa e beta total por a técnica de cintilação em meio líquido.

5.1.1 Parâmetros da calibração

Partindo das soluções padrão de ^{241}Am e $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ e as equações descritas na seção 4.4.1.2, foi determinado o PSA e também, calculadas as eficiências de detecção alfa e beta, junto à atividade mínima detectável.

A Figura 14 apresenta o gráfico que relaciona os valores dos parâmetros que quantificam as interferências alfa (τ_α), beta (τ_β) e total (τ), por meio do qual foi determinado o valor ótimo de PSA.

Figura 14 – Interferências no valor de PSA.



Fonte: A Autora (2019).

Com base nos resultados do gráfico da Figura 14, o valor ideal do PSA foi definido de acordo com dois critérios descritos na seção 4.3.1.2. O primeiro considera os gráficos $t\alpha$ e $t\beta$ definindo o valor do PSA no ponto de interseção de ambos. De acordo com esse critério, o valor do PSA seria 75. O outro critério é baseado na determinação do valor mínimo no gráfico total, para o qual foi obtido como resultado 69. O valor de PSA foi escolhido tendo em conta o critério de minimização da interferência total (τ). A seleção desse critério é baseada na literatura de referência que sugere valores inferiores de PSA como os mais adequados para a avaliação da radioatividade natural (MINGOTE, 2013). Uma vez definido o valor ótimo de PSA foram calculadas as eficiências de contagem para as medidas alfa e beta e a Atividade Mínima Detectável (AMD).

Na Tabela 14 são apresentados os parâmetros da calibração, obtidos na metodologia implementada para a medição de atividades alfa e beta total em amostras de água.

Tabela 14 – Parâmetros para a medição das atividades alfa e beta total por ECL.

Parâmetro	Descrição
Padrões de calibração	^{241}Am ; $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$
Janelas de contagem (Canais)	Alfa = 400 a 900; Beta = 400 a 1000
Bias	Baixo (Low)
Interferência (%)	Alfa $\tau_\alpha = 1,6$; Beta $\tau_\beta = 3,1$; Total $\tau = 4,7$
Descriminação alfa / beta	PSA = 69
Eficiência	$E_\alpha = 0,923$; $E_\beta = 0,875$
Tempo de contagem	100 minutos: dois ciclos com uma repetição
AMD	Alfa = $0,048 \text{ Bq.L}^{-1}$; Beta = $0,094 \text{ Bq.L}^{-1}$

Fonte: A Autora (2019).

Das informações da Tabela 14, são destacados os parâmetros de eficiência e AMD, indicando um bom desempenho da técnica de análise, permitindo a obtenção de alta eficiência de contagem, considerando os valores de 88% para emissores beta e 92% para emissores alfa.

A sensibilidade da técnica também foi considerada adequada, pois os valores da AMD são uma ordem de grandeza menor que os correspondentes valores máximos permitidos para os índices totais de atividade alfa e beta. Também é importante observar que, os tempos de medição são relativamente baixos, o que aumenta a produtividade das análises.

Comparando esses resultados com os de referência, relatados na literatura para a implementação do protocolo (Tabela 15), pode-se concluir que, os resultados são semelhantes

e, em alguns casos, melhores. Uma análise dos dados dessa tabela permite observar que o valor obtido para interferência total neste trabalho, é muito similar com os relatados por Faria (2013) e Mingote (2013) sendo todos inferiores a 5%.

Para a medição beta, o valor de interferência determinado foi mais alto quando comparado ao obtido para a medição alfa, o que resultou em uma menor eficiência da contagem beta. O comportamento descrito acima foi similar ao obtido por Farias (2013) e Mingote (2013), para os parâmetros de calibração em seus respectivos trabalhos.

Tabela 15 – Comparação dos parâmetros de medição alfa e beta total por ECL.

Parâmetro	Presente trabalho	FARIA, 2013	MINGOTE, 2013
τ (%)	4,7	5,1	4,2
τ_{α} (%)	1,6	1,3	1,7
τ_{β} (%)	3,1	3,8	2,5
E_{α}	92,3	91,1	99,9
E_{β}	87,5	84,2	70,0
AMD α (Bq.L ⁻¹)	0,049	0,031	0,04
AMD β (Bq.L ⁻¹)	0,094	0,091	0,12

Fonte: A Autora (2019).

O valor medido para a eficiência de contagem alfa foi melhor do que o relatado por Faria, 2013, embora tenha sido inferior ao calculado por Mingote (2013). Ao contrário, para a eficiência de contagem beta, o valor obtido foi maior, quando comparado com os citados nas referências, sendo consideravelmente superior ao indicado por Mingote. Essa diferença pode ser devido ao fato da autora ter utilizado um coquetel de cintilação e condições químicas diferentes (HNO₃ para dissolver o resíduo de evaporação). Por tanto, devem ser consideradas possíveis interferências na eficiência de contagem devidas ao quenching químico. De acordo com a literatura, o fenômeno afeta mais a eficiência de contagem das medições betas (MINGOTE, 2015; MOEBIUS, 2018).

5.1.2 Garantia da qualidade do procedimento analítico

Os valores obtidos neste trabalho foram comparados com os relatados para a amostra de Referência 432 (padrão α β em água) do Programa Nacional de Intercomparação

organizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria - PNI/IRD, com o objetivo de avaliar a exatidão do procedimento analítico.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de E_n usados para avaliar o desempenho do procedimento analítico, bem como, as concentrações e as correspondentes incertezas analíticas, para um nível de confiança de 95%.

Tabela 16 – Controle de qualidade para as medidas alfa e beta total.

Parâmetro	Réplica	Concentração de atividade (Bq.L ⁻¹)		Número E_n
		Valor obtido	Valor de referência	
Alfa total	A	0,601 ± 0,158	0,660 ± 0,130	-0,290
	B	0,593 ± 0,187		-0,293
Beta total	A	1,996 ± 0,490	2,170 ± 0,430	-0,267
	B	1,978 ± 0,610		-0,256

Fonte: A Autora (2019).

Como observado, todos os valores do Número E_n calculados ficaram entre -1 e 1, variando entre -0,290 e -0,256. Por tanto, a partir desses resultados, considera-se que não existem diferenças significativas no nível de confiança de 95% para as atividades calculadas e os valores relatados na amostra de Referência 432, o que garantiu a qualidade do procedimento analítico para as determinações alfa e beta total em água usando Espectrometria de Cintilação Líquida (ISO, 2005).

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Para avaliar o comportamento dos parâmetros estudados, foi realizada a estatística descritiva de cada variável analisada, resumindo assim, as suas principais características, considerando os parâmetros de tendência central e de dispersão dos dados.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados da análise exploratório dos dados. A informação inclui os indicadores de tendência central média e mediana, bem como, os parâmetros indicativos de dispersão: desvio padrão (DP), coeficiente de variação (CV) e os valores extremos: mínimos (MIN) e máximos (MAX).

Com base nos dados apresentados na Tabela 17, quando comparados os valores da média e mediana de cada parâmetro, observa-se que, para a temperatura, o pH e as concentrações de potássio, o comportamento dos dados são semelhantes, indicando uma distribuição mais homogênea. Esses parâmetros também apresentam os menores coeficientes

de variação (inferiores a 15%), o que indica baixa dispersão dos dados. Em geral, os resultados sugerem que os dados desses parâmetros seguem uma distribuição normal e podem ser bem caracterizados pela média. Para os demais parâmetros, verifica-se acentuada dispersão, expressa pelo coeficiente de variação, que apresenta valores superiores a 60% para os sólidos totais dissolvidos, a condutividade elétrica e o conteúdo de sódio, indicando assim, uma forte influência dos valores extremos no conjunto de dados, e em consequência, esses valores foram caracterizados pela mediana.

Tabela 17 – Estatística descritiva dos parâmetros físico químicos nas águas de poços.

Parâmetro	Unidade	Média	Mediana	DP	CV (%)	MIN	MÁX
T	°C	29,6	29,9	1,36	4	26,3	30,7
pH		7,46	7,76	0,56	8	6,29	8,00
AT	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	302	299	70	23	179	428
STD	mg.L ⁻¹	1.058	690	652	61	248	2.063
CE	µS cm ⁻¹	1.539	985	1.024	66	382	3.275
Na ⁺	mg.L ⁻¹	180	153	137	75	39	453
K ⁺	mg.L ⁻¹	5,3	5,4	0,7	14	4,4	6,4
Ca ²⁺	mg.L ⁻¹	20,4	16,2	16,9	82	4,8	47,5
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	6,4	3,3	3,3	52	2,4	12,4

T: temperatura, pH: potencial de hidrogênio, AT: alcalinidade total,

STD: sólidos totais dissolvidos, CE: condutividade elétrica

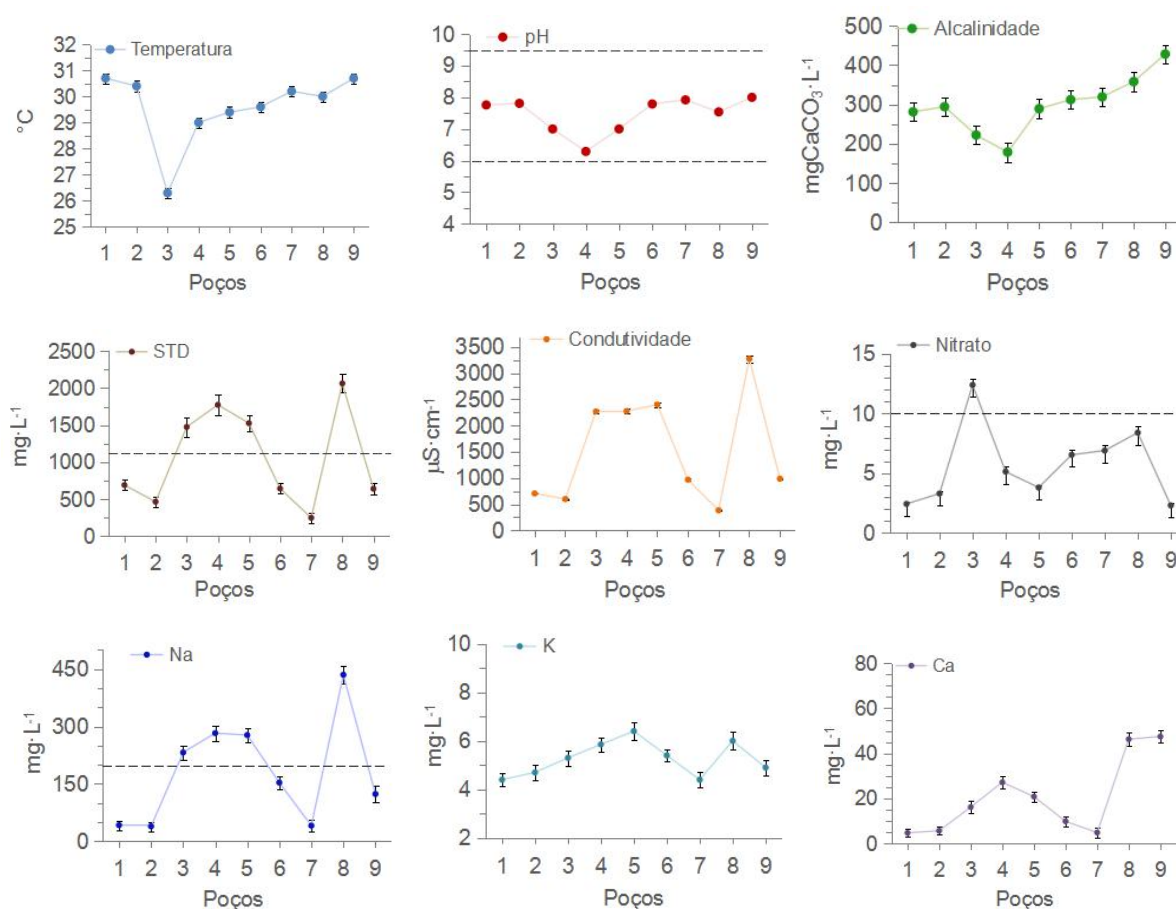
Para todas as variáveis o número de observações (N) foi igual a 9.

