



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE
NATURAL EM ÁGUAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO
PÚBLICO NO ESTADO DE SÃO PAULO**

VOLUME I

JOSELENE DE OLIVEIRA

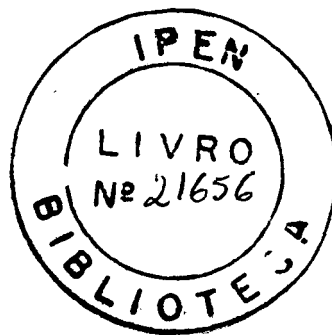
**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Barbara Paci Mazzilli**

**São Paulo
1998**

**DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL
EM ÁGUAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO
NO ESTADO DE SÃO PAULO**

JOSELENE DE OLIVEIRA



Volume I

**Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Dra.Barbara Paci Mazzilli**

SÃO PAULO

1998

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de uma bolsa de doutorado no país (Processo nº 141539/93-3), sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível. Também agradeço ao IPEN, à Comissão de Pós-graduação, pelo acolhimento e pelo incentivo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de um auxílio à pesquisa no país (Processo nº 96/6763.9), que permitiu a aquisição de equipamentos e reagentes necessários às separações radioquímicas e medidas de radioatividade nas águas de abastecimento estudadas no Estado de São Paulo.

À Dra. Lúcia E.V.Caldas, Diretora de Segurança Nuclear do IPEN, pela oportunidade de realização deste trabalho, pela compreensão e atenção sempre demonstrados nestes anos de convivência.

À Dra. Maria Helena de Oliveira Sampa com carinho, e ao Sr. Edmilson Bambalas do Departamento de Aplicações de Técnicas Nucleares do IPEN, pela realização das medidas dos teores de ^{222}Rn nas amostras de água de abastecimento público. Também gostaria de agradecer aos Srs. Paulo Roberto Rêla e Pedro Eiti Aoki, que foram os responsáveis no IPEN pelo estabelecimento do convênio: Termo de Cooperação Técnico-Científica Multidisciplinar nº 004/92 - CNEN - IPEN - SABESP intitulada "Análise de radioatividade em mananciais utilizados para abastecimento público".

Aos Srs. Roberto Ferreira, Valdomiro Lima dos Santos e Oscar Carlos Tinton, funcionários do Departamento de Planejamento da Operação do Interior da SABESP, pela realização da campanha de amostragem das águas destinadas ao abastecimento público no Estado de São Paulo. Gostaria de agradecer ainda toda a colaboração prestada pelo Sr. Mauricio Soutto Mayor e Almiro Cassiano Filho, do Departamento de Planejamento da

Operação do Interior da SABESP, no sentido de viabilizar o processo de coleta das amostras de água e pelo fornecimento de informações técnicas pertinentes aos sistemas de abastecimento público estudados neste trabalho.

À Dra. Annkarin Aurélia Kimmelman e Silva e a Sra. Lúcia Helena da Silva, do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, pela realização das análises dos teores de cátions e ânions específicos nas amostras de água de abastecimento público. Gostaria de agradecer também ao Dr. Uriel Duarte, Diretor dos Laboratórios do CEPAS, por toda a colaboração deste departamento nesses quatro últimos anos de pesquisa.

Com carinho e já com saudades, às amigas Sônia Prates, Ana Cláudia Peres e Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequillo, do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, companheiras neste trabalho, que realizaram as medidas alfa e beta total das amostras de água de abastecimento, sem as quais a avaliação dos dados obtidos nesta tese poderia ter sido incompleta.

Aos Srs. Sérgio Batista e Tadeu Domingos Lozada, do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, pelo auxílio prestado na filtração das amostras de água.

Ao amigo Marcelo Bessa Nisti, do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, por todo apoio técnico e pelo companheirismo.

À Adir Janete Godoy dos Santos, chefe do grupo de radioquímica do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, por toda a liberdade de trabalho, toda atenção e compreensão, todo esforço no sentido de tornar possível a realização das pesquisas que visam implementar rotineiramente novas metodologias de separação e medida de

radionuclídeos em matrizes ambientais e deste modo, capacitar os nossos laboratórios.

Às amigas Rosane Battaglin, Sandra Regina Damatto Moreira e Márcia Pires de Campos, do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, pela colaboração, prestatividade e incentivo demonstrados.

À Dra. Marlene Flues com gratidão, minha ex-professora de faculdade, que desde o princípio me incentivou a realizar este "sonho de ser pesquisadora" e que acreditando na minha capacidade, me trouxe para trabalhar junto dela e da Dra. Barbara Mazzilli no IPEN, hoje minha atual orientadora.

À Dra. Barbara Mazzilli, minha orientadora, Chefe do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, que nestes últimos anos de convivência foi também educadora, às vezes mãe, pessoa na qual me espelhei e depusitei grande parte dos meus sonhos, das minhas esperanças e expectativas. É com muita gratidão, carinho e orgulho, que hoje olho para trás e vejo o quanto nós crescemos juntas nestes últimos 8 anos de trabalho.

Aos meus pais, que se esmeraram pela minha educação e formação, agradeço com amor e gratidão, porque este foi o único bem material que foi essencial ao meu progresso moral e intelectual, crescimento e evolução.

A todos os meus amigos, que no dia à dia contribuíram com pequenos e grandes gestos, para que este sonho pudesse se tornar realidade.

**UM DIA, A TERNURA
MOVERÁ O MUNDO**

*À Barbara, no presente
À Marie Curie, de coração*

DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL EM ÁGUAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DE SÃO PAULO

Joselene de Oliveira

RESUMO

Este trabalho apresentou como objetivos a determinação das concentrações de atividade de radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e do ^{232}Th na água de abastecimento público do Estado de São Paulo. Para tanto, realizou-se um programa de amostragem que se iniciou em 1994 e abrangeu 54% dos 574 municípios e distritos do Estado. Os locais estudados correspondem aos sistemas de abastecimento público gerenciados rotineiramente pela SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, que é a companhia estatal responsável pela captação, tratamento e fornecimento de água potável à população. As concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram determinadas pelas contagens alfa e beta total, respectivamente, de um precipitado de Ba(Ra)SO_4 em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo. As concentrações de ^{222}Rn foram determinadas pelo método de detectores líquidos de cintilação. Foram observadas concentrações até 235 mBq/L e 131 mBq/L para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente, enquanto que as concentrações de ^{222}Rn alcançaram 315 Bq/L. De um total de 452 amostras de água de abastecimento analisadas, em apenas 3 locais foram observadas concentrações de atividade de ^{226}Ra acima do limite de 0,1 Bq/L adotado pela norma brasileira para a atividade alfa total na água potável. Estes resultados, entretanto, estão abaixo de 1/50 do limite de incorporação anual específico recomendado para o ^{226}Ra pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, se uma taxa de ingestão de 2L/d por pessoa for considerada. Quanto às concentrações de atividade beta total, todas as amostras medidas apresentaram concentrações de ^{228}Ra inferiores à 1 Bq/L. Deste modo, concluiu-se que o consumo destas águas não ocasiona nenhum risco adicional à saúde da população. Com a finalidade de avaliar as doses recebidas pela população devido ao consumo das águas estudadas, utilizou-se um cálculo dosimétrico conservativo e empregou-se os fatores

de conversão de dose sugeridos pela ICRP (International Commission on Radiological Protection). Baseados nos dados obtidos, foram estimadas doses efetivas nos órgãos críticos osso e estômago de até 0,3 mSv/a, 0,6 mSv/a e 3,2 mSv/a considerando-se a ingestão de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , respectivamente, enquanto as doses efetivas comprometidas alcançaram valores de 6×10^{-3} mSv/a, 2×10^{-2} mSv/a e 3×10^{-1} mSv/a para os mesmos radionuclídeos. O risco de indução de câncer devido à ingestão destes radionuclídeos também foi avaliado. No pior caso, um total de 1 câncer fatal (1 sarcoma ósseo) por milhão de pessoas expostas foi previsto para a ingestão de ^{226}Ra e ^{228}Ra . Considerando-se a ingestão de ^{222}Rn , a maior incidência esperada para cânceres fatais no estômago foi de 373 casos por milhão de pessoas expostas. Estas previsões sugerem que a ingestão crônica de rádio e radônio nos níveis observados nas águas de abastecimento estudadas, poderão resultar num acréscimo de até 0,2% e 8%, respectivamente, no número de casos de cânceres fatais acima da taxa de incidência natural observada na região sudeste do Brasil.

DETERMINATION OF NATURAL RADIOACTIVITY IN PUBLIC WATER SUPPLIES OF SÃO PAULO STATE

Joselene de Oliveira

ABSTRACT

This study aimed to determine the activity concentrations of natural occurring radionuclides of the ^{238}U and ^{232}Th series in drinking water supplies of São Paulo State. A sampling program was carried out, in order to perform this survey, starting in 1994 and covering 54% of the 574 existing counties. The locations studied correspond to the public water systems operated routinely by SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, which is the state company responsible for collecting, treating and supplying water. The activity concentrations of ^{226}Ra and ^{228}Ra were determined by gross alpha and beta counting, respectively, of a $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ precipitate in a low-background gas-flow proportional counter. The ^{222}Rn concentrations were determined by liquid scintillation method. Concentrations up to 235 mBq/L and 131 mBq/L were observed for ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively, whereas ^{222}Rn concentrations reached 315 Bq/L. Of the 452 water samples analyzed, a total of 3 presented activity concentrations for ^{226}Ra above the limit of 0.1 Bq/L adopted by the Brazilian regulation for the gross-alpha activity in drinking water. These results, however, are below 1/50 of the annual limit of intake recommended for ^{226}Ra by "Comissão Nacional de Energia Nuclear", if an ingestion rate of 2L/d per person is considered. For the gross-beta activity, all the measured samples presented ^{228}Ra activity concentrations below 1 Bq/L. It is concluded that the consumption of such waters will not imply in any additional health risk to the population. In order to evaluate the radioactive doses due to the ingestion of these waters, a conservative dosimetric calculation was carried out using dose conversion factors suggested by ICRP (International Commission on Radiological Protection). Doses up to 0.3 mSv/y, 0.6 mSv/y and 3.2 mSv/y were estimated for the critical organs, for the ingestion of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{222}Rn , respectively; while the corresponding committed effective doses reached values of 6×10^{-3} mSv/y, 2×10^{-2} mSv/y and 3×10^{-1} mSv/y, for the same radionuclides. The lifetime risk of radiation-induced cancer

due to the ingestion of these radionuclides are also discussed. In the worse case, a total of 1 radium-induced cancer (1 bone sarcoma) was predicted per million of exposed persons, for the ingestion of ^{226}Ra and ^{228}Ra . For radon, the higher incidence of fatal stomach cancers found is 373 cases per million of exposed persons. These predictions suggest that cronic ingestion of radium and radon at the levels observed in these supply waters would result increases of fatal cancers rate up to 0.2% and 8%, respectively, above the background incidence rate observed at southeast region of Brazil.