Fonte: A Autora (2019).

Para explicar esse comportamento e de acordo com autores como Bonotto (2014) e Casali (2008) a variabilidade encontrada fundamenta-se, dentre outros fatores, pela influência diferenciada da formação geológica onde a água foi armazenada, resultando em uma alteração significativa da sua composição química. Adicionalmente, deve levar em consideração a baixa quantidade de poços analisados (N = 9), com influência diretamente na estatística dos resultados, sendo recomendado o aumento do número de observações em estudos posteriores.

A Figura 15 apresenta os gráficos de valores individuais para as variáveis físico-químicas analisadas, com os seus respectivos erros associados, expressos em termos de desvio padrão. A linha tracejada que aparece nos gráficos para o Na, STD e nitratos, representa o valor máximo permitido para o parâmetro, segundo a Portaria de Consolidação nº. 5 (2017). No caso do pH, é regulamentado uma faixa de valores entre 6,0 a 9,5. Uma análise individual de cada parâmetro físico-químico foi feita posteriormente.

Figura 15 – Gráficos dos parâmetros físico-químicos das águas de poços.



Fonte: A Autora (2019).

Como indicado na Tabela 17, as temperaturas das águas dos poços apresentaram valores na faixa de 26,3 a 30,7°C e média aritmética de 29,6°C. A partir dessas medidas, de acordo com Bonotto (2014) e segundo as diretrizes do Código Brasileiro de Águas Minerais para temperatura (DFPM, 1966), três categorias podem ser definidas para as águas de poço: fria ($T < 25^{\circ}\text{C}$), hipotérmica ($25 \leq T \leq 33^{\circ}\text{C}$) e mesotérmica ($33 \leq T \leq 36^{\circ}\text{C}$). Obedecendo a esse critério, as águas dos poços analisadas são classificadas como hipotérmicas. Embora a faixa de valores seja pequena, no gráfico da Figura 15, chama a atenção o valor de temperatura da amostra 3, que se afasta do comportamento geral, próximo a 30°C.

Os valores de pH medidos (6,29 a 8,00) permitem classificar a maioria das águas como ligeiramente alcalinas. Apenas a amostra quatro (P4) apresentou um valor ligeiramente ácido (pH igual a 6,29). De acordo com ANA (2002), os valores de pH obtidos são representativos das águas subterrâneas, as quais apresentam resultados entre 5,5 a 8,5. A pouca variação entre os valores ($\text{CV} = 8,5\%$), e o fato do pH se encontrar na faixa ligeiramente básica, pode ser explicado por uma elevada concentração de íons causadores da alcalinidade.

Um aspecto a notar refere-se que, os valores de pH estão dentro dos limites da Portaria de Consolidação nº. 5 do 2017, (valores permitidos de pH, na faixa de 6,0 a 9,5), considerando com base neste parâmetro que as águas dos poços analisados são adequadas para o consumo.

Como observado na Figura 15, as medidas de alcalinidade mostraram valores superiores a $150 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Sabe-se que, a alcalinidade total de uma água é causada pela presença de íons OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- , (devido ao equilíbrio gás carbônico/bicarbonato/carbonato) e está relacionada à capacidade tamponante da água quando acontece uma diminuição do pH por uma ação externa (chuva ácida, por exemplo) através do deslocamento deste equilíbrio (VON SPERLING, 2005). Apoiando a explicação anterior, pode-se dizer que, a amostra 4 apresenta menor capacidade tamponante, conforme sugere o valor de alcalinidade ($179 \text{ mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$), correspondendo também com o menor valor de pH (6,29) medido entre as amostras.

Para as variáveis sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade elétrica (CE), os resultados foram muito dispersos. Para os primeiros, os valores variaram entre 248 a $2.063 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A condutividade por sua vez, apresentou valores extremos de 382 e $3.275 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Note-se que, para ambos os parâmetros foram obtidos resultados com valores mais altos nos mesmos pontos de amostragem (P3, P4, P5 e P8), sendo todos localizados no município São José de Sabugi. Para o caso da condutividade elétrica, essas amostras apresentaram valores superiores a $1.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que sugere a ocorrência de processos de salinização.

De acordo com os valores de STD, as águas subterrâneas podem ser classificadas em doces, salobras ou salgadas. As águas doces apresentam valores de 0 a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, as águas salobras contêm de 500 a $1.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e as salgadas apresentam concentrações com valores acima de $1.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (SRH, 2009). Neste aspecto, os poços P2 e P7 correspondem a água doce, quatro apresentam águas salobres (P1, P3, P6 e P9), ficando 3 poços com características salgadas (P4, P5 e P8).

Considerando o padrão de potabilidade, a normativa estabelece limite máximo de $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para os teores de sólidos totais dissolvidos em águas subterrâneas para o consumo humano. Verificou-se que, quase a metade dos poços avaliados, o seja 44,4%, apresentaram teores de STD superiores ao estabelecido pela legislação.

Nos gráficos da Figura 15 também se observa comportamento similar para STD e CE, o que sugere uma forte relação entre elas, sendo corroborada a partir da determinação do coeficiente de correlação de Pearson ($r = 0,9654$), para um nível de confiança de 95%. Finalmente, tendo em conta os valores dos coeficientes de variação para os STD e a CE,

ambos superiores a 60%, pode-se inferir uma diferenciada composição de cátions e ânions para as águas da área de estudo.

Em relação aos cátions majoritários, encontrou-se também um comportamento muito variável para Na^+ e Ca^{2+} , sendo estes, os parâmetros físico-químicos com maior variabilidade no sistema estudado, com coeficientes de variação de 75% e 83% respectivamente. Diferentemente, os níveis de potássio nas águas foram muito menores e mais homogêneos quando comparados com os íons anteriores.

Ainda com base nos gráficos da Figura 15, dos três cátions pode-se observar, em geral, um padrão de comportamento similar: valores menores para as amostras dos pontos P1, P6 e P7 e mais elevados para P4, P5 e P8. Os resultados sugerem que, essencialmente, esses elementos procedem de uma fonte comum.

O padrão de comportamento também é similar ao que apresentam os dados para STD e CE, especialmente no caso do sódio, indicando que esse elemento tem uma grande contribuição para os valores de STD e CE. Para as águas dos nove poços estudados, em geral, o conteúdo dos cátions apresentou o seguinte comportamento $\text{Na}^+ \gg \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$.

Os baixos valores de íons de potássio medidos podem ser justificados pelo fato do elemento apresentar forte afinidade pelos minerais da fase argilosa do solo, resultando numa diminuição de sua concentração nas águas subterrâneas (SILVA, 2014). Segundo Feitosa (2008), os teores de potássio nas águas subterrâneas são inferiores a 10 mg.L^{-1} , sendo mais frequentes entre 1 e 5 mg.L^{-1} , intervalo de valores que corresponde ao obtido no presente estudo.

Quando considerado o padrão organoléptico de potabilidade, medidas maiores que 200 mg.L^{-1} para o sódio foram encontradas nas águas dos poços P3, P4, P5 e P8, resultando para este último, o valor máximo de 453 mg.L^{-1} . Nestas condições, a água procedente dos poços supracitados poderia ser rejeitada ao consumo humano.

Os íons nitrato medidos nas águas apresentaram os menores valores de concentração quando comparados com os outros parâmetros químicos, variando na faixa de $2,4 \text{ mg.L}^{-1}$ a $12,4 \text{ mg.L}^{-1}$. O nitrato é um íon de grande mobilidade que é facilmente movido das camadas superiores do solo para as águas subterrâneas. Sabe-se que, o nitrogênio e seus compostos geralmente não são encontrados nas rochas da crosta terrestre. Em águas subterrâneas não poluídas, geralmente apresentam teores entre 0,1 a 10 mg.L^{-1} , sendo que, valores superiores são indicativos de contaminação por esgotos, fossas sépticas, lixão, aterro sanitário, cemitérios, adubos, dentre outros resíduos (FEITOSA, 2008). Apenas uma amostra (P3) apresentou valores acima de 10 mg.L^{-1} , superando o indicado na normativa. Importante notar

que, o poço P3, encontra-se situado na área povoada do sítio Riacho da Serra, o que sugere possíveis efeitos de contaminação por resíduos domésticos.

Na Tabela 18 são apresentados, a modo de comparação, os valores mínimos e máximos dos parâmetros físico-químicos obtidos no presente estudo e os referenciados por outros autores em áreas do semiárido do nordeste brasileiro.

Tabela 18 – Valores de parâmetros físico-químicos reportados na literatura.

Referência	pH	AT	CE	STD	Na	K	Ca
Neste trabalho	6,2- 8,0	179 - 428	382 - 3.275	248 - 2.063	39 - 453	4,4 - 6,4	4,8 - 47,5
Gomes, 2018	7,3 - 8,4	13 - 650	980 - 5.800	500 - 3.000	45 - 630	4,0 - 4,5	10,1 - 80,3
Lima, 2017	7,1 - 8,3	302 - 429	1.080 - 1.365	568 - 795	-	-	-
Bezelga, 2003	-	-	-	-	69 - 125	-	19,2 - 99,6

Unidades: AT: (mg CaCO₃.L⁻¹); CE: (μS.cm⁻¹); Na, K e Ca: (mg.L⁻¹).

Fonte: A Autora (2019).

Pode-se observar que os resultados relatados por Gomez (2018) e Lima (2017) são similares aos obtidos no presente estudo, especialmente para o sódio e potássio. Os resultados de Gomez destacam por valores máximos mais elevados para CE e STD. No estudo de Bezelga (2013) foram reportados resultados superiores para cálcio e inferiores para sódio, quando comparados com os resultados do presente trabalho, sugerindo que essas águas sejam do tipo cálcica e as águas do presente estudo possam ser consideradas do tipo sódica.

5.3 CARACTERIZAÇÃO RADIOLÓGICA

Na Tabela 19 são apresentados os resultados das médias de três réplicas para os parâmetros: atividade alfa total, atividade beta total e concentração de ²²²Rn, nas amostras de água de poços dos município de São Mamede (SM), São José de Sabugi (SJS), e Santa Luzia (SL), a partir das medida feitas no Contador de Cintilação Líquida de Ultrabaixa Radiação de Fundo (CCLUBR).

No cálculo dos parâmetros radiológicos, foi apresentado o valor médio da taxa de contagem (cpm) dos brancos analíticos correspondentes (branco alfa total: 0,913 ± 0,051 cpm, branco beta total: 3,358 ± 0,216 cpm e branco radônio: 2,139 ± 0,103 cpm). São indicados também, os parâmetros de tendência central e dispersão.

Tabela 19 – Estatística descritiva dos parâmetros radiológicos nas águas de poços.

Município	Poço	Concentração de atividade (Bq.L ⁻¹)		
		Alfa Total	Beta Total	²²² Rn
SM	P1	0,22 ± 0,08	0,34 ± 0,15	8,6 ± 0,9
SM	P2	0,12 ± 0,09	0,29 ± 0,09	9,4 ± 0,9
SJS	P3	3,41 ± 0,11	8,9 ± 0,20	1.107 ± 28,6
SJS	P4	3,96 ± 0,10	8,5 ± 0,20	316 ± 10,4
SJS	P5	3,51 ± 0,12	6,9 ± 0,21	278 ± 9,7
SJS	P6	1,43 ± 0,10	1,9 ± 0,12	239 ± 8,3
SJS	P7	0,31 ± 0,08	0,75 ± 0,10	19 ± 1,2
SJS	P8	2,81 ± 0,11	3,8 ± 0,10	49 ± 1,9
SL	P9	0,12 ± 0,09	0,57 ± 0,11	5,5 ± 0,9
Média Aritmética		1,77	3,56	226
Mediana		1,36	1,90	49
Desvio Padrão		1,6	3,6	354
CV (%)		93	102	157
Mínimo		0,12	0,29	5,5
Máximo		3,96	8,9	1.107

Fonte: A Autora (2019).

Na análise dos dados, para as concentrações de atividade alfa total, encontrou-se que, a menor concentração foi de 0,12 Bq.L⁻¹ (amostra P2) e um valor máximo de 3,96 Bq.L⁻¹ correspondente à amostra P4 da Tabela 20. Para esse parâmetro, o valor médio foi de 1,77 Bq.L⁻¹ e mediana de 1,36 Bq.L⁻¹. Para o índice de atividade beta total, o valor médio foi de 3,56 Bq.L⁻¹ e a mediana 1,90 Bq.L⁻¹, com valores extremos de 0,29 a 8,90 Bq.L⁻¹. De maneira semelhante as variáveis físico-químicas, os dados dispostos na Tabela 19 também apresentam grande dispersão para os valores dos índices de atividade alfa e beta total, bem como, os dados de concentração de atividade do ²²²Rn.

5.3.1 Atividades alfa e beta total

Quando considerado o valor de atividade alfa total nas diferentes amostras, pode-se observar grande diferença entre os dados. Embora em todas as amostras o valor do parâmetro foi superior ao AMD, foram encontrados resultados baixos em quatro amostras P1, P2, P7, P9, sendo até uma ordem menor que os valores medidos para o outro grupo composto pelas

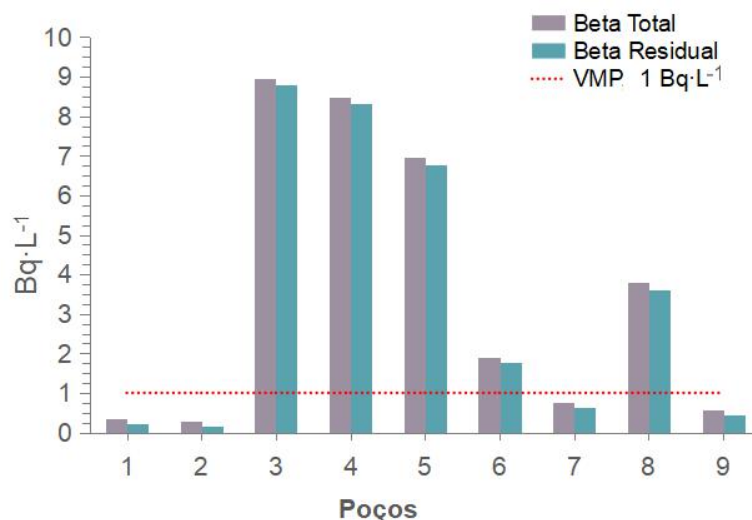
amostras dos poços P3, P4, P5, P6, P8. De fato, esse grupo de amostras apresentou atividades alfa total superior a $0,5 \text{ Bq.L}^{-1}$, valor limite estabelecido no padrão radiológico da Portaria de Consolidação N° 5, 2017 do Ministério da Saúde, destacando-se as amostras P3, P4 e P5 com valores que excedem em 7 (sete) vezes aquele indicado como referência, sendo todas, procedentes de poços localizados no Sítio Riacho da Serra no município São José de Sabugi na Paraíba.

Em relação à atividade beta total foi encontrado um comportamento similar ao obtido para os resultados de alfa total. Neste caso, convém destacar que, existem 5 (cinco) pontos que excederam em várias vezes o valor de triagem ($1,0 \text{ Bq.L}^{-1}$) da normativa supracitada. Novamente observa-se destaque para as amostras P3, P4 e P5 no grupo de cinco amostras que ultrapassaram o valor máximo permitido com resultados quase nove vezes superiores.

No entanto, para as amostras cujas concentrações de atividade beta total excederam o valor de referência, não se deve assumir imediatamente o não cumprimento do critério radiológico, sendo necessário avaliar a contribuição do ^{40}K . Segundo OMS (2011), o conteúdo de potássio, é mantido constante no organismo por uma série de processos fisiológicos, por isso a contribuição desse radionuclídeo não deve ser considerada na avaliação dos riscos devido ao consumo da água potável. Assim, o valor de atividade do radionuclídeo deve ser subtraído do valor da atividade beta total.

Considerando à abundância isotópica do ^{40}K , o resultado da determinação fotométrica do conteúdo de potássio pode ser usado para determinar a atividade do radionuclídeo. De acordo com OMS (2011) a atividade beta devido ao ^{40}K foi calculada usando um fator de $27,9 \text{ Bq.g}^{-1}$ de potássio total e os valores obtidos, subtraídos dos valores de atividade beta total. Para comparação, os valores de beta total e de atividade beta sem a contribuição do ^{40}K (aqui chamada de beta residual) são apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Valores de atividade beta total e residual nas amostras.



Fonte: A Autora (2019).

Pode-se observar que, as diferenças para os dois gráficos da Figura 16 são mínimas, indicando que o ^{40}K apenas contribui para o valor de atividade beta nas amostras. Nesse caso, são outros os radionuclídeos responsáveis pelos níveis de atividade beta medidos nas amostras.

5.3.2 Radônio

Os resultados para a concentração de ^{222}Rn que são mostrados na Tabela 19 indicam grande variação nos níveis desse gás nas amostras analisadas, com coeficiente de variação de 157%. A diferença significativa entre média amostral ($225,7 \text{ Bq.L}^{-1}$) e a sua respectiva mediana ($49,2 \text{ Bq.L}^{-1}$), é um indicador do carácter heterogêneo da distribuição dos dados. Esta variabilidade pode ser devida à alta mobilidade do radônio e às características hidrogeoquímicas do aquífero: permeabilidade e porosidade, principalmente à condição de aquífero fraturado. Deve levar-se em consideração também, a presença de concentrações anômalas de NORM nos minerais que conformam o sistema rochoso onde as águas são armazenadas.

Conforme mostram os resultados, 44% das amostras apresentaram valores acima da referência indicada pela Organização Mundial de Saúde, que é de 100 Bq.L^{-1} . O valor mais elevado corresponde à amostra P3 com $1.007 \pm 28,6 \text{ Bq.L}^{-1}$, dez vezes acima do valor de referência. Também as amostras P4, P5 e P6 apresentaram valores elevados em relação aquele de referência, no entanto, bem menores quando comparados com a amostra P3.

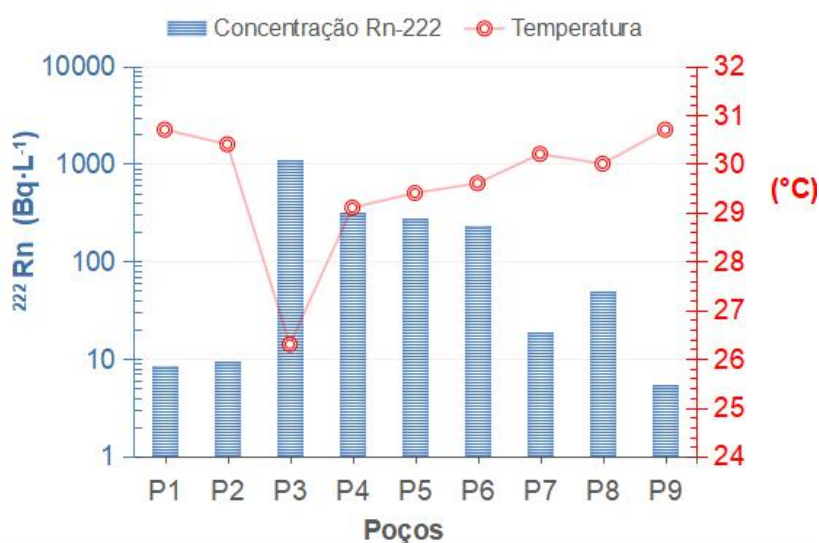
Quando comparados os resultados dos parâmetros radiológicos evidencia-se comportamento similar entre as amostras. De fato, para todas as amostras, a concentração de

atividade segue a sequência $^{222}\text{Rn} \gg \text{Beta total} > \text{Alfa total}$. Quando são considerados os valores de referência de cada parâmetro, praticamente as mesmas amostras aparecem com valores acima do valor limite para os três parâmetros: P3, P4, P5 e P6, sendo que P8 apresenta valores elevados para a concentração de atividade alfa e beta total.

Cabe ressaltar que, essas cinco amostras também excederam o valor máximo permitido para o sódio e para o total de sólidos dissolvidos, apresentando também altos valores de atividade alfa e beta total.

Conforme descrito na revisão da literatura (QUINDOS, 1995), o radônio é um gás com reatividade química muito baixa em condições normais, sendo a sua solubilidade na água fundamentalmente governada por fatores físicos, como a temperatura. A Figura 17 mostra o gráfico de distribuição da concentração de atividade de ^{222}Rn em função da temperatura das amostras.

Figura 17 – Comportamento da concentração de ^{222}Rn com a temperatura da água.



Fonte: A Autora (2019).