SUMÁRIO

Volume I

CAPÍTULO 1:

1. Introdução e justificativas.....	1
--	----------

CAPÍTULO 2:

2. Estabelecimento de padrões de potabilidade para radioatividade em águas de abastecimento público.....	11
---	-----------

CAPÍTULO 3:

3. Comportamento geoquímico, físico e radioquímico do rádio e do radônio e sua relação com os elementos precursores.....	20
3.1. Abundâncias dos isótopos naturais de urânio e tório.....	21
3.2. Comportamento geoquímico comparativo do urânio e do tório	21
3.3. Rádio.....	22
3.4. Radônio.....	29
3.5. Interpretação geoquímica da distribuição de rádio e radônio em águas subterrâneas..	31

CAPÍTULO 4:

4. Rádio e radônio em águas subterrâneas e superficiais.....	35
4.1. Distribuição do rádio em água.....	35
4.1.1. Água de superfície.....	36
4.1.2. Água subterrânea.....	40
4.2. Distribuição do radônio em água.....	46

CAPÍTULO 5:

5. Avaliação dos efeitos na saúde.....	51
5.1. Deposição da energia ionizante.....	51

5.2. Estimativa das doses efetivas nos órgãos críticos e efetiva comprometida devido à ingestão de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn	56
5.3. Efeitos carcinogênicos.....	58
5.3.1. Estimativa do risco de câncer para radionuclídeos.....	59
5.3.1.1. Rádio.....	59
5.3.1.1.1. Osteosarcomas e carcinomas no crânio entre os pintores de relógios.....	62
5.3.1.1.2. Risco acumulativo devido à incorporação de rádio ao longo de toda a vida.....	66
5.3.1.2. Radônio.....	69

CAPÍTULO 6:

6. Parte Experimental.....	75
6.1. Localização e descrição das regiões estudadas no Estado de São Paulo.....	75
6.1.1. As grandes unidades geológicas do Estado de São Paulo.....	75
6.2. Coleta e preparo das amostras.....	81
6.3. Métodos Analíticos.....	84
6.3.1. Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra pelas medidas alfa e beta total.....	84
6.3.2. Determinação de ^{222}Rn por cintilação líquida.....	91
6.3.3. Determinação de cátions e ânions específicos nas amostras de água de abastecimento por espectrofotometria de absorção atômica, fotometria de chama e cromatografia líquida.....	93
6.3.4. Determinação do pH, da condutividade elétrica e do teor de sólidos totais dissolvidos.....	94

CAPÍTULO 7:

7. Resultados e discussões.....	96
7.1. Concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas águas de abastecimento público do Estado de São Paulo.....	96
7.2. Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos e da composição química das águas de abastecimento público estudadas.....	97
7.3. Compilação dos valores médios, mínimos e máximos dos níveis de radioatividade natural e dos parâmetros físico-químicos observados nas amostras de água de abastecimento da SABESP, por Unidade Regional de Negócio.....	98

7.4. Concordância com os padrões de potabilidade para radioatividade estabelecidos na portaria nº36/GM.....	130
7.5. Estimativa das doses efetivas nos órgãos críticos e das doses efetivas comprometidas devido à ingestão das águas de abastecimento público contendo radionuclídeos naturais.....	131
7.6. Determinação das concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn ponderadas pela população nos sistemas de abastecimento público gerenciados pela SABESP no Estado de São Paulo.....	132
7.7. Estimativa do risco de câncer devido à ingestão de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn presentes nas águas de abastecimento público estudadas no Estado de São Paulo.....	135

CAPÍTULO 8:

8. Conclusões.....	140
--------------------	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144
---------------------------------	-----

Volume II

APÊNDICE A:

Distribuição do Estado de São Paulo em Zonas Hidrográficas.....	160
---	-----

APÊNDICE B:

Resultados de Intercomparação.....	169
------------------------------------	-----

APÊNDICE C:

Concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas amostras de água de abastecimento coletadas no Estado de São Paulo.....	174
--	-----

APÊNDICE D:

Localização dos pontos de amostragem.....	191
---	-----

APÊNDICE E:

Determinação dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água de abastecimento do Estado de São Paulo.....	210
---	-----

APÊNDICE F:

Determinação de cátions e ânions específicos nas águas de abastecimento público do Estado de São Paulo/Parte 1 e Parte 2.....	235
---	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Exemplos das doses estimadas a partir do consumo de água potável por 1 ano contendo alguns radionuclídeos emissores-alfa com concentração de atividade de 0,1 Bq/L ou radionuclídeos emissores-beta com concentração de atividade de 1 Bq/L.....16

TABELA 2. Concentração de atividade correspondente à dose de 0,1 mSv para vários radionuclídeos presentes na água potável, considerando-se o consumo de água por 1 ano.....17

TABELA 3. Concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas de superfície – rios...37

TABELA 4. Concentrações de ^{226}Ra em águas de superfície – lagos.....38

TABELA 5. Concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas subterrâneas.....41

TABELA 6. Concentrações médias de ^{222}Rn e percentual de utilização da água de abastecimento público.....49

TABELA 7. Fatores de conversão de dose nos órgãos do corpo obtidos após a ingestão de 1 Bq de ^{222}Rn a partir da água.....72

TABELA 8. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Paraíba-IV.....99

TABELA 9. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Paraíba-IV.....99

TABELA 10. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Tietê/Grande-IT.....100

TABELA 11. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Tietê/Grande-IT.....100

TABELA 12. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixada Santista-LB....101

TABELA 13. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixada Santista-LB.....101

TABELA 14. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Ribeira-LR.....102

TABELA 15. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Ribeira-LR.....102

TABELA 16. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Litoral Norte-LN.....103

TABELA 17. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Litoral Norte-LN.....103

TABELA 18. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Médio Tietê-IM.....104

TABELA 19. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Médio Tietê-IM.....104

TABELA 20. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Paranapanema-IB.....105

TABELA 21. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Paranapanema-IB.....	105
--	------------

TABELA 22. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Alto Paranapanema-IA.....	106
--	------------

TABELA 23. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Alto Paranapanema-IA.....	106
---	------------

TABELA 24. Estimativa das doses efetivas na superfície do osso e no estômago e das doses efetivas comprometidas para indivíduos do público devido à ingestão de água de abastecimento.....	132
---	------------

TABELA 25. População residente atendida com abastecimento de água e os respectivos índices de atendimento domiciliares urbanos nas 8 Unidades Regionais de Negócio da SABESP estudadas no presente trabalho.....	134
---	------------

TABELA 26. Concentrações médias de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{222}Rn ponderadas pela população residente atendida com água de abastecimento fornecida pela SABESP.....	134
---	------------

TABELA 27. Excesso de incidência de casos de osteosarcoma e carcinomas no crânio por pessoa-ano, obtidos a partir da ingestão de água de abastecimento no Estado de São Paulo.....	136
---	------------

TABELA 28. Excesso de incidência de casos de cânceres fatais por pessoa-ano, devido à ingestão de ^{222}Rn presente na água de abastecimento no Estado de São Paulo.....	137
---	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de decaimento radioativo do ^{238}U.....	3
Figura 2. Esquema de decaimento radioativo do ^{232}Th.....	4
Figura 3. Esquema de decaimento radioativo do ^{235}U.....	4
Figura 4. Aplicação das recomendações limitantes da presença de radionuclídeos na água potável, baseada no nível de referência de dose de 0,1 mSv.....	19
Figura 5. Esquema de transferência de nuclídeos-filhos da série do ^{238}U entre as fases sólida, interface sólido-solução e solução.....	28
Figura 6. Compartimentação geotectônica do Embasamento Cristalino do Estado de São Paulo.....	76
Figura 7. Principais feições tectônicas do Estado de São Paulo.....	78
Figura 8. Distribuição política dos sistemas de abastecimento de água gerenciados pela SABESP no Estado de São Paulo, em Unidades Regionais de Negócio.....	82
Figura 9. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Vale do Paraíba(IV) e Baixo Tietê/Grande(IT).....	107
Figura 10. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Baixada Santista(LB) e Vale do Ribeira(LR).....	108

Figura 11. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Litoral Norte(LN) e Médio Tietê(IM).....109

Figura 12. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Baixo Paranapanema(IB) e Alto Paranapanema(IA).....110

Figura 13. Distribuição dos níveis de radioatividade alfa total nos sistemas de abastecimento público da SABESP.....114

Figura 14. Distribuição dos níveis de radioatividade beta total nos sistemas de abastecimento público da SABESP.....115

Figura 15. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).....122

Figura 16. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a concentração de magnésio(mg/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).....122

Figura 17. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a concentração de sulfato(mg/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).....123

Figura 18. Correlação entre a concentração de ^{228}Ra (mBq/L) e a concentração de cálcio(mg/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).....123

Figura 19. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a concentração de ^{222}Rn (Bq/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).....124

Figura 20. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).....124

Figura 21. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a concentração de ^{222}Rn (Bq/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).....125

Figura 22. Correlação entre a concentração de ^{228}Ra (mBq/L) e a condutividade elétrica($\mu\text{S}/\text{cm}$) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).....125

Figura 23. Correlação entre a concentração de ^{228}Ra (mBq/L) e a concentração de potássio(mg/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).....126

Figura 24. Correlação entre a concentração de ^{228}Ra (mBq/L) e a concentração de fluoreto(mg/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).....126

Figura 25. Correlação entre a concentração de ^{228}Ra (mBq/L) e a concentração de cloreto(mg/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).....127

Figura 26. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio Alto Paranapanema(IA).....127

Figura 27. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a concentração de sódio(mg/L) na Unidade de Negócio Alto Paranapanema(IA).....128

Figura 28. Correlação entre a concentração de ^{228}Ra (mBq/L) e a concentração de sódio(mg/L) na Unidade de Negócio Alto Paranapanema(IA).....128

Figura 29. Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio Médio Tietê(IM).....129

CAPÍTULO 1

1. Introdução e justificativas

Devido à presença de radionuclídeos naturais ou artificiais na biosfera terrestre, o homem sempre esteve exposto às radiações ionizantes. Estes radionuclídeos podem ser introduzidos nos compartimentos do ecossistema de várias formas, por vias que englobam desde simples reações físico-químicas que ocorrem naturalmente na água, solo, ar e biota até as atividades antropogênicas, as quais contribuem para um aumento relativo das concentrações destes radioelementos no meio ambiente.