O gráfico de distribuição dos dados apresentado acima, mostra a influência diferenciada da temperatura na concentração de atividade de ^{222}Rn nas amostras analisadas. As amostras com temperaturas mais elevadas (perto de 31°C) apresentaram os menores valores de radônio, especialmente P1, P2 e P9, no entanto, a amostra P3 com o menor valor de temperatura apresenta a maior concentração do radionuclídeo. Importante destacar que os poços P1 e P9 são poços do tipo amazonas e apresentam os menores valores de profundidades (8 m e 6 m respectivamente) como indicado na tabela 12. Este fato pode justificar os valores de temperatura mais altos medidos nas águas desses poços, que por ser mais rasos estão

sujeitos a maior insolação, aumentando a temperatura da água e diminuindo a concentração de radônio.

Na Tabela 20, são observados os índices alfa total, beta total e as concentrações de radônio nas águas analisadas neste estudo e outros trabalhos, nesse caso, águas subterrâneas de aquíferos com geologia similar.

Pode-se apreciar que para as concentrações alfa e beta total, a comparação entre os valores extremos evidenciam que as atividades medidas, podem ser consideradas diferenciadas quando comparadas as outras regiões do Brasil e de outros países. Para ambas as variáveis, os valores máximos calculados no presente estudo, resultaram mais elevados que os valores relatados por outros autores Bonotto (2019), Souza (2011) e Cfarku (2014).

Tabela 20 – Comparação das atividades (Bq.L⁻¹) obtidas e algumas reportadas na literatura.

Referência	Alfa total	Beta total	País, região	Geologia
Presente trabalho	0,12 - 3,90	0,29 - 8,90	Brasil, Paraíba	Granitos, gnaisse
Bonotto (2019)	0,10 - 0,800	0,12 - 7,68	Brasil, Paraná	Granitos, gnaisse
Souza (2011)	0,04- - 0,84	0,45 - 3,00	Brasil, Bahia	Complexo gnéissico
Cfarku (2014)	0,012 - 1,22-	0,08 - 6,74	Albânia	Rochas ígneas
Referência	²²² Rn		País, região	Geologia
Presente trabalho	5,5 - 1107,0		Brasil, Paraíba	Granitos, gnaisse
Bonotto (2014)	0,02 - 112,5		Brasil, Paraná	Granitos, gnaisse
Correa. (2014)	6 - 215		Brasil, Curitiba	Granitos
Almeida (2004)	1 - 1029		Espanha, Galicia	Rochas graníticas
Vinson (2008)	158 - 811		E.U, North Carolina	Granitos, gnaisse
Skeppström (2006)	4 - 63560		Suécia, Stockholm	Rochas cristalinas

Fonte: A Autora (2019).

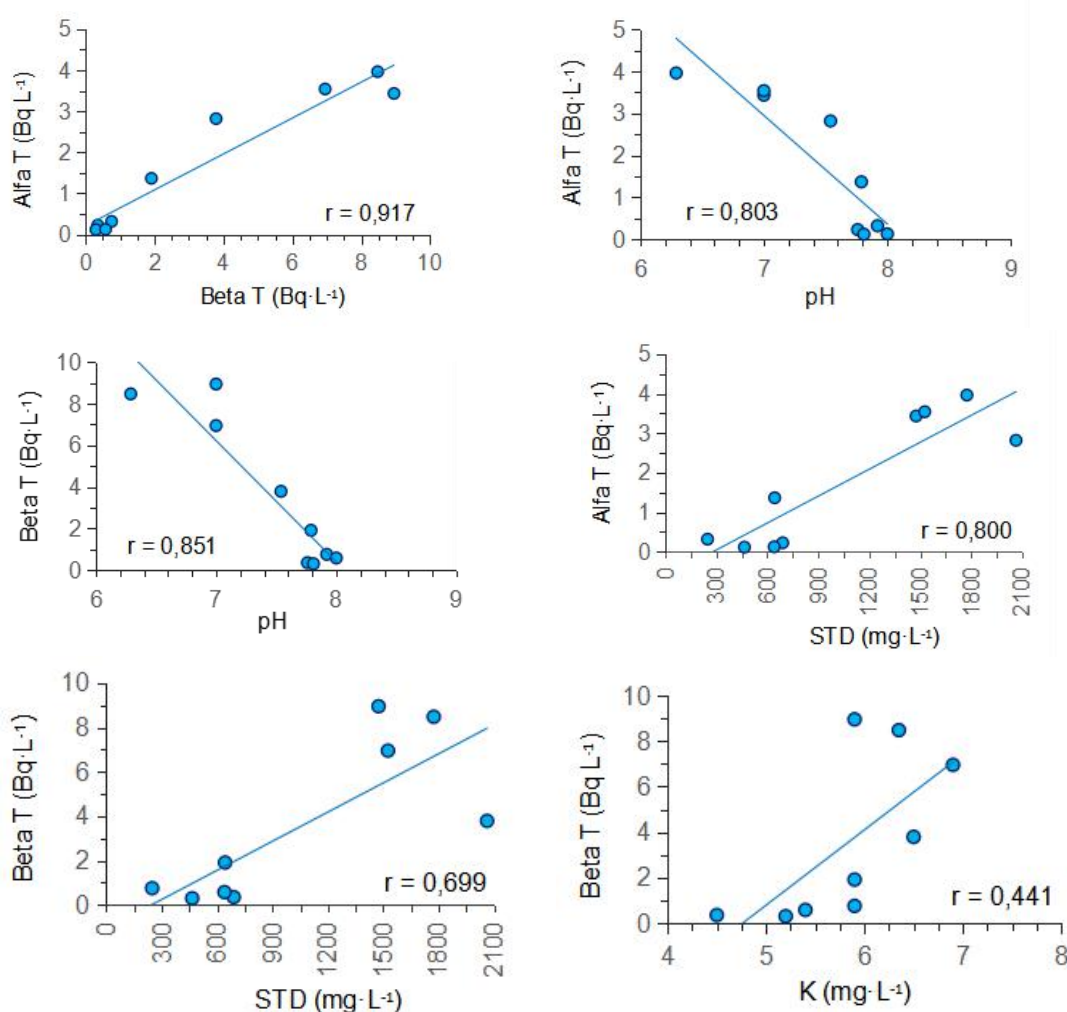
Para as concentrações de ²²²Rn obtidas, pode-se observar que, de forma geral, estão dentro da faixa de valores reportados na maioria dos trabalhos. Os resultados dos trabalhos realizados no Brasil e relatados por Bonotto (2014), Correa (2014) e Almeida (2004), são similares aos obtidos no presente trabalho, sendo o valor máximo de concentração do radônio uma ordem de grandeza maior.

5.4 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO

Para avaliar se os processos geoquímicos relacionados à dissolução na matriz aquosa dos radionuclídeos presentes na rocha e que são influenciados pelos parâmetros físico-químicos, foi realizada uma análise de correlação. Os gráficos das correlações bivariadas são apresentados na Figura 18

Os resultados indicaram fortes correlações entre as atividades alfa e beta total com o pH ($r = -0,803$ e $r = -0,851$ respectivamente). Além disso, foi observada também para atividade alfa total uma correlação forte com os STD ($r = 0,800$), bem como, correlação entre as concentrações de atividade alfa e beta total ($r = 0,917$). No entanto, a correlação entre as variáveis beta total e conteúdo de K em água, pode-se considerar desprezível, como indica o valor do coeficiente de correlação, $r = 0,441$.

Figura 18 – Correlação dos parâmetros do padrão radiológico.



Fonte: A Autora (2019).

A forte correlação entre as concentrações de atividade alfa e beta total é um reflexo do perfil de distribuição desses parâmetros, que apresentaram comportamento semelhante nas

amostras e um indicativo de que os processos geoquímicos que governam o aquífero influenciam de modo similar na solubilidade dos radionuclídeos responsáveis pelas atividades medidas. Por exemplo, a diminuição do pH favorece a dissolução dos minerais, aportando radionuclídeos e outros elementos às águas. Por sua vez, a presença de níveis elevados de sais dissolvidas também pode contribuir para manter em solução radionuclídeos dissolvidos, relacionado à formação de complexos solúveis com ânions como (bi)carbonato, cloretos e fosfatos, bem como, evitando a ocorrência de processos de troca iônica.

Sabe-se que a atividade beta total numa amostra está relacionada com a sua concentração de potássio total, de maneira que o aumento na concentração do elemento resulta em aumento dos níveis de emissões beta do ^{40}K . No entanto, conforme indicado anteriormente, a contribuição do ^{40}K para a atividade beta total é pequena, o que é refletido no valor do coeficiente de correlação relativamente pequeno, o menor dos encontrados para as diferentes correlações.

5.4.1 Estudo geológico

Os resultados obtidos de atividade alfa e beta total, considerando a variabilidade encontrada e os níveis dos parâmetros medidos, podem estar relacionados à geologia diferenciada da área de estudo. Para avaliar essa influência são apresentados na Figura 19, mapas que correlacionam os resultados dos parâmetros de qualidade avaliados no estudo com a geologia da área. Para simplificar a análise, os símbolos representam valores inferiores (rombo vermelho) e superiores (círculo amarelo) ao valor máximo permitido para cada parâmetro, respectivamente.

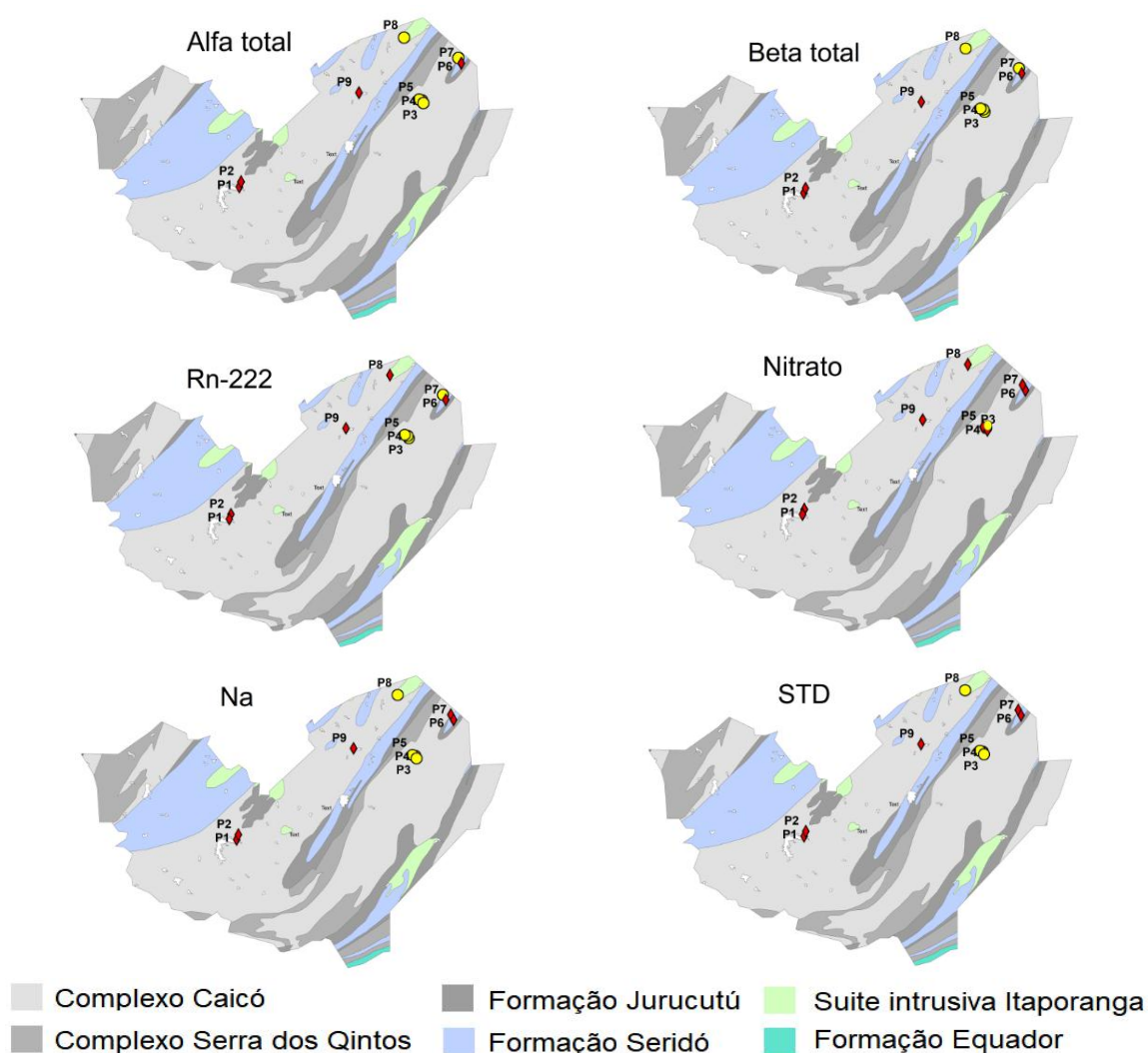
Na área de estudo, predomina a geologia do complexo de Caicó, formada principalmente por ortognosse-granodiorito tonalítico e migmatita. Sete dos nove poços analisados estão localizados nesta geologia, para os quais foram obtidos resultados contrastantes. Os poços P3, P4, P5 e P6, localizados em áreas vizinhas, apresentaram os maiores valores dos parâmetros radiológicos medidos (também de Na e STD), enquanto que os poços P1, P2 e P9 apresentaram resultados baixos para esses parâmetros. Esse resultado pode ser derivado de vários fatores, os quais são apresentados a seguir (CPRM, 2001).

- (a) Embora a geologia seja semelhante, mostrar-se que a formação não é uniforme, em relação ao conteúdo de minerais radioativos (CPRM, 2001).
- (b) As condições geoquímicas do aquífero podem ser diferentes nos pontos de amostragem, favorecendo a dissolução de certos minerais, proporcionando a disponibilidade de radionuclídeos e sais em certos locais com relação a outros com geologia semelhante (CPRM, 2001).

No poço P8, também foram registrados altos valores dos parâmetros alfa e beta total além do valor mais elevado de STD, sendo localizado em uma área em que a geologia corresponde a granitos e granodioritos da suíte Itaporanga. Deve-se notar que, os teores relativamente altos de minerais com U e Th também estão associados a este tipo de rocha.

O poço P7 está localizado na formação da Serra dos Quintos (xisto, gnaiss, mármore) e os parâmetros da água nesse ponto apresentam valores semelhantes aos de P1 e P2.

Figura 19 – Distribuição dos parâmetros químicos e radiológicos nos poços estudados.

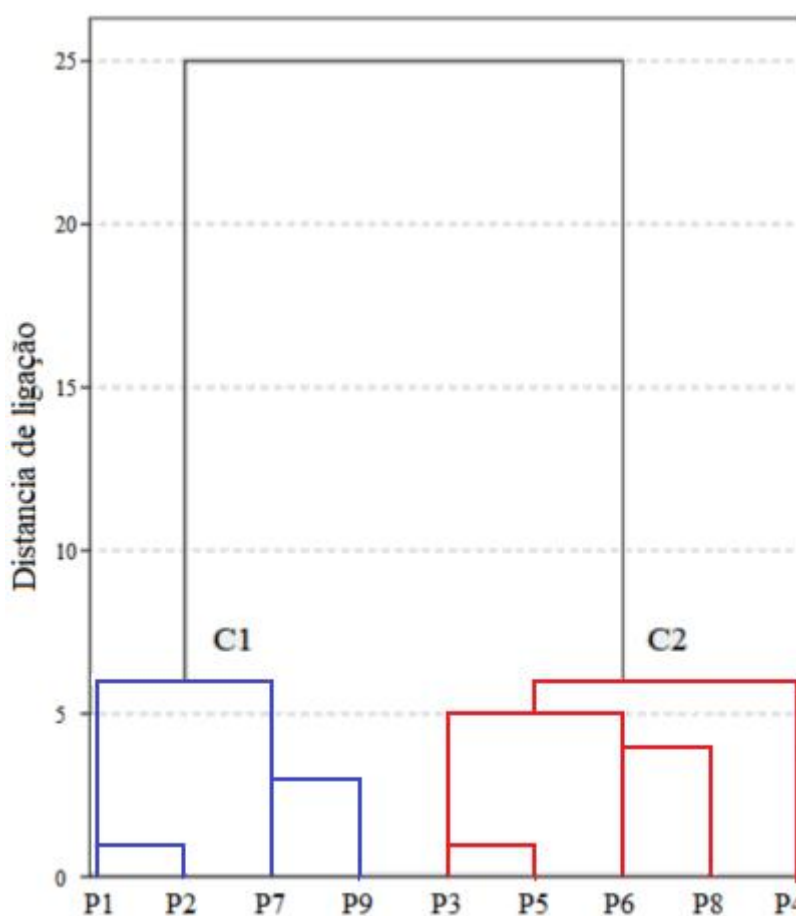


Fonte: A Autora (2019).

A partir dos valores dos diferentes parâmetros medidos, foi realizada uma análise de Cluster Hierárquica (ACH). O objetivo da análise foi aproveitar a potencialidade da técnica multivariada para encontrar similaridades entre as amostras utilizando os resultados obtidos para os parâmetros do padrão de potabilidade analisados: atividade alfa e beta total, sólidos totais dissolvidos, sódio e nitrato, bem como, atividade de ^{222}Rn . Na Figura 20 é apresentado o dendrograma resultante da ACH.

Pode-se observar que a classificação resulta na formação de dois clusters, C1 e C2, sendo que em C1 são agrupadas 44% das amostras e em C2 o restante, que é 56%. É importante salientar que o segundo cluster foi formado pelas amostras P3, P4, P5, P6 e P8, todas com valores elevados dos parâmetros de qualidade considerados. Por sua vez, o cluster C1 agrupa as amostras caracterizadas por apresentar valores baixos dos parâmetros, sempre menores que o valor máximo permitido.

Figura 20 – Dendrograma resultante da análise de Cluster Hierárquico.



Fonte: A autora (2019).

Assim, o resultado da classificação indica que mais da metade das fontes de água analisadas (cluster C2), todas localizadas no município de São José de Sabugi, são inadequadas para consumo. Por sua vez, as fontes de água com qualidade adequada, considerando os parâmetros medidos, são representadas pelas amostras do cluster 1. O resultado também demonstra a efetividade da ferramenta estatística para identificar padrões característicos entre as amostras, simplificando a análise de dados complexos que resultam da medida de múltiplas variáveis.

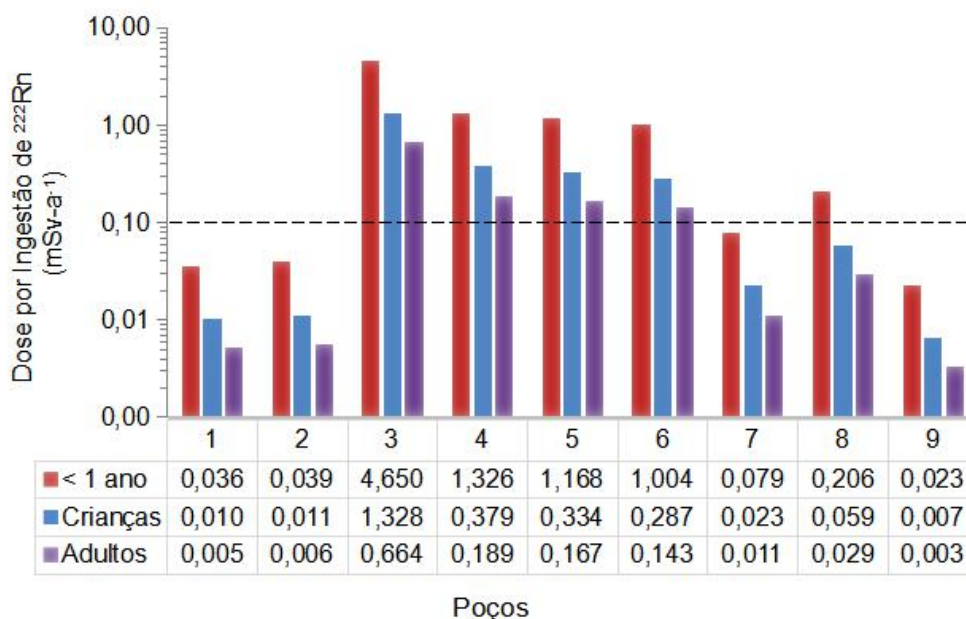
5.5 CÁLCULO DE DOSES EFETIVAS PARA ^{222}Rn

O consumo direto de águas com apreciáveis conteúdos de material radioativo pode contribuir para o aumento da dose efetiva anual recebida pela população, potencializando o risco à saúde das pessoas. Tendo em conta esse princípio e considerando os teores anômalos de ^{222}Rn medidos nas águas dos poços da região de estudo, foram estimados os valores de dose efetiva anual por ingestão considerando a Equação 12 (epígrafe 4.6) para diferentes idades. Os resultados são mostrados na Figura 21, onde a linha tracejada indica o valor de referência adotado pela Organização Mundial de Saúde (OMS, 2011), que representa o risco adicional para a saúde decorrente da exposição a uma dose anual de 0,1 mSv devido à ingestão do ^{222}Rn e seus descendentes, presentes na água potável. Na tabela adicionada à figura estão indicadas as doses efetivas calculadas para cada poço, obtidas para três grupos com diferentes idades.

Da análise do gráfico verifica-se que, em todos os casos, as doses mais elevadas foram observadas para indivíduos com idade inferior a 1 ano (em primeiro lugar), seguido pelo grupo que representa o conjunto do restante das crianças, sendo os grupos etários com maior risco potencial.

Por apresentar as maiores concentrações de ^{222}Rn , as doses mais elevadas são derivadas do consumo das águas dos poços P3, P4, P5 e P6, para os três grupos etários, sendo P3 o poço com o valor máximo de dose associada, superando em 46 vezes o valor de referência.

Figura 21 – Dose efetiva provocada pela ingestão de ^{222}Rn e seus descendentes por grupo de faixa etária.