As linhas de pesquisa desenvolvidas na área de proteção radiológica, conduzidas com o objetivo de se estudar os efeitos biológicos das radiações no homem, acabaram por introduzir o conceito de detrimento, ou seja, a medida do dano total que poderia eventualmente ser esperado por um grupo e seus descendentes, como resultado da exposição deste grupo a uma fonte de radiação ⁽¹⁾. Esta nova filosofia contribuiu para aumentar o interesse pelas fontes naturais de radiação, suas variações e consequente exposição da população, pois as fontes naturais transmitem as doses de radiação mais altas que a população recebe normalmente. A dose anual média decorrente de fontes naturais é cerca de 2,4 mSv ⁽²⁾. Este valor é usado como nível de referência para o "background" de radiação natural e corresponde a 70% da dose anual média total que o homem recebe proveniente, além da radiação natural, de testes nucleares, produção de energia nuclear, de doses ocupacionais e atividades médicas.

As duas maiores fontes de radiação natural são o cosmo, que irradia as pessoas continuamente através dos raios cósmicos e a biosfera terrestre, compreendendo radionuclídeos que existem na crosta terrestre há bilhões de anos.

A exposição do homem à radiação pode ser de origem interna e externa. A irradiação externa decorrente de fontes naturais ocorre tanto através da exposição a fontes extraterrestres de radiação quanto aos radionuclídeos presentes na crosta, externamente ao corpo humano; a irradiação interna ocorre através da exposição aos radionuclídeos naturais presentes na crosta terrestre, que são incorporados pelo homem pela ingestão de água e de alimentos ou pela inalação. É importante fazer esta distinção porque a radiação terrestre é a maior fonte de irradiação natural, contribuindo com cerca de 85% para a dose média anual recebida pela população (sendo 14% decorrente do ^{40}K , 17% das séries naturais do ^{238}U e do ^{232}Th e 53% do radônio) ⁽³⁾. Além disso, mais de 2/3 da irradiação natural ocorre internamente.

Para se avaliar a dose de radiação recebida pela população torna-se importante conhecer o comportamento do radionuclídeo de interesse ao longo de várias vias de exposição até sua chegada ao homem. Através da quantificação de um radionuclídeo em um determinado compartimento (ou compartimentos) de interesse, assim como da definição dos hábitos de uma população, a dose de radiação pode ser calculada.

A dose de radiação natural recebida pelos indivíduos depende de uma série de fatores tais como a altura acima do nível do mar na qual ele vive, a quantidade e o tipo de radionuclídeo presente no solo local e a quantidade de radionuclídeos incorporada através do ar, água e alimentos.

Nas últimas décadas, os estudos radiológicos em regiões de radioatividade natural elevada tem sido intensificados visando verificar quais seriam os possíveis efeitos biológicos no homem decorrente de exposições prolongadas a baixas doses de radiações ionizantes, neste caso, devidas basicamente aos radionuclídeos naturais das séries do ^{238}U e do ^{232}Th que tem meias-vidas relativamente longas. Nestas regiões, os teores de ^{238}U e ^{232}Th presentes no solo e em depósitos minerais são geralmente altos e através de mecanismos físicos e químicos de dissolução e lixiviação, estes radionuclídeos são incorporados às águas subterrâneas que podem emergir com um nível considerável destes elementos dissolvidos.

Os radionuclídeos naturais encontram-se frequentemente presentes na água destinada ao abastecimento público^(4,5). Esses radionuclídeos encontram-se associados à origem destas fontes de água e são pertencentes às três séries radioativas que ocorrem naturalmente: a série do urânio (Figura 1), a série do tório (Figura 2) e a série do actínio (Figura 3). Destes radionuclídeos, os elementos de maior interesse do ponto de vista de risco à saúde são o rádio (Ra), o radônio (Rn) e o urânio (U). Os isótopos pertencentes à série do urânio que podem ocasionar um risco à saúde devido a sua presença na água de abastecimento são o ^{238}U , o ^{234}U , o ^{226}Ra e o ^{222}Rn . Além destes radionuclídeos, o ^{228}Ra , que ocorre na série do tório, também pode ser encontrado na água potável e é considerado muito importante do ponto de vista radiológico. Os demais radionuclídeos presentes nas três séries radioativas naturais tem sido detectados em níveis muito baixos na água potável. Recentemente, entretanto, concentrações consideráveis de ^{210}Po foram determinadas na água potável da Flórida⁽⁶⁾.

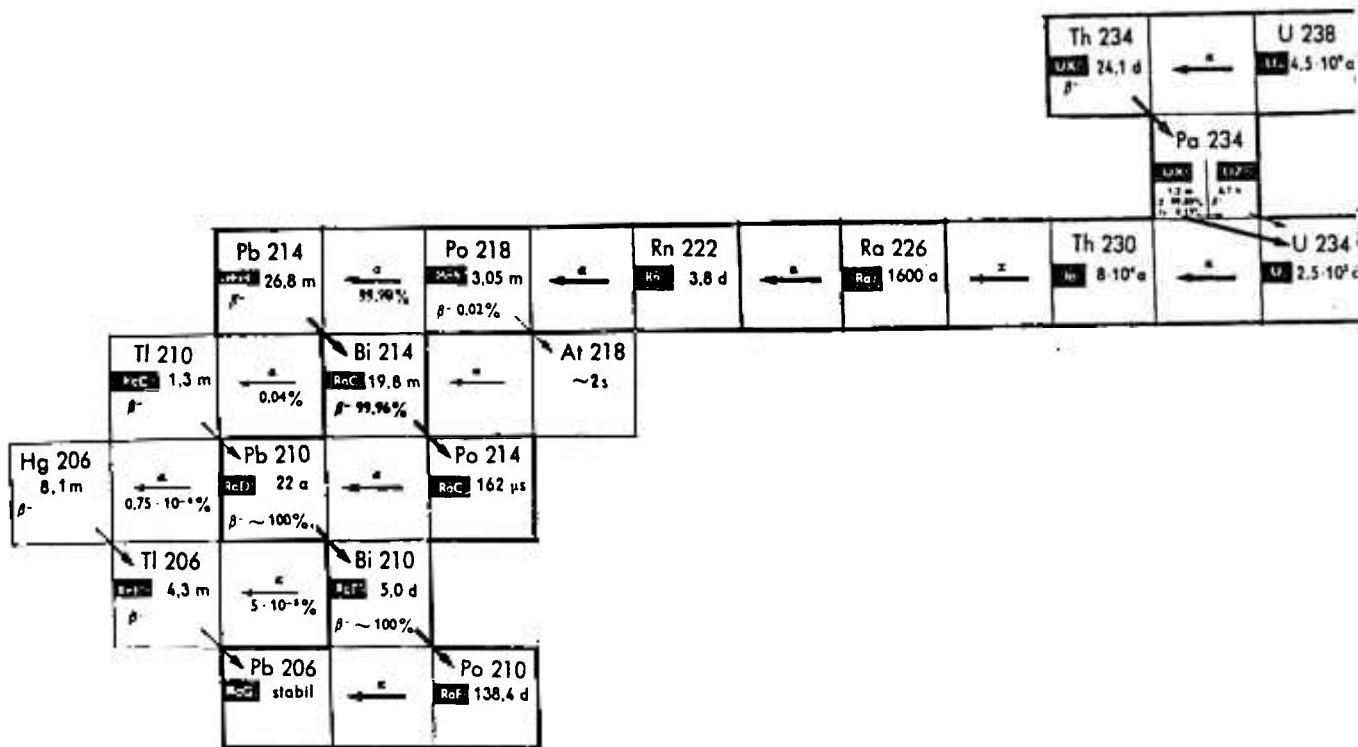


Figura 1. Esquema de decaimento radioativo do ^{238}U (7)