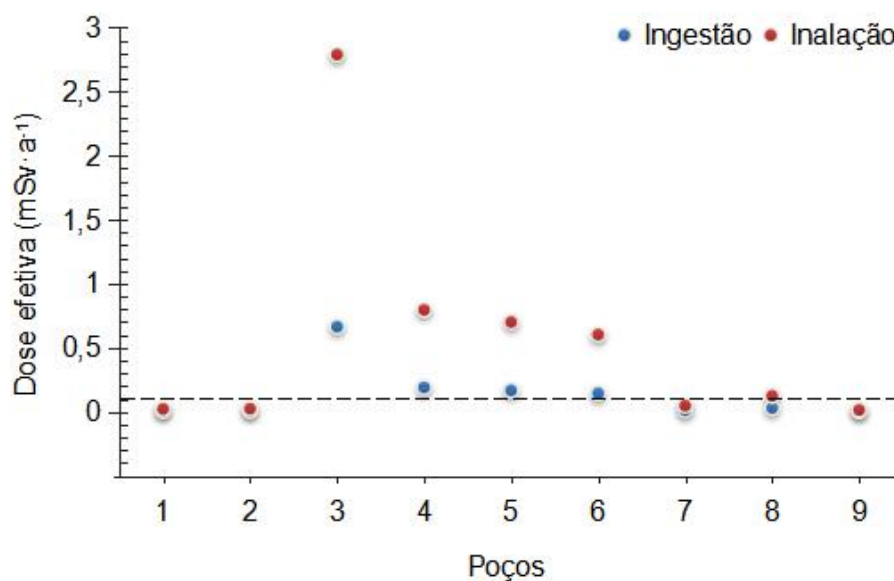
Fonte: A Autora (2019).

Embora as águas procedentes das fontes P7 e P8 estejam associadas doses menores, quando comparadas aos outros poços, deve-se considerar que, o consumo da água do poço P8 por crianças com idades menores que 1 ano, ocasiona doses acima do valor de referência. É importante notar que, todos os poços mencionados anteriormente (P3, P4, P5, P6 e P8), estão localizados no município de São José de Sabugi, o que caracteriza o consumo potencial dessas águas, como sendo risco para a saúde dos seus habitantes.

Em contrapartida, para as três faixas etárias, as doses efetivas anuais associadas ao consumo das águas de poços nas áreas rurais dos municípios São Mamede (P1 e P2) e Santa Luzia (P9), estiveram abaixo do valor de referência. Isso indica que as águas dos poços destes municípios não representam um risco radiológico para a população quanto à incorporação de ^{222}Rn e seus descendentes por ingestão.

A Figura 22 representa a comparação dos resultados obtidos para as doses por inalação com os valores de doses por ingestão, para o grupo adulto. Como observado, as doses devidas à inalação do radônio são superiores em relação às calculadas para a ingestão, sendo consideravelmente maior a diferença para aquelas amostras que apresentam altos níveis de ^{222}Rn ($P3 > P4 > P5 > P6$).

Figura 22 – Comparativo das doses por inalação e digestão.



Fonte: A Autora (2019).

Apesar de algumas incertezas quanto aos valores reais do coeficiente de transferência do radônio da água para o ar (coeficiente $R_{w/a}$) para qualquer condição doméstica particular, o principal risco radiológico para a saúde da população é devido à inalação do radônio que escapa das águas procedentes dos poços P3, P4, P5 e P6; as quais são utilizadas na condição de água bruta, o seja, sem o tratamento adequado.

6 CONCLUSÕES

- a) A qualidade química predominante para as fontes de água analisadas é deficiente conforme indicam os níveis superiores aos estabelecidos pela normativa de água potável para os parâmetros sódio (Na), sólidos totais dissolvidos (STD) e nitratos.
- b) A qualidade radiológica dessas fontes de água também se mostrou inadequado para o consumo humano, considerando os elevados níveis de atividade alfa e beta total, assim como, as concentrações de radônio, com valores superiores aos recomendados.
- c) A composição química e radiométrica da água são influenciadas pela geologia do aquífero, sendo os parâmetros físico-químicos os que controlam a solubilidade de diferentes elementos nas águas. Comprovou-se que essa situação apresenta variações entre as diferentes localidades estudadas.
- d) Para a população da região percebe-se potencial risco de exposição ao radônio, evidenciado pelos níveis diferenciados das doses devida à ingestão de água. Confirmou-se também que doses mais altas são decorrentes da inalação do radônio que é liberado da água para o ambiente interno, durante as atividades domésticas.
- e) As características químicas e radiológicas de várias fontes de água revelam a necessidade de realizar o seu tratamento adequado antes da disponibilidade para o consumo humano.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para próximos estudos realizar medidas de concentração do ^{222}Rn na torneira das residências, para ter uma avaliação mais realista, que tenha em conta as perdas que possam acontecer durante o transporte da água desde os poços até o momento de seu consumo pela população.

Tendo em consideração os valores diferenciados de radioatividades nas águas dos poços do município São José de Sabugi, recomenda-se aumentar o grupo amostral, , realizando amostragens e medidas com base na sazonalidade, além de caracterizar individualmente os radionuclídeos responsáveis pela dosimetria radioecológica.

REFERÊNCIAS

- ABAS. **Caderno técnico N° 5: águas subterrâneas: fontes legais e seguras de abastecimento**, São Paulo: Associação Brasileira de Águas subterrâneas, 2012.
- ALBARÈDE, F. **Geoquímica: uma introdução**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2011. 400 p.
- ALMEIDA, R. M. R.; LAURIA, D. C.; FERREIRA, A. C.; SRACEK, O. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 73, p. 323-334, 2004.
- AMARAL, R.; MORAIS, E. L.; DOS SANTOS J. J. A.; DA SILVA, A. N. C.; BEZERRA, J. D.; DOS SANTOS JUNIOR, O. P. Environmental ionizing radiation dose outdoor in an inhabited area with a high concentration of urano-phosphate in Northeast of Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 181, p. 181-189, 2018.
- ANA. **Águas Subterrâneas**. Superintendência de Informações Hidrológicas - SIH. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2002.
- ANA. **Panorama de qualidade das águas subterrâneas**. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2007. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua/agua-subterranea>> Acesso em: 22 jul. 2019.
- ANA. **Guia nacional de coleta e preservação de amostra: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas**. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2011.
- ANA. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: relatório pleno**. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2017. Disponível em: <http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conj2017_rel-1.pdf> Acesso em: 22 jul. 2019.
- APPLETON, J. D. Radon: sources, health risks, and hazard mapping. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 36, n. 1, p. 85-89, 2007.
- APPLETON, J. D. **Radon in air and water**. Chapter 11, Essentials of Medical Geology. Ed. Dordrecht, Netherlands, Springer, p. 239-277, 2013.
- ASTM D1943-05. **Standard test methods for alpha particle radioactivity of water**. American Society for Testing and Materials, 2012.
- ASTM D5072-09. **Standard Test Method for Radon in Drinking Water**. West Conshohocken, PA, 2016.
- ATWOOD, D. A. **Radionuclides in the Environment**, 1ª Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2013, 560 p.
- BAUTISTA, S. A. **Nuevos métodos luminiscentes para la determinación de pesticidas en aguas**. 2001. Tesis (Doctoral de química analítica) - Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias, Badajoz. España, 2001.

BEM, H.; PLOTA, U.; STANISZEWSKA, M.; BEM, E. M.; MAZUREK, D. Radon (^{222}Rn) in underground drinking water supplies of the Southern Greater Poland Region. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 299, p. 1307-1312, 2014.

BERTOLO, R. A.; HIRATA, R. C. A.; FERNANDES, A. J. Hidrogeoquímica das águas minerais envasadas do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 3, p. 515-529, 2007.

BEZELGA, C. I. **Influência da salinização em parâmetros de qualidade das águas subterrâneas na região costeira do Baixo Jaguaribe**. 90 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

BEZERRA, J. D.; DOS SANTOS JÚNIOR, J.A.; DOS SANTOS AMARAL, R.; MENEZES, R. S.; FERNÁNDEZ, Z. H.; DO NASCIMENTO S. J. M.; DA SILVA, A. N. C.; ROJAS, L. A. V. Thermoluminescent dosimetry in the evaluation of natural radioactivity indoor of homes near the uranium deposit of Paraíba, Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 179, p. 310-316, 2017.

BIRKS. **Organic scintillators and liquid scintillation counting**: proceedings of the International Conference on Organic Scintillator and Liquid Scintillation Counting, University of California, San Francisco, 1970. New York: Academic Press, 1979. 431 p.

BIZZI, L. A. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil**: texto, mapas & SIG. Brasília: Serviço Geológico do Brasil (CPRM), 2003. 692 p.

BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R.; ROSA, E. F. F. **Aquífero Guarani**: a verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba: GIA, 2004. 214 p.

BONOTTO, D. M. **Radioatividade nas águas da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo: UNESP, 2003. 251 p.

BONOTTO, D. M. ^{222}Rn , ^{220}Rn and other dissolved gases in mineral waters of southeast Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 132, p. 21-30, 2014

BONOTTO, D.M. Bonotto, D.M. Gross alpha/beta radioactivity and radiation dose in thermal and non-thermal spas groundwaters, **Heliyon**, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.>, 2019.

BRASIL. **Boletins DPFS - EPE - MA, 15 - Pedologia, 8**. Ministério da Agricultura. Levantamento Exploratório e de Reconhecimento dos Solos do Estado da Paraíba. Rio de Janeiro. Convênio MA/CONTA/USAID/BRASIL, 1972.

BRENNER, D. J.; DOLL, R.; GOODHEAD, D. T.; HALLA, E. J.; LANDE, C. E.; LITTLE, J. B.; LUBING, J. H.; PRESTON, D. L.; PRESTON, R. J.; PUSKIN, J. S.; RONE, E.; SACHSK, R. K.; SAMETL, J. M.; SETLOW, R. B.; ZAIDER, M. Cancer risks attributable to low doses of ionizing radiation: Assessing what we really know. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. November, v. 100, n. 24, p. 13761-13766, 2003.

BROOKS, F. D. Development of organic scintillators. **Nuclear Instruments and Methods**. v. 162, p. 477-505, 1979.

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

CARVALHO, F. P.; MADRUGA, M. J.; OLIVEIRA, J. M.; LOPES, I.; FERRADOR, G.; SEQUEIRA, M. M. (2008). Naturally occurring radionuclides in drinking water from Surface and groundwater reservoirs. In A. S. Paschoa & F. Steinhäusler (Eds.), *The Natural Radiation Environment (NRE VIII)*. **AIP Conference Proceedings** 1034 (pp.224-229). Melville, New York: American Institute of Physics.

CASALI, C. A. **Qualidade da água para consumo humano ofertada em escolas e comunidades rurais da região central do Rio Grande do Sul**. 2008. Tese (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Mariana, Mariana - RS, 2008.

CHAU, N. D. Radium isotopes in the Polish Outer Carpathian mineral waters of various chemical composition. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 112, p. 38-44, 2012.

CHEN, J. A discussion on issues with radon in drinking water. **Radiation Protection Dosimetry**, p. 1–6, 2019. doi:10.1093/rpd/ncz035

COLLAZO M. P.; MONTAÑO J. **Manual de água subterrânea**, Denad Internacional S.A, Montevideo, Uruguay, 2012, 121 p.

COOK, G. T. The conventional method of radiocarbon dating. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09414-8>.

CORRÊA, J. N., PASCHUK, S. A., KAPPKE, J., DENYAK, V., SCHELIN, V. R., CLARO, F., PERNA, A.F. REQUE, M., ROCHA, Z. SANTOS, T.O. Monitoramento da radioatividade alfa relacionada ao radônio-222 em águas de poços da região metropolitana de Curitiba (PR), **Eng Sanit Ambient**. v.20 n.2 |p. 243-250, 2015

CPRM. Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil, Sistema de Informações Geográficas - SIG. Mapas na escala 1:2.500.000. Brasília: Serviço Geológico do Brasil, 2001.

CRAWFORD-BROWN, D. J. Analysis of the health risk from ingested radon. In: COTHERN, C. R. & REBERS, P. A., Eds. **Radon, radium and uranium in drinking water**. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. p. 17-26, 1990.

CSN. Consejo de Seguridad Nuclear. **Colección Informes Técnicos No. 11**. Serie Vigilancia Radiológica Ambiental, procedimiento para la determinación de los índices de actividad alfa total y beta total en aguas potables mediante el método de concentración y detección por centelleo líquido. España, 2014.

DA SILVA, A. A. **Avaliação radiométrica em água subterrânea consumida em municípios das mesorregiões da Borborema, Central Potiguar e Sertão paraibano**. Tese

(Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

DAVIES, J. 1220 QUANTULUS **The Ultra Low-Level Liquid Scintillation Spectrometer**, (2006). Disponível em: http://www.resource.npl.co.uk/docs/science_technology/ionising%20radiation/clubs_groups/suf/jan2006/quantulus.pdf. Acesso em: 24 abr. 2019

DIMIZ, M. T. M.; OLIVEIRA, G. P. Caracterização geoambiental dos sertões do Seridó Potiguar como subsídio para o planejamento ambiental. **Revista Geonorte**, Edição Especial 4, v. 10, n. 1, p. 229-233, 2014.

DFPM. **The mining code, the mineral waters code and how applying research in a mineral deposit**, 8. ed., Rio de Janeiro: Division for Supporting the Mineral Production, 1966.

DRISCOLL, G. D.; CARTER, M. J.; WILLIAMSON, E. J.; PUTNAM, D. L. Hydrology of the Black Hills Area, South Dakota, **Water-Resources Investigations**, Report 02-4094, U.S. Geological Survey, 2002.

DUGGAL, V.; RANI, A.; BALARAM, V. Assessment of age-dependent radiation dose due to intake of uranium and thorium in drinking water from Sikar district, Rajasthan India. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 171, n. 2, p. 257-261, 2016.

ESCOBAR, V.G.; VERA T. F.; LOZANO, J. C.; MARTÍN S. A. Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in Aqueous Samples Using a Low-Level Liquid Scintillation Counter. **Applied Radiation and Isotopes**, n. 47, p. 861-867, 1996.

EISENBUD, M.; GESELL, T. **Environmental radioactivity from natural, industrial, and military sources**. Academic Press, 1997, 656p.

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

ESPINOZA C. Universidad De Chile. Curso: CI51J, Hidráulica de Aguas Subterráneas y su aprovechamiento. Facultad de Ciencias. Físicas y Matemáticas, 2011.

EURATOM Treaty. Council Directive 2013/51/Euratom of 22 October, 2013. Laying Down Requirements for the Protection of the Health of the General Public with Regard to Radioactive Substances in Water Intended for Human Consumption

FARIA, L. S. **Determinação da radioatividade natural de águas subterrânea e superficial de Brumadinho e Nova Lima, Brasil**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento e Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2013

FEITOSA, A. C.; FILHO J. M.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3. ed., Rio de Janeiro: CPRM: LABHID; 2008, 812 p.

FERREIRA, A. O. **Avaliação da radioatividade natural em algumas rochas graníticas do estado do Paraná e sua utilização na construção civil**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FIANCO, A. C. B. **Concentrações de radônio nas águas subterrâneas, rochas e solos de Porto Alegre - RS**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: UFRGS, 2011. 99 p.

FONOLLOSA, E.; PENALVER, A.; BORRULL, F.; AGUILAR, C. Radon in spring waters in the south of Catalonia. **J. Environ. Radioact.**, v. 151, p. 275-281, 2016.

FRANCISCO, P. R. M. e SANTOS, D. **Climatologia do Estado da Paraíba**. 1. ed. Campina Grande: EDUFCG, 2017. 75 p.

GIBSON J. A. B. **Modern techniques for measuring the quenching correction in a liquid scintillation counter**: a critical review. New York: Academic Press, 1980.

GOMES, M. A.; DA SILVA, E. V.; DOS SANTOS, L. C.; GUEDES, S.; FERREIRA, A. J. Avaliação hidroquímica e de parâmetros físico-químicos de qualidade das águas subterrâneas da zona urbana do Município de Sousa-PB. **Águas Subterrâneas**, v. 32, n. 2, p. 162-172, 2018.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; TATHAM, E. R. **Análise multivariada de dados**. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2009.

HANAN M. D.; WALEED M. A. Validation of ^{226}Ra and ^{228}Ra measurements in water samples using gamma spectrometric analysis. **Journal of Water Resource and Protection**, n. 5, p. 53 – 57, 2013.

HAYNES, M. W. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

HORROKS, D. L. **Applied liquid scintillation counting**. New York: Academic Press, 1974, p. 219.

IAEA. International Atomic Energy Agency. TECDOC-980. **Uranium exploration data and techniques applied to the preparation of radioelement maps**. Vienna, 1997, p. 237-255.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo do IBGE**. Disponível em: <<http://ibge.gov.br>> Acesso em: 15 de jan. 2019

ICRP. International Commission Radiation Protection. Las Recomendaciones de la Comisión Internacional de Protección Radiológica. **ICRP Publication 103**. Sociedad Española de Protección Radiológica, Madrid, 2007.

ICRP. International Commission Radiation Protection. Protection of the public in situation of prolonged radiation exposure. **ICRP Publication 82**, Oxford, New York: Pergamum Press, 1999.

ISO. International Organization for Standardization. **ISO 13528:2005**: Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Geneva, 2005, 66 p.

ISO - International organization for standardization. **ISO, N.9696, 2007**: Water quality-measurement of gross alpha activity in non-saline water-thicksource. Geneva, 2007.

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

ISO. International Organization for Standardization - **ISO 11704:2010**: Water quality - Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water - Liquid scintillation counting method. Geneva, 2010, 12 p.

JOBÁGY V.; WÄTJEN U.; MERESOVÁ. J. Current status of gross alpha/beta activity analysis. in water samples: a short overview of methods. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 286, p. 393-399, 2010.

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

JOBÁGY, V.; ALTZITZOGLOU, T.; MALO, P.; TANNER, V.; HULT, M. A brief overview on radon measurements in drinking water. **J. Environ Radioact**, v. 173, p. 18-24, 2017.

KAL'MUK, S. D.; MAKITRA, R. G.; PAL' CHIKOVA, E. Y. Solubility and Distribution of Radon in Organic Solvents. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 503-508, 2007.

KETCHAM, R. A. An improved method for determination of heat production with gamma-rays scintillation spectrometry. **Cherm. Geol.**, v. 130, p. 175-194, 1996.

KILIARI, T.; PASHALIDIS, I. Determination of aquatic radon by liquid scintillation counting and airborne radon monitoring system. **Radiation Measurement.**, v.43, p. 1463-1466, 2008.

KLESSINGER M., MICHL J. **Excited States and Photochemistry of Organic Molecules**, VCH: New York, 1995.

KNOLL G. **Radiation Detection and Measurement**. John Wiley and Sons, 2th edition, 2000, 826 p.

L'ANNUNZIATA M. F. **Radioactivity Introduction and History**, 1^a Ed., Elsevier, 2007, 633 p.

L'ANNUNZIATA, M. F. **Handbook of radioactivity analysis**. San Diego: Academic Press, 1998, 1326 p.

LIMA, R. A. **Avaliação da dose na população da região urano-fosfática do Nordeste que utiliza recursos hídricos da região**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1996, 187 p.

LIMA, C. D.; MENDES, A. M.; GOMES, C. A.; OLIVEIRA, C. L. F.; OLIVEIRA, A. S. Análise Físico-Química das Águas de Três Poços Amazonas no Centro da Cidade de Pombal-PB. **Geografia, Ensino & Pesquisa**, v. 21, n. 2, p. 155-163, 2017.

LLERENA, J. J.; CORTINA, D.; DURÁN, I.; SORRIBAS, R. Impact of the geological substrate on the radiological content of Galician waters. **J. Environ. Radioact**, v. 116, p. 48-53, 2013.

LÓPEZ-GETA, J. A.; FORNÉS, J. M.; RAMOS, G.; VILLARROYA, F. **Las aguas subterráneas: un recurso natural del subsuelo**. 4. ed.- Madrid: Instituto Geológico y Minero de España, 2009, 100 p.

MAFRA, K. C. **Medidas de concentração de radônio-222 em água de poço e solo da região do Pinheirinho em Curitiba e proposta de mitigação da água**. Curitiba: UTFPR, 2009, 102 p.

MALAKOOTIAN, M.; SOLTANI NEJHAD, Y. Determination of radon concentration in drinking water of Bam villages and evaluation of the annual effective dose. **Int. J. Radiat. Res**, v.15, n. 1, p. 81-89, 2017.

MALANCA, A.; GAIDOLFI, L. Environmental radon in some Brazilian towns and mines. **Radiat. Prot. Dosim**. v. 69, n. 3, p. 211-216, 1997.

MINGOTE, R. M.; COSTA, H. F.; VAVASSORI, G. Determinação de atividades alfa e beta total em água para consumo humano por LSC. In: LATIN AMERICAN IRPA REGIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND SAFETY, 9., Rio de Janeiro, Brasil, 4-19 Abril, 2013. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: LAIRCRPS, 2013.

MINGOTE, R. M. **Fundamentos da espectrometria de cintilação em meio líquido**. Abadia de Goiás, 2015. Versão 4. 23 p.

MINGOTE, R. M.; COSTA, H. F. Avaliação do método de espectrometria por cintilação em meio líquido para a medida das atividades alfa e beta total em água: aplicação a águas de abastecimento público no estado de Goiás, Brasil. **Eng. Sanit Ambient**, v. 21, n. 3, p. 569-578, 2016.

MOEBIUS, S.; ERAT, S.; MAYER, K.; MOEBIUS, R.; MOEBIUS, T.; SANTIAGO, L. **Liquid scintillation - Measuring procedures, New developments**. 2da Ed, DGFS e V. Germany, 2018, 166 p.