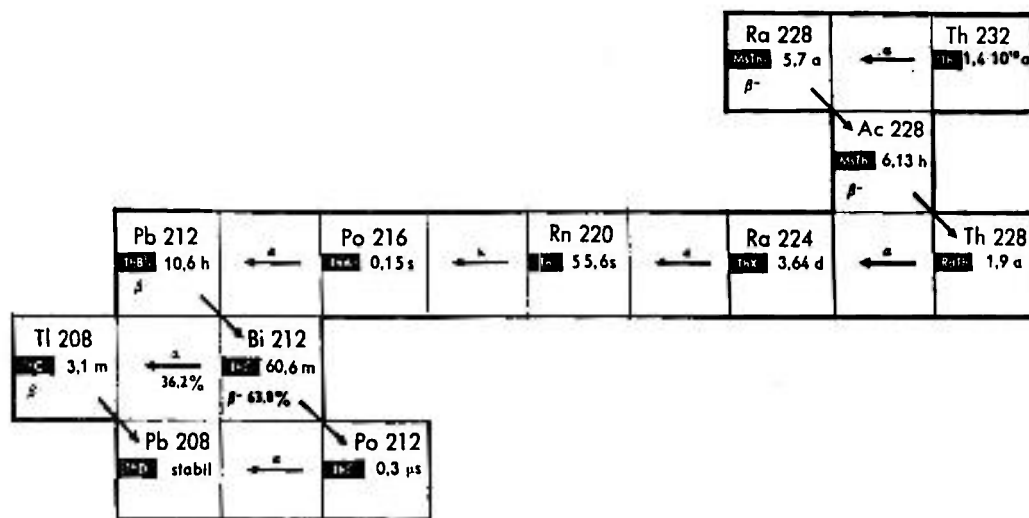


Figura 2. Esquema de decaimento radioativo do ^{232}Th ⁽⁷⁾

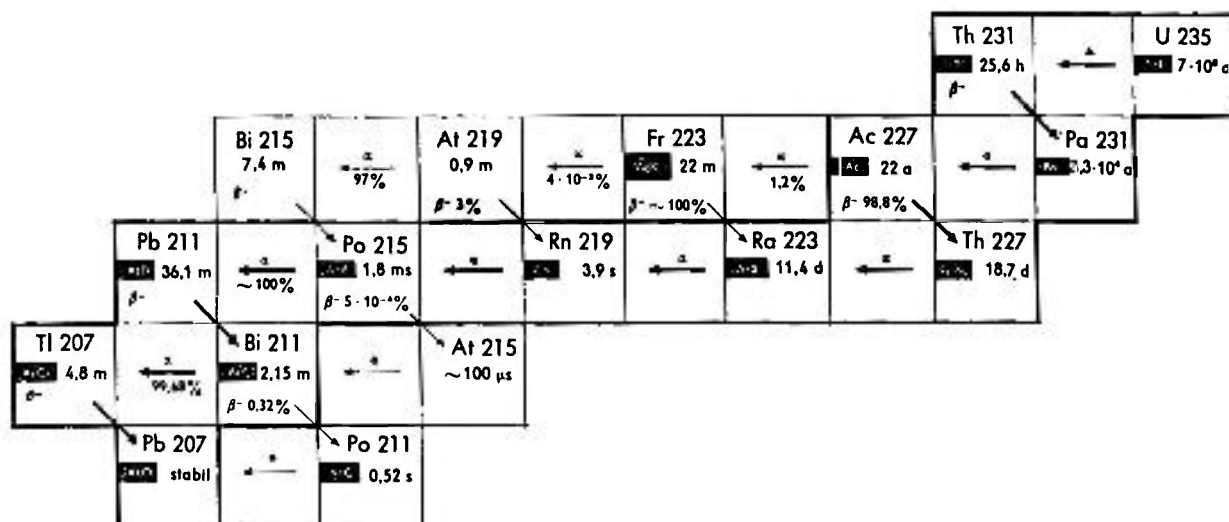


Figura 3. Esquema de decaimento radioativo do ^{235}U ⁽⁷⁾

A água é uma das vias através da qual os radionuclídeos naturais, principalmente ^{226}Ra e ^{222}Rn , são transferidos ao homem. Isto se deve ao fato destes radionuclídeos serem os elementos das séries radioativas naturais mais comumente encontrados nas águas subterrâneas e superficiais, devido às suas propriedades físicas e químicas que lhes conferem altas solubilidades em água. O ^{226}Ra (meia-vida de 1.622 anos) é formado quando ^{230}Th emite uma partícula alfa, decaindo sequencialmente para formar o gás ^{222}Rn (meia-vida de 3,8 dias). Estes radionuclídeos são membros da série radioativa natural do ^{238}U e ambos, ^{226}Ra e ^{222}Rn , apresentam riscos radiológicos. De acordo com a "United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation" - UNSCEAR(1988)⁽²⁾, devido ao comportamento metabólico do rádio ser similar ao do cálcio, mais de 70% do ^{226}Ra no corpo está presente nos ossos e a fração remanescente é distribuída uniformemente nos tecidos moles. O ^{222}Rn é considerado um radionuclídeo crítico devido à sua retenção nos pulmões na forma dos filhos ^{210}Pb e ^{210}Po , após a inalação. Se a ingestão de água contendo altas concentrações de ^{222}Rn e filhos é considerada, os órgãos críticos são o estômago e os cólons ascendente e descendente do intestino. Por isso, a determinação de ^{226}Ra e ^{222}Rn na água potável é de importância primordial para prevenir algum dano à saúde associado a ingestão de água.

Até os dias atuais foram realizados muitos trabalhos sobre a determinação de radionuclídeos naturais em águas minerais e destes, os mais estudados foram o ^{226}Ra , o ^{228}Ra , o ^{222}Rn e o ^{210}Pb , pois são os radionuclídeos das séries naturais que mais contribuem para a dose no homem devido à ingestão de água⁽⁸⁻¹⁷⁾. Embora as concentrações de ^{222}Rn (meia-vida de 3,8 dias) presentes nestas águas sejam muito elevadas quando comparadas com as de ^{226}Ra (meia-vida de 1.622 anos), deve-se levar em consideração que o ^{226}Ra apresenta uma meia-vida relativamente longa e por isso é muito importante sob aspectos radiológicos, principalmente quando se deseja realizar estudos da transferência de radionuclídeos naturais existentes no meio ambiente para o homem. Além disso, dos radionuclídeos que compõem as séries do ^{238}U e do ^{232}Th , os elementos que apresentam maiores solubilidades em água são os isótopos de rádio e de radônio, enquanto que os isótopos de urânio e tório encontram-se muito associados ao material sólido, sedimentos e partículas em suspensão. O comportamento destes radionuclídeos na interface sólido-líquido pode ser explicado pelas propriedades químicas intrínsecas destes elementos, por

reações físico-químicas e de adsorção, tão bem quanto pelo recuo das partículas alfa produzidas durante o decaimento radioativo observado nestas séries.

Quanto à determinação destes elementos na água de abastecimento destinada ao consumo pela população, somente em alguns países eles tem sido regularmente controlados juntamente com a monitoração dos demais padrões de potabilidade, existindo nestes casos, estudos quantitativos das doses recebidas pela população e estimativas de risco associado à ingestão destas águas quando as mesmas contém uma concentração apreciável de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , principalmente. Na maior parte dos casos, a monitoração destes elementos se dá não somente devido à existência de regiões que apresentam níveis de radiação natural elevada, mas, também, pelo aumento das concentrações destes elementos nas fontes de água utilizadas para abastecimento decorrentes das descargas de materiais radioativos no meio ambiente ocasionadas pelas atividades humanas.

Devido a essas crescentes descargas, os padrões de potabilidade da água estabelecidos pela “World Health Organization” - WHO e pela “Environmental Protection Agency” - EPA foram questionados e revisados no que concerne aos níveis permissíveis ou recomendados de radioatividade. Os radionuclídeos de interesse foram identificados considerando-se aqueles presentes no ambiente natural e aqueles resultantes de atividades humanas. Para radionuclídeos naturais, a EPA estabeleceu, inicialmente, o controle da atividade alfa total, do ^{226}Ra e do ^{228}Ra .

No Brasil, o Ministério da Saúde aprovou, na forma de anexo à portaria nº36/GM⁽¹⁸⁾, de 19 de janeiro de 1990, as normas e o padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano, a serem observadas em todo o Território Nacional.

De acordo com essas normas, a água potável destinada ao abastecimento da população humana deve atender às seguintes características de qualidade radioativa:

- O valor de referência para a radioatividade alfa total (incluindo o ^{226}Ra) é de 0,1Bq/L (um décimo de Bequerel por litro).

- O valor de referência para a radioatividade beta total é de 1Bq/L (um Bequerel por litro).
- Se os valores encontrados forem superiores aos referidos acima, deverá ser feita a identificação dos radionuclídeos presentes e a medida das concentrações respectivas. Nesses casos, deverão ser aplicados para os radionuclídeos considerados, os valores estabelecidos pela Norma Experimental da Comissão Nacional de Energia Nuclear, Diretrizes Básicas de Radioproteção (CNEN - NE 3.01) ⁽¹⁹⁾, para se concluir sobre a potabilidade da água.

A norma recomenda também a realização do levantamento geral em cada Estado e no Distrito Federal, a fim de possibilitar o conhecimento dos níveis de radioatividade dos corpos de água destinada ao abastecimento público em cada região, dados que são praticamente inexistentes no Brasil. É importante ressaltar que os valores de referência para radioatividade alfa e beta total estabelecidos como padrões de qualidade radioativa para a água potável destinada ao abastecimento público na portaria nº 36/GM, foram definidos a partir de valores de referência recomendados pela EPA nos Estados Unidos e pelo WHO na Comunidade Européia.

Nos Estados Unidos, o órgão que regulamenta os valores de referência para a água potável é a “Environmental Protection Agency” - EPA, que estabelece os níveis de contaminação máxima recomendados (RMCLs) para poluentes em água potável.

Os RMCLs são padrões baseados no detrimento à saúde humana e levam em consideração o impacto:

- da existência de grupos de indivíduos da população que são mais susceptíveis aos efeitos adversos à saúde do que um adulto saudável considerado normal;
- da exposição de contaminantes presentes nos alimentos, ar e ambiente de trabalho que podem contribuir para a carga corporal;
- de efeitos sinérgicos resultantes da exposição e/ou interação de dois ou mais elementos contaminantes;

- da exposição à contaminação e dos níveis de carga corporal que podem alterar alguma função ou estrutura fisiológica de forma a aumentar o risco de uma doença.

Além dos RMCLs, a EPA estabelece o chamado nível máximo de contaminação (MCL), que é um padrão baseado na saúde humana mas que leva em consideração, também, a análise custo-benefício. Os danos à saúde humana incluem os efeitos carcinogênicos e não-carcinogênicos, fatais e não-fatais; o custo inclui diretamente os danos à saúde bem como os gastos necessários para realizar a monitoração e tratamento da água.

Segundo a norma americana estabelecida pela EPA, o nível máximo de contaminação (MCL) para o ^{226}Ra e o ^{228}Ra é igual a 5pCi/L ($0,185\text{ Bq/L}$), sendo o limite de detecção correspondente a 1pCi/L ⁽⁴⁾.

Para as águas de abastecimento que se localizam próximas de instalações nucleares, a EPA estabeleceu, também, o controle da atividade beta e gama decorrente dos radionuclídeos artificiais (principalmente ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^3H , ^{89}Sr e ^{90}Sr). Esses critérios, entretanto, não são importantes no caso das águas de abastecimento do Brasil, aonde a principal fonte de radioatividade decorre de radionuclídeos naturais das séries do urânio e do tório.

A utilização da atividade alfa total para a monitoração rotineira das águas de abastecimento deve satisfazer os seguintes critérios:

a - seu valor deve ser tal que assegure que a contribuição dos radionuclídeos específicos não irá acarretar uma exposição que necessite de maiores considerações ou análises adicionais;

b - seu valor deve ser suficientemente alto para garantir que a maioria das águas de abastecimento destinadas ao consumo humano satisfaça tal valor de referência e portanto, não haja necessidade de análises adicionais.

O valor recomendado de 0,1Bq/L para a atividade alfa total satisfaz plenamente o critério definido no item b. Entretanto, torna-se necessário assegurar que com o avanço da tecnologia esse nível continue a satisfazer o primeiro critério, ao longo do tempo.

Para examinar este aspecto, os radionuclídeos que potencialmente podem contribuir para essa atividade total devem ser considerados individualmente. Cada radionuclídeo emissor alfa presente na água potável pode acarretar um risco ao indivíduo que se utiliza desta água que está relacionado com a ocorrência, concentração, população exposta e taxa de risco individual.

O presente trabalho tem como objetivos estabelecer um banco de dados das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn presentes nas fontes de água potável utilizadas para abastecimento público no Estado de São Paulo, uma vez que estes são considerados os radionuclídeos das séries naturais do ^{238}U e ^{232}Th mais críticos associados à ingestão de água. Estes dados são praticamente inexistentes no Brasil e serão necessários para se avaliar a dose de radiação e o risco decorrentes da ingestão destas águas pela população considerada. Desta maneira, portanto, este trabalho também apresenta por finalidade avaliar o detrimento no homem decorrente de exposições prolongadas a baixas doses de radiações ionizantes em consequência da ingestão de água contendo radionuclídeos naturais, por meio da estimativa das doses efetivas nos órgãos críticos, das doses efetivas comprometidas e do risco associado ao consumo das mesmas pela população do Estado de São Paulo.

Nas últimas décadas, a determinação dos isótopos naturais das séries do ^{238}U e do ^{232}Th em matrizes ambientais tem tido ampla aplicabilidade. Os resultados obtidos nestas pesquisas tem contribuído principalmente, para um melhor entendimento dos processos geológicos que ocorrem na crosta terrestre, dos processos de transporte em sistemas rocha-água e do comportamento físico-químico destes radionuclídeos em ambientes variados.

A importância relativa dos processos físicos de recuo alfa e dos processos químicos de troca-iônica, adsorção e precipitação no comportamento desses radionuclídeos

tem sido amplamente estudada e as duas maiores fontes de incertezas observadas em sistemas rocha-água são decorrentes do desconhecimento de parte dos sólidos do aquífero e da composição total da solução.

Integrando a linha de pesquisa apresentada anteriormente, o presente trabalho pretende estudar o comportamento geoquímico dos radionuclídeos naturais, principalmente, ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas águas subterrâneas, correlacionando-se as concentrações destes radionuclídeos com alguns parâmetros físicos e físico-químicos, como a composição química destas águas e com a litologia do aquífero onde se originam as águas. Para tanto, serão analisados os parâmetros pH, condutividade elétrica, teor de sólidos totais dissolvidos, temperatura da água e determinados os seguintes cátions e ânions: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe total, Cr total, F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} .

CAPÍTULO 2:

2. Estabelecimento de padrões de potabilidade para a radioatividade em águas de abastecimento público

A exposição à radiação ionizante pode causar dois tipos de efeitos à saúde: efeitos para os quais a gravidade do dano é proporcional à dose e para os quais existe um limiar abaixo do qual o efeito não ocorre, denominados efeitos determinísticos, e ainda, efeitos para os quais a probabilidade de ocorrência é proporcional à dose recebida, conhecidos como efeitos estocásticos, para os quais não existe nenhum limiar⁽¹⁾.

Devido ao fato dos diferentes tipos de radiação apresentarem mecanismos distintos de interação com a matéria e dos vários órgãos e tecidos no corpo apresentarem sensibilidade diferenciada à radiação, a "International Commission on Radiological Protection" - ICRP, introduziu fatores de radiação e de ponderação para órgãos e tecidos com a finalidade de tornar equivalente a medida dos efeitos adversos à saúde. A soma das doses ponderadas recebidas por todos os órgãos e tecidos do corpo determina o dano total à saúde e é referida como dose efetiva. Além disso, quando os radionuclídeos incorporados pelo homem podem persistir no corpo por algum tempo, a exposição resultante pode se estender por muitos meses e anos. A dose efetiva comprometida é a medida da dose efetiva total inferida por um longo período de tempo seguido da incorporação de um radionuclídeo. Esta medida de exposição é muito importante para a presente discussão, na qual o termo dose irá se referir à dose efetiva comprometida, que é expressa em sievert (Sv). O risco de efeitos adversos à saúde decorrente da exposição à radiação é função da dose total recebida pelo homem, considerando-se todas as fontes. Uma estimativa de risco (ou seja, a expectativa matemática) do número de cânceres fatais por toda a vida da população em geral foi estimada pela ICRP como sendo 5×10^{-2} por sievert. Isto não inclui o risco adicional à saúde proveniente de cânceres não-fatais ou efeitos hereditários.

O nível de referência de dose efetiva comprometida recomendado é 0,1 mSv a partir do consumo de água potável por um ano (WHO 1993) ⁽²⁰⁾. Este nível de referência de dose representa menos que 5% da dose efetiva média atribuída anualmente ao "background" de radiação natural. Abaixo deste nível de referência de dose, a água de abastecimento é aceitável para o consumo humano e nenhuma ação para reduzir o conteúdo de radioatividade desta água é necessária. Para fins práticos, os limites de concentrações de atividade recomendados são 0,1 Bq/L para alfa total e 1 Bq/L para beta total ⁽²⁰⁾. Esses valores são consequentemente muito conservativos, pois foram derivados considerando-se os emissores alfa e beta mais perigosos sob o ponto de vista radiológico porque apresentam as maiores probabilidades de serem encontrados na água potável, o ²²⁶Ra e o ⁹⁰Sr, respectivamente.

Este nível de referência de dose efetiva comprometida de 0,1 mSv/ano, recomendado pela ICRP a partir da ingestão de água potável, foi definido levando-se em conta duas premissas:

- Todas as exposições devem ser mantidas tão baixas quanto razoavelmente exequível, considerando-se os fatores econômicos e sociais (Princípio ALARA);
- O nível de referência de dose efetiva comprometida para o indivíduo do público não deverá exceder mais que 10% do limite anual de dose a partir de uma única fonte. O limite anual de dose efetiva comprometida para indivíduos do público estabelecido pela ICRP a partir de todas as fontes é 1mSv/ano.

É importante ressaltar que estes limites se aplicam a monitorações rotineiras de corpos de água destinados ao abastecimento da população e não são aplicáveis a águas contaminadas durante casos de emergência, envolvendo a liberação acidental de radionuclídeos para o meio ambiente. Estas recomendações não fazem diferenciação entre radionuclídeos naturais e artificiais.

Com o objetivo de aplicar os níveis de referência de dose na prática, é conveniente expressá-los como uma concentração de atividade dos radionuclídeos presentes na água potável.

A dose no homem decorrente da presença de radioatividade na água potável é dependente não somente da quantidade incorporada mas, também, de considerações metabólicas e dosimétricas. Assim, os níveis de referência de concentração de atividade assumem uma incorporação total de material radioativo a partir do consumo de 2 litros de água por dia por 1 ano, e são calculados levando-se em conta o metabolismo de um adulto. A influência da idade no metabolismo e as variações no consumo de água potável não requerem uma modificação dos níveis de referência de concentração de atividade, pois estes são baseados numa exposição por toda a vida e proporcionam uma margem de segurança adequada. Considerações metabólicas e dosimétricas foram incluídas no estabelecimento dos fatores de conversão de dose, expressos em sievert por bequerel, os quais relacionam a dose expressa em sievert à quantidade (em Bequerel) de material radioativo ingerido.

Os níveis de concentração de atividade correspondentes ao nível de referência de dose de 0,1 mSv/ano, podem ser calculados para cada radionuclídeo de interesse, utilizando-se os fatores de conversão de dose para o radionuclídeo em particular, a partir da seguinte equação:

Concentração de Referência (Bq/L) =

$$= \frac{1 \times 10^{-4} \text{ (Sv/ano)}}{730 \text{ (L/ano)} \times \text{FCD (Sv/Bq)}} \quad (1)$$

$$= \frac{1,4 \times 10^{-7} \text{ (Sv/L)}}{\text{FCD (Sv/Bq)}} \quad (1)$$

onde:

FCD = fator de conversão de dose (Sv/Bq).

As doses associadas às concentrações recomendadas de atividade alfa total (0,1Bq/L) e beta total (1Bq/L) para alguns radionuclídeos são apresentadas na Tabela 1. Pode-se observar que para alguns radionuclídeos como o ^{226}Ra e o ^{90}Sr , a dose associada é muito menor que 0,1 mSv/ano. Também pode-se notar a partir desta tabela, que se alguns radionuclídeos tais como ^{232}Th , ^{228}Ra ou ^{210}Pb fossem unicamente responsáveis pela

atividade alfa total de 0,1 Bq/L de ou pela atividade beta total 1 Bq/L, então o nível de referência de dose de 0,1 mSv/ano poderia ser excedido. Entretanto, esses radionuclídeos geralmente representam somente uma pequena fração da atividade total. Além disso, uma concentração de atividade elevada destes radionuclídeos deveria normalmente estar associada a altas atividades de outros radionuclídeos. Isto poderia fazer com que se aumentassem as concentrações de atividade alfa e beta total acima dos níveis de investigação e provocar análises de radionuclídeos específicos. Desta maneira, os valores de 0,1 Bq/L para atividade alfa total e 1 Bq/L para atividade beta total continuam a ser recomendados como níveis limitantes para a água potável, abaixo do qual nenhuma ação adicional é necessária.

Radionuclídeos emissores de partículas beta de baixa energia, tais como ^3H e ^{14}C , e alguns radionuclídeos gasosos ou voláteis, tais como ^{222}Rn e ^{131}I , não são detectados utilizando-se os métodos convencionais de medida alfa e beta total. Os valores médios de atividade alfa total e beta total não incluem tais radionuclídeos e deste modo, se a sua presença for suspeitada, técnicas especiais de amostragem e medida devem ser utilizadas.

Deve-se observar ainda, que não se deve necessariamente assumir que o nível de referência de dose foi excedido unicamente devido à concentração de atividade beta total se aproximar ou ultrapassar o limite de 1 Bq/L. Isto pode ser resultado da presença do radionuclídeo natural ^{40}K , o qual representa cerca de 0,01% de todo o potássio existente na crosta terrestre. A absorção do elemento potássio pelo homem é essencial e está além do controle homeostático, ocorrendo principalmente a partir da ingestão dos alimentos. Deste modo, a contribuição para a dose proveniente da ingestão de ^{40}K presente na água potável, com seu respectivo fator de conversão de dose muito baixo (5×10^{-9} Sv/Bq), deverá ser muito menor que de outros radionuclídeos emissores de partículas beta. Este tipo de situação pode ser resolvido com a identificação dos radionuclídeos específicos na amostra.

Quando as concentrações de atividade alfa total de 0,1 Bq/L ou beta total de 1 Bq/L forem excedidas, os radionuclídeos específicos devem ser identificados e suas respectivas concentrações medidas. A partir destes dados, deve-se estimar a dose para cada

radionuclídeo observado e posteriormente, efetuar a somatória destas doses determinadas. Se a expressão abaixo for satisfeita, nenhuma ação futura será necessária:

$$\sum_i \frac{Ci}{RCi} \leq 1 \quad (2)$$

onde, Ci é a medida da concentração de atividade do radionuclídeo i e RCi é a concentração de atividade de referência do radionuclídeo i que, a uma taxa de ingestão de 2L de água por dia por ano, irá resultar numa dose efetiva comprometida de 0,1 mSv (Tabela 2).

Quando a presença de radionuclídeos emissores alfa e beta com alto fator de conversão de dose é suspeita, esta expressão também pode ser utilizada se os valores de concentração obtidos se aproximarem dos limites de atividade alfa total (0,1 Bq/L) e beta total (1 Bq/L). Quando a somatória excede a unidade para uma única amostra, o nível de referência de dose de 0,1 mSv/ano poderá ser excedido somente se a exposição a essa mesma concentração medida ocorrer continuamente por todo o ano. Além disso, a medida de concentração de atividade dessa amostra não implica por si só que a água não é adequada para o consumo, mas isto deve ser visto como um nível de investigação futura e uma nova amostragem desta água pode ser necessária.

Quando as concentrações de atividade alfa total e beta total de uma determinada amostra de água potável se aproximarem ou excederem os limites previstos, as autoridades competentes pelo fornecimento desta água à população devem procurar alternativas viáveis para reduzir a dose recebida por este grupo de pessoas decorrente da ingestão de água. Para se escolher uma ou mais medidas remediáveis, a estratégia de busca deve inicialmente ser justificada e então, otimizada, de acordo com as recomendações da ICRP com a finalidade de produzir um benefício líquido máximo. Essas recomendações podem ser observadas, resumidamente, na Figura 4.

TABELA 1. Exemplos de doses estimadas a partir do consumo de água potável por 1 ano contendo alguns radionuclídeos emissores-alfa com concentração de atividade de 0,1Bq/L ou radionuclídeos emissores-beta com concentração de atividade de 1Bq/L*

Radionuclídeo	Dose (mSv)
Emissores-alfa (0,1 Bq/L)	
²¹⁰ Po	0,045
²²⁴ Ra	0,006
²²⁶ Ra	0,016
²³² Th	0,130
²³⁴ U	0,003
²³⁸ U	0,003
²³⁹ Pu	0,04
Emissores-beta (1 Bq/L)	
⁶⁰ Co	0,005
⁸⁹ Sr	0,003
⁹⁰ Sr	0,020
¹²⁹ I	0,080
¹³¹ I	0,016
¹³⁴ Cs	0,014
¹³⁷ Cs	0,009
²¹⁰ Pb	0,95
²²⁸ Ra	0,20

*Nesta tabela foram considerados os fatores de conversão de dose do National Radiological Protection Board, Committed equivalent organ doses and committed effective doses from intakes of radionuclides, Chilton, Didcot, 1991⁽²¹⁾.

TABELA 2. Concentração de atividade correspondente à dose de 0,1 mSv para vários radionuclídeos presentes na água potável, considerando-se o consumo de água por 1 ano.

Radionuclídeo	Fator de conversão de dose (Sv/Bq)*	Concentração de Atividade (Bq/L)
³ H	1,8x10 ⁻¹¹	7.800
¹⁴ C	5,6x10 ⁻¹⁰	250
⁶⁰ Co	7,2x10 ⁻⁹	20
⁸⁹ Sr	3,8x10 ⁻⁹	37
⁹⁰ Sr	2,8x10 ⁻⁸	5
¹²⁹ I	1,1x10 ⁻⁷	1
¹³¹ I	2,2x10 ⁻⁸	6
¹³⁴ Cs	1,9x10 ⁻⁸	7
¹³⁷ Cs	1,3x10 ⁻⁸	10
²¹⁰ Pb	1,3x10 ⁻⁶	0,1
²¹⁰ Po	6,2x10 ⁻⁷	0,2
²²⁴ Ra	8,0x10 ⁻⁸	2
²²⁶ Ra	2,2x10 ⁻⁷	1
²²⁸ Ra	2,7x10 ⁻⁷	1
²³² Th	1,8x10 ⁻⁶	0,1
²³⁴ U	3,9x10 ⁻⁸	4
²³⁸ U	3,6x10 ⁻⁸	4
²³⁹ Pu	5,6x10 ⁻⁷	0,3

*Nesta tabela foram considerados os fatores de conversão de dose do National Radiological Protection Board, Committed equivalent organ doses and committed effective doses from intakes of radionuclides, Chilton, Didcot, 1991⁽²¹⁾.

Existem dificuldades em se aplicar o nível de referência de dose para derivar as concentrações de atividade de ^{222}Rn na água potável. Estas dificuldades são decorrentes da facilidade com a qual o radônio é liberado da água enquanto esta é manipulada e da importância da inalação como via de incorporação deste radionuclídeo. O simples fato de agitar e transferir a água de um recipiente para outro fará diminuir o conteúdo de radônio dissolvido na mesma. A amostra de água, se deixada em repouso, terá a quantidade de radônio dissolvido diminuída em poucos dias e esta, por sua vez, se for fervida, terá o teor de radônio removido completamente. Deste modo, é importante que a forma pela qual a água é consumida seja levada em conta quando se avalia a dose resultante a partir da ingestão. Além disso, o uso da água de abastecimento para outros fins domésticos irá aumentar os níveis de radônio no ar, aumentando desta maneira, a dose por inalação. Esta dose dependerá fortemente do uso doméstico da água e da maneira como a casa foi construída. A forma de consumo da água, o seu uso doméstico e a construção das casas variam amplamente em todo o mundo. Por isso, não é possível derivar uma concentração de atividade para radônio na água potável que seja aplicável universalmente.

A dose média mundial a partir da inalação do radônio, proveniente de todas as fontes, é cerca de 1mSv/ano, e esse valor é quase a metade da dose total decorrente da exposição à radiação natural. Em comparação, a dose global devido à ingestão de radônio na água potável pode ser muito pequena. Entretanto, em determinadas situações, o risco da inalação e da ingestão de radônio pode ser quase igual. Devido a este fato, e por causa de poderem existir outras fontes de radônio gasoso dentro de uma casa, a ingestão não pode ser considerada isoladamente das exposições por inalação. Todos estes fatores devem ser avaliados pelas autoridades competentes quando se determina se o nível de referência de dose de 0,1 mSv é adequado para uma região em particular, determinando-se uma concentração de atividade que possa ser utilizada como limitante da potabilidade da água de abastecimento.

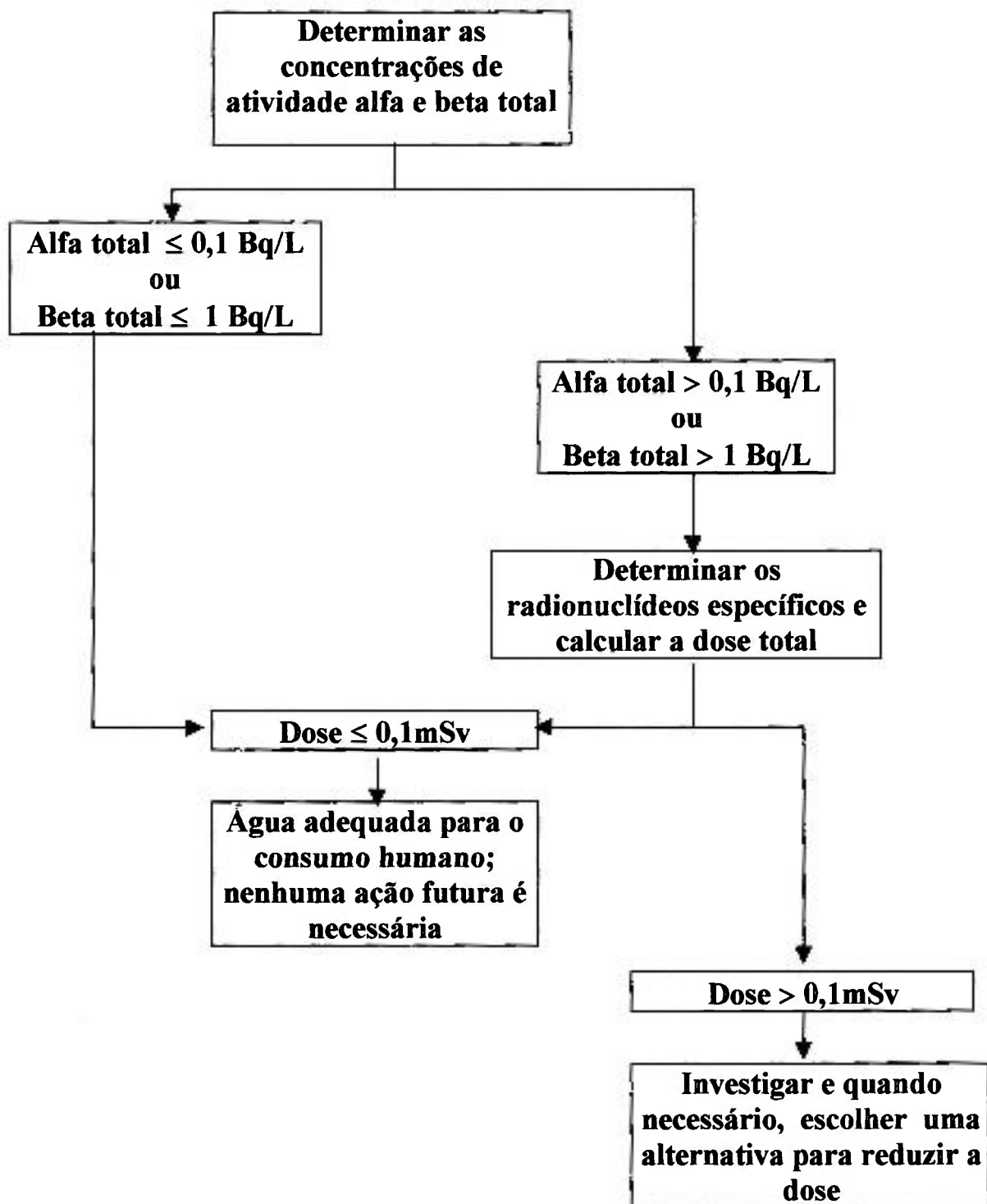


Figura 4. Aplicação das recomendações limitantes da presença de radionuclídeos na água potável, baseada no nível de referência de dose de 0,1 mSv.

CAPÍTULO 3:

3. Comportamento geoquímico, físico e radioquímico do rádio e do radônio e sua relação com os elementos precursores

Os principais radionuclídeos naturais presentes na crosta terrestre são provenientes das séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th , em decorrência da abundância natural destes elementos.

O ^{226}Ra é membro da série radioativa natural do ^{238}U e o seu decaimento produz o gás ^{222}Rn (vide série do ^{238}U). Como já foi dito anteriormente, ambos ^{226}Ra e ^{222}Rn apresentam riscos radiológicos; o ^{226}Ra devido a sua capacidade de trocar com o elemento cálcio presente na estrutura óssea e o ^{222}Rn devido sua retenção nos pulmões na forma dos filhos ^{210}Pb e ^{210}Po .

Devido às suas meias-vidas relativamente curtas em relação àquelas de seus precursores, os isótopos de rádio devem sua existência contínua na natureza aos isótopos de urânio e tório. Deste modo, a distribuição do rádio na natureza reflete a distribuição dos radionuclídeos precursores.

Assim, pode não ser essencialmente a química do rádio que determine em quais minerais ele pode ser encontrado. Entretanto, a distribuição do rádio observada nos materiais presentes na crosta terrestre e na sua superfície e ainda, as razões $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ (assim como ^{224}Ra , $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) mostram desvio do equilíbrio secular. Estes desvios, que são muito marcantes na biosfera, indicam que os isótopos de rádio tem seu próprio comportamento geoquímico, e que embora este seja função da concentração inicial dos elementos precursores, é muitas vezes, independente dos mesmos.

3.1. Abundâncias dos isótopos naturais de urânio e tório

Urânio e tório são largamente abundantes na crosta terrestre quando comparados com vários outros elementos; isto ocorre, em parte, porque como litófilos¹, eles se concentraram na crosta terrestre ⁽²²⁾.¹

O tório que ocorre naturalmente consiste de um único isótopo, o ²³²Th, com uma meia-vida de 14.200 milhões de anos. O urânio natural consiste de dois isótopos, ²³⁸U (meia-vida de 4.510 milhões de anos) e ²³⁵U (meia-vida de 713 milhões de anos), com abundâncias relativas no presente momento de 99,27% e 0,72%, respectivamente.

3.2. Comportamento geoquímico comparativo do urânio e do tório

A geoquímica do tório é simplificada pela existência de um único estado de valência(+4), seu raio iônico de 0,99 Å, sua alta carga e sua falta de participação em reações de óxido-redução. Devido ao fato do tório em solução ser um cátion muito pequeno e altamente carregado, ele sofre interação com as moléculas de água e muitos ânions. Deste modo, a química do tório em solução é inicialmente um estudo de seus íons complexos.

O urânio ocorre nas rochas no estado de oxidação (+4), que é insolúvel em água e geralmente se cristaliza, formando minerais primários.

Sujeito à condições oxidantes, tais como em ambientes próximos da superfície, o urânio existe no estado (+6). Nesta valência, o urânio forma complexos solúveis de alta mobilidade, sendo pouco provável de se observar na natureza cristais enriquecidos com urânio(+6), exceto em soluções muito concentradas. Em ambientes redutores, o urânio pode precipitar como urânio(+4).

¹ As características geoquímicas de um elemento estão amplamente relacionadas com a configuração eletrônica de seus átomos e conseqüentemente com a sua posição na tabela periódica:

-Elementos litófilos (termo da classificação Goldschmidt's para elementos com afinidades por silicatos) são aqueles que prontamente formam íons com 8 elétrons no nível mais externo (grupos IA e IIA)

Em vários minerais recentemente formados presentes na crosta terrestre, U e Th podem ser encontrados compondo sua estrutura. Quando expostos à percolação da água subterrânea, o U^{+4} é oxidado ao U^{+6} solúvel e transportado como UO_2^{+2} , $UO_2(CO_3)$, $UO_2(CO_3)_2$ ou como $UO_2(CO_3)_3^{-4}$, enquanto o Th^{+4} não é afetado por esta oxidação e permanece próximo ou no local onde houve a remoção do urânio ⁽²³⁾. O tório poderia ser transportado na forma coloidal, ou como material particulado, mas exposto à água subterrânea iria precipitar devido ao baixo produto de solubilidade do $Th(OH)_4$, aproximadamente 10^{-35} . Este processo é tão eficaz que mesmo o ^{230}Th formado pelo decaimento do ^{238}U pode ser removido da solução em muitas condições ⁽²⁴⁾.

3.3. Rádio

O rádio é o elemento de número atômico 88 na tabela periódica, pertencendo ao grupo IIA dos metais alcalino-terrosos. Os isótopos de rádio mais abundantes na natureza são o ^{226}Ra , um emissor alfa com meia-vida de 1.622 anos e o ^{228}Ra , um emissor beta com meia-vida de 5,8 anos. Estes nuclídeos são produtos de decaimento das séries naturais do ^{238}U e do ^{232}Th , respectivamente, e são os isótopos de rádio de maior toxicidade do ponto de vista radiológico devido às suas meias-vidas relativamente longas ⁽²⁵⁾.

Uma diferença que deve ser observada entre ^{226}Ra e ^{228}Ra é a meia-vida dos isótopos de radônio produzidos no decaimento (3,8 dias para o ^{222}Rn e 55,6 segundos para o ^{220}Rn). O radônio é um gás nobre e como tal tende a se difundir do local onde é formado pelo decaimento do rádio ⁽²⁶⁾. O ^{220}Rn produzido pelo decaimento do ^{228}Ra ou do ^{224}Ra , decai rapidamente para elementos quimicamente reativos (polônio, chumbo e bismuto) e deste modo, a difusão da radioatividade não é tão efetiva como no caso do ^{222}Rn produzido pelo ^{226}Ra .

Além do ^{226}Ra e do ^{228}Ra , ocorrem naturalmente outros dois isótopos de rádio que são emissores alfa, o ^{223}Ra com meia-vida de 11,2 dias e o ^{224}Ra com meia-vida de 3,6 dias. O ^{223}Ra é um membro da série do ^{235}U e o ^{224}Ra é um membro da série do ^{232}Th .

O rádio é um metal alcalino-terroso com propriedades químicas muito semelhantes às do bário. O elemento apresenta em solução apenas o estado de oxidação +2 e devido ao seu caráter altamente básico, o íon divalente não é facilmente complexado. Devido à sua baixa abundância natural ($\cong 10^{-12}$ g/L) na água de superfície, os sais de rádio raramente atingem o seu produto de solubilidade ⁽²⁷⁾. Por esta razão, as reações químicas mais importantes que governam o comportamento do rádio são as de adsorção em superfícies ativas e a co-precipitação com sais de cálcio e bário.

Nas rochas, a proporção natural de rádio é cerca de 10^{-12} g/g. O rádio é um elemento litófilo, não formando minerais próprios, mas geralmente encontra-se muito disperso e substitui outros elementos em minerais recentemente formados. O rádio raramente ocorre sozinho e como regra é gerado pelo decaimento do urânio e do tório. Assim, todos os minerais e rochas que contém isótopos naturais de U e Th apresentam quantidades mensuráveis de rádio, dependendo da quantidade dos elementos precursores inicialmente presentes nestes minerais.

Embora a concentração de rádio nas rochas seja muito baixa, alguns estudos mostram que os filhos do rádio estão mais concentrados em microfaturas e ao longo dos grãos ⁽²⁸⁾. A primeira etapa de separação do rádio da rocha que contém urânio é devida ao fato do Ra^{+2} ser um cátion grande (1,4 Å) em relação ao U^{+4} (1,04 Å), que é metaestável na estrutura de minerais como a uraninita e a cofinita. A perda de rádio ocorre provavelmente por difusão através do mineral hospedeiro para a camada de água, ficando finalmente adsorvido na superfície do grão em contato com a solução. Aparentemente, o átomo de recuo que é emitido no decaimento alfa permite um aumento da mobilidade dos filhos e aumenta o processo de difusão do Ra^{+2} no sólido.

O Ra^{+2} é moderadamente solúvel na água natural, mas a presença de um alto teor de sulfato favorece a sua remoção da água a partir da formação de cristais mistos de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ ou ainda, em águas com muito CO_2 , o rádio é removido como $(\text{M,Ra})\text{CO}_3$. Concentrações elevadas de sulfato podem ocasionar a formação de RaSO_4 , mas raramente a quantidade de Ra^{+2} é suficiente para que o produto de solubilidade seja alcançado.

A solubilidade do rádio quase não depende das espécies aniônicas em solução e sabe-se que o rádio pode formar complexos com sulfato, mas não com carbonato⁽²⁹⁾. O rádio é mais solúvel em águas que apresentam pH muito baixo ou muito alto que naquelas com pH intermediário. A remoção de rádio da água pode ocorrer por meio de reações de hidrólise, adsorção, complexação ou pela formação de sais insolúveis. A coprecipitação com sais de bário é a mais comum, podendo acontecer, às vezes, a coprecipitação com sais de cálcio, magnésio, ferro e manganês.

A formação de hidróxidos de ferro e manganês representa um mecanismo importante da retirada de rádio da água. Estes precipitados podem se formar em vários potenciais de redução e acidez na água subterrânea. Os óxidos de manganês são excelentes carregadores de rádio⁽³⁰⁾ e o hidróxido de ferro (III) pode concentrar até 400% mais rádio que urânio⁽³¹⁾.

O rádio ocorre como componente natural das águas subterrâneas num intervalo de concentração bastante amplo. Embora o ^{226}Ra , devido à sua meia-vida de 1.622 anos, seja considerado o isótopo de rádio mais importante em termos de contaminação antropogênica, as águas naturais também contêm outros três isótopos, o ^{228}Ra , o ^{224}Ra e o ^{223}Ra , porém em quantidades relativamente menores que o primeiro.

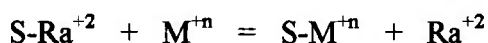
A ocorrência de rádio nas fontes de água de abastecimento é governada pelo comportamento físico e químico do urânio, do tório e do rádio nos aquíferos e depósitos superficiais⁽³²⁾. O urânio e o tório apresentam, geralmente, comportamentos muito similares, exceto que o tório apresenta em solução apenas um estado de oxidação e é praticamente imóvel a baixas temperaturas. As concentrações médias de ^{226}Ra e de ^{228}Ra na água potável consumida pela população dos Estados Unidos são, respectivamente, 0,9 pCi/L (3,3 mBq/L) e 1,4 pCi/L (5,2 mBq/L)⁽³³⁾.

Os processos que influenciam a transferência do rádio do sólido para a solução se relacionam principalmente com a composição química da água. Concentrações relativamente altas de ^{226}Ra foram encontradas em águas com salinidade elevada. Alguns autores, estudaram o efeito do aumento dos teores de sólidos totais dissolvidos, em particular o Ca^{2+} , no nível de ^{226}Ra em águas subterrâneas. Kaufman e Bliss⁽³⁴⁾, por

exemplo, encontraram um fator de correlação de 0,82 entre a concentração de ^{226}Ra e os sólidos totais dissolvidos (STD), indicando uma possível relação causa-efeito. Gilkeson e colaboradores⁽³⁵⁾ encontraram uma correlação de 0,74 entre os sólidos totais dissolvidos e a concentração de ^{226}Ra para águas com teores de ^{226}Ra entre 0,004 e 0,9 Bq/L e STD entre 300 e 3.300mg/L. Cadigan e Felmlee⁽³⁶⁾ observaram que com o aumento da temperatura da água subterrânea, a concentração de rádio diminui. Isto ocorre porque geralmente as águas mais quentes apresentam alta concentração de íons sulfato. Chung⁽³⁷⁾ observou também uma correlação entre a concentração de ^{226}Ra e a condutividade da água.

Baseado nestes estudos, podemos concluir que a concentração de rádio em solução está mais relacionada com a composição química da água de que com a concentração de rádio propriamente dita na rocha matriz. Altas concentrações de rádio podem ser encontradas em águas em contato com rochas que contém pouco urânio, mas que apresentam alta salinidade. O transporte do rádio da rocha para a água dependerá do tipo de mineral, da distribuição do rádio entre os grãos do mineral, do tamanho dos grãos, da frequência de fraturas na rocha e outros parâmetros que afetem a superfície de contato com a água.

A composição química da água afeta a extração de rádio para a solução de diversas maneiras. Primeiramente, alguns cátions podem competir e trocar com o rádio e outros cátions alcalino-terrosos na superfície de contato e no interior do mineral de acordo com a reação:



onde S representa a superfície de contato.

Havlik e colaboradores⁽³⁸⁾ observaram que a extração de rádio de minérios de urânio em solução clorídrica pode ser influenciada pela presença de alguns cátions, diminuindo de acordo com a sequência $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2}$.

Os ânions presentes na água também podem afetar a concentração de rádio. A complexação de rádio em soluções de cloreto ou carbonato tem pouca influência na solubilidade do rádio em águas subterrâneas. Por outro lado, a força iônica da solução pode aumentar a solubilidade do sal, pois diminui a atividade das espécies iônicas em solução.

O sulfato pode influenciar sensivelmente a lixívia do rádio. Levins e colaboradores⁽³⁹⁾, por exemplo, verificaram que pequenas quantidades do ânion sulfato inibem a transferência do rádio para uma solução com alto teor de sais no processo de mineração do urânio. Esse efeito, conhecido como efeito do íon comum, faz com que o sulfato presente na solução diminua a solubilidade do precipitado de sulfato que contém o rádio.

Nas águas em que o teor de sais dissolvidos é baixo e o período de contato da água com a rocha é curto, nas quais se pode observar desequilíbrio entre os isótopos de um mesmo elemento, os processos químicos não são suficientes para justificar a presença do rádio. Nestes casos, o mecanismo de transferência da fase sólida para a solução pode ser explicado pelo recuo do produto filho durante o decaimento alfa.

As partículas-alfa emitidas no decaimento dos radionuclídeos de meia-vida longa das três séries naturais do ^{232}Th , ^{238}U e ^{235}U apresentam energias entre 4 e 6 MeV. Os filhos desses decaimentos alfa recuam em um sólido com energia proporcional à razão de suas massas em relação a massa da partícula alfa ($\cong 90 \text{ keV}$) e, se estiverem próximos da superfície, poderão escapar do sólido.

A Figura 5 ilustra uma sequência detalhada dos possíveis processos de recuo na interface sólido-solução para a série de decaimento do ^{238}U ao ^{226}Ra , incluindo nuclídeos no sólido, na solução e nuclídeos em posição adequada para a troca química (interface).

Como mostra a Figura 5, a fração μ é a fração do produto de decaimento alfa que entra diretamente pelo processo de recuo na solução a partir do sólido e no remanescente existe uma fração f , que é a fração que migra para a superfície e está pronta para a troca química. A determinação das frações μ e f é difícil, mas sabe-se que a ordem de grandeza das duas é a mesma ($\cong 10^5$)⁽⁴⁰⁾.

Do ponto de vista físico-químico, sabe-se que o urânio e o rádio são bem mais solúveis em águas subterrâneas do que o tório, o actínio e o protactínio. Assim, no

modelo da Figura 5, os isótopos de tório ejetados pelo decaimento alfa para a solução, voltam rapidamente à superfície sólida onde são adsorvidos irreversivelmente.

As condições físico-químicas na água subterrânea variam da região mais profunda à mais superficial. De condições redutoras (em profundidade) à condições oxidantes (na superfície), a taxa de intemperismo do urânio em minérios aumenta. Na água subterrânea que percola a zona superior de oxidação, o acúmulo de rádio é particularmente proeminente. As razões para este acúmulo próximo da superfície são as seguintes:

- como os óxidos de Fe e Mn precipitam, o Ra-adsorvido é co-precipitado;
- águas profundas geralmente contém grandes quantidades de CO_2 e bicarbonato, que escapam quando a pressão da água atinge a pressão atmosférica. Esta perda de CO_2 leva à precipitação dos carbonatos de Ca^{2+} e Mg^{2+} , carregando novamente, o Ra com eles.

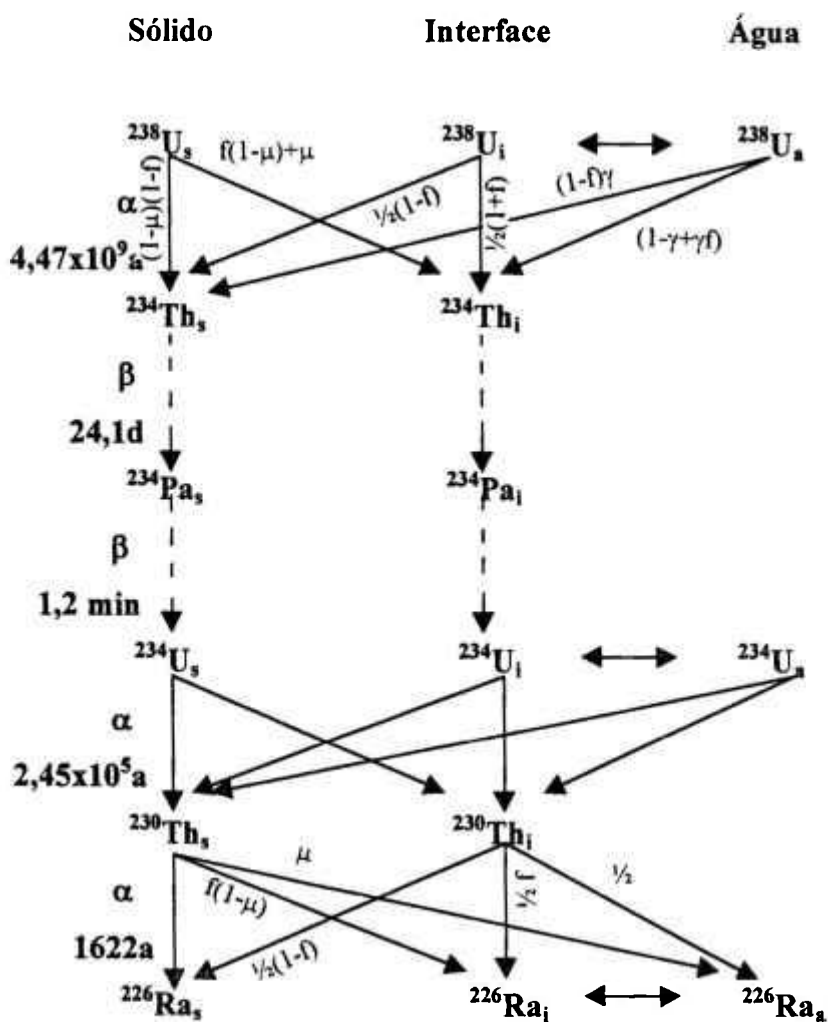


Figura 5. Esquema de transferência de nuclídeos-filhos da série do ^{238}U entre as fases sólida, interface sólido-solução e solução. As setas cheias representam decaimento α e as setas pontilhadas representam decaimento β ; μ e f foram explicadas anteriormente no texto ⁽⁴⁰⁾.

3.4. Radônio

Existem três isótopos naturais de radônio, o ^{222}Rn (meia-vida de 3,8 dias), o ^{220}Rn (meia-vida de 55,6 segundos) e o ^{219}Rn (meia-vida de 3,9 segundos). O ^{222}Rn é um membro da série radioativa natural do ^{238}U , o ^{220}Rn pertence à série do ^{232}Th e o ^{219}Rn é um produto de decaimento radioativo do ^{235}U . Do ponto de vista radiológico e ambiental, o ^{222}Rn é o isótopo mais importante, uma vez que as meias-vidas do ^{220}Rn e do ^{219}Rn são muito curtas. Desta maneira, o ^{222}Rn é comumente referido como radônio; seus produtos de meia-vida curta são o ^{218}Po , o ^{214}Pb , o ^{214}Bi e o ^{214}Po , enquanto os produtos de meia-vida longa são o ^{210}Pb , o ^{210}Bi e o ^{210}Po .

O radônio é um gás nobre, quimicamente inerte. Devido a ausência de reatividade, nenhum mineral ou composto de radônio é definitivamente conhecido e graças ao fato de apresentar um raio atômico grande, o gás é facilmente adsorvido em substâncias como o carvão e a sílica-gel, sendo favoravelmente solúvel em meio aquoso. Sua solubilidade em água é $230 \text{ cm}^3/\text{L}$ à 20°C ⁽⁴¹⁾. Em um ambiente fechado, como no interior das residências, o fator de transferência do ^{222}Rn da água potável para o ar foi estimado em 10^4 , ou seja, para uma concentração de ^{222}Rn de 10.000 Bq/m^3 em água, haverá 1 Bq/m^3 de ^{222}Rn no ar ⁽⁴²⁾.

O radônio é produzido no solo pelo decaimento radioativo de seus precursores, urânio, tório ou rádio presentes nos minerais e nas rochas. Este processo geralmente transfere o radônio para o ar e a água em contato com os espaços porosos do solo por recuo alfa ⁽⁴¹⁾. A quantidade de radônio produzida