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

MOREIRA, F. H. S.; ALBERTI, H. L. C.; TADDEI, M. H. T.; SILVA, N. C.; FLEMING, P. M. A Comparative Study of Methods for Determining the Concentration of Radon-222 in Spring Waters in Poços de Caldas Plateau, Brazil. **Águas Subterráneas**, v. 32, n. 1, p. 114-120, 2018.

MORENO, B. V. **El radó en activitats laborals: instrumentació, protecció radiològica i geologia**, Barcelona: UAB, 2012, 120 p.

MORTAZAVI, S. M. J.; M. GHIASSI-NEJAD, M.; REZAIEAN, M. Cancer risk due to exposure to high levels of natural radon in the inhabitants of Ramsar, Iran. **International Congress Series**, n.1276, p. 436 - 437, 2005.

NAIR, R. R.; RAJAN, B.; AKIBA, S.; JAYALEKSHMI, P.; NAIR, M. K.; GANGADHARAN, P.; KOGA, T.; MORISHIMA, H.; NAKAMURA, S.; SUGAHARA, T. Background radiation and cancer incidence in Kerala, India-Karanagappally cohort study. **Health Physics**, v. 96, n. 1, p. 55-66, 2009.

NAZAROFF, W. W. Radon Transport from Soil to Air. **Reviews of Geophysics**, v. 30, n. 2, p. 137-160, 1992.

NRC. National Research Council. **Risk Assessment of Radon in Drinking Water**, National Academy Press, Washington, D.C., USA, 1999.

NRPB. National Radiological Protection Board. **Health risks from radon**. National Protection Board, Reino Unido, 2000.

NRC, National Research Council. **Health Effects of Exposure to Radon (BEIR VI)**. National Academy Press, Washington, D.C., USA, 1999.

NuDat 2.7, **National Nuclear Data Center**, Brookhaven National Laboratory (2008). Disponível em: <<https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/5>> Acesso 11 de setembro, 2018.

NUNES, J.A.; MEDEIROS, B. M.; BEIRIGO, R. M. **Fatores de formação e diversidade de solos no semiárido paraibano**. In: Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido, 1., 2016.

Disponível

em:https://editorarealize.com.br/revistas/conidis/trabalhos/TRABALHO_EV064_MD4_SA2_ID1572_26102016121420.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.

OIEA. Organismo Internacional de Energía Atómica. **Colección Seguridad No.115**. Normas básicas internacionales de seguridad para la protección contra la radiación ionizante y para la seguridad de las fuentes de radiación, Viena, 1997, 387 p.

OMS. Organización Mundial de la Salud. **Guías para la calidad del agua de consumo humano**: cuarta edición que incorpora la primera adenda. Ginebra; 2011. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/es/> Acesso em: 12 jan. 2019.

O'NEIL, M. J. **The Merck Index -An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013, p. 1501

PARRON, L. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: Documentos / Embrapa Florestas, ISSN 1980-3958; 219, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de consolidação nº 5**: Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde (PDF), 2017. BRASIL, 28/09/2017. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/portarias/portaria-de-consolidacao-no-5-de-28-de-setembro-de-2017-1/at_download/file> Acesso em: 24 abril 2019.

PERKINELMER. QUANTULU, Measuring Extremely Low Levels of Environmental Alpha and Beta Radiation. PerkinElmer Life Sciences, In, 2002.

PRICHARD, H. M.; GESELL, T. F. Rapid measurements of ^{222}Rn in waters with a commercial liquid scintillation counter. **Health Phys**, n. 33, p. 557 - 581, 1977.

QUINDOS, L. S. Radiactividad natural de los materiales de construcción. Radiación interna: el gas radón. **Revista Técnica CEMENTO HORMIGÓN**, n. 946, p. 34-50, 2011.

QUINDOS, L. S. Radón. **Un gas radioactivo de origen natural en su casa**. Ed. Universidad de Cantabria, 1995, 41 p.

REBOUÇAS, A. C. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A. C. et al. (orgs.) **Águas Doces no Brasil**: capital ecológico, uso e conservação. São Paulo: Escrituras, 2002. 2. ed. Revisada e ampliada.

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

RODRÍGUEZ, C. J. R. **Cuantificación de la actividad de radón (^{222}Rn) y radio (^{226}Ra) aplicando la Técnica de Centelleo Líquido en aguas termales del Cerro Pacho, Lago de Coatepeque, Departamento de Santa Ana**. Tesis (Graduación en Ciencias Químicas) - Universidad de El Salvador, El Salvador, 2013.

ROZKOV A., JOBBAGY V., OZÇAYAN G. Optimization of the liquid scintillation counting technique for the European interlaboratory comparison on gross α/β activity concentrations in water. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** DOI 10.1007/s10967-017-5418-4

RUSYDI, A, F. Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: a review. Global Colloquium on GeoSciences and Engineering 2017. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 118, 2018

SACHETT, I. A. **Caracterização da radiação gama ambiental em áreas urbanas utilizando uma unidade móvel de rastreamento**. Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2001.

SALONEN, L.; HUKKANEN, H. Advantages of low-background liquid scintillation alphaspectrometry and pulse shape analysis in measuring ^{222}Rn , uranium and ^{226}Ra in groundwater samples. **J. Radioanal. Nucl. Chem**, v. 226, n. 1-2, p. 67-74, 1997.

SANTOS, A. C. Noções de Hidroquímica. In: **Hidrologia**: conceitos e aplicações. Fortaleza: CPRM/LABHID-UFPE, 1997.

SANTOS, F. P. C. **Radionuclídeos naturais em águas minerais comercializadas na cidade de Recife – PE**. Recife: PROTEN/UFPE, 2010, 61 p.

SANTOS, J. M. N.; SANTOS JÚNIOR, A. J.; AMARAL, R.; FERNANDEZ, Z. H.; BEZERRA, J. D.; CAVALCANTI, M. B.; SILVA, A. N. C. ; ARAÚJO, E. E. N. ; ROJAS, L. A. V.; MILAN, M. O.; CORREIA, F. L. B. Monitoring and characterisation of new evidence of natural radionuclides in rock outcrops in Paraíba-Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, p. 1-11, 2019.

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

SHILPA, G. M.; ANANDARAM, B.N. Measurement of ^{222}Rn concentration in drinking water in the environs of Thirthahalli taluk, Karnataka, India. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, xxx (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2017.05.007>, p. 1-7.

SCHUBERT, M.; KOPITZ, J.; CHALUPNIK, S. Sample volume optimization for radon-in-water detection by liquid scintillation counting. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 134, p. 109-113, 2014.

SILVA, F, J. J.; MIGLIORINI, B. R. Caracterização das águas subterrâneas do aquíferos furnas na região sul do estado de Mato Grosso. **Geociências**, v. 33, n. 2, p. 261-277, 2014.

SKEPPSTRÖM, K.; OLOFSSON, B. A prediction method for radon in groundwater using GIS and multivariate statistics. **Sci. Total Environ.** v. 367, p. 666-680, 2006.

SMWW. Standard Method for examination of Water and Wastewater (SMWW) 2320 B, 20th Edition, 2017.

SOARES, D. **Radônio-222 e radionuclídeos associados em águas de poços e solos na área do fosforito uranífero da região metropolitana do Recife**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018

SOLOMOMS, T.W. **Organic Chemistry**, 10 Ed John Wiley & Sons, p.1167, 2011

SOUSA, S. L.; PECEQUILO, B. R. S. Gross alpha and beta activities in surface, underground and drinking waters of a high natural radioactivity region of central south Bahia state, Brazil. **Radioprotection**, v. 46, n. 6, p. 63-67, 2011.

SURBECK, H. **Dissolved gases as natural tracers in karst hydrogeology; radon and beyond**. Center of Hydrogeology (CHYN), University of Neuchâtel, Switzerland, 2007.

TIEMY, R. Universidade Federal do Paraná. **Curso TH024, Hidrologia**. Departamento de Hidráulica e Saneamento Centro Politécnico. 2018 Disponível em <<https://docs.ufpr.br/~rtkishi.dhs/TH024/>> Acesso em: 3 dec. 2018.

UNEP. United Nations Environment Program. **Clearing the Waters. A focus on water quality solutions**. Nairobi, 2010. Disponível em: <<http://www.cep.unep.org/meetings-events/lbs-regional-experts-workshop/UNEP%20-Clearing%20the%20Waters-A%20focus%20on%20water%20quality%20solutions.pdf/view>> Acesso em: 2 jan. 2019.

UNSCEAR. United Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations. **Sources and effects of ionizing radiation - Annex A: Exposures from natural sources of radiation**. United Nations publication, New York, 1993.

UNSCEAR. United Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations. **Sources and effects of ionizing radiation, Vol. I: Sources**. United Nations publication, New York, 2000.

UNSCEAR. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Annexes—Volume II.**, United Nations publication, New York, 2006.

UNSCEAR. United Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations. **Sources and effects of ionizing radiation, Vol. I: Sources**. United Nations publication, New York, 2008.

UNSCEAR. United Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations. **Scientific Report: summary of low-dose radiation effects on health**. United Nations publication, New York, 2010.

US-EPA, 1999. Radon in Drinking Water: Health Risk Reduction and Cost Analysis. Federal Register 64, Washington.

VILLA, M. **Técnicas experimentales para la medida por centelleo líquido de la actividad de emisores beta en el medio ambiente**. 2004. Tesis (Doctorado) - Universidad de Sevilla, 2004

VILLA, M.; MORENO, H. P.; MANJÓN, G. Determination of ^{226}Ra and ^{224}Ra in sediments samples by liquid scintillation counting. **Radiation Measurements**, n. 39, p. 543-550, 2005.

VILLALBA, L.; COLMENERO, S. L. **Determinación de ^{222}Rn en muestras de agua de pozos y domicilio de las ciudades de Chihuahua y Aldama, México**. In: CONGRESO INTERNACIONAL CONJUNTO CANCÚN, 2004, México, 11-14 de Julio. Anais [...]. Cancún: CICC, 2004.

VILLAR, P. C. Groundwater and the right to water in a context of crisis. **Ambiente & Sociedade**, São Paulo v. 19, n. 41, p. 85-102, jan.-mar, 2016.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2005. 452 p. 452 p. v. 1.

WHICKER, F. W.; SCHULTZ, V. **Radioecology: nuclear energy and the environment**. Boca Raton, Florida, CRC, v. 1, 1982.

WILBER, C. G. The biological aspects of water pollution. In: WILBER, C.G. **Radionuclides**. 2. ed. Colorado: Charles C Thomas, 1971. p. 195-223.

YADAV, A. K.; SAHOO, S. K.; MAHAPATRA, S.; KUMAR, A. V.; PANDEY, G.; LENKA, P.; TRIPATHI, R. M. Concentrations of uranium in drinking water and cumulative, age-dependent radiation doses in four districts of Uttar Pradesh, India. **Toxicological Environ. Chem**, v. 96, n. 2, p. 192-200, 2014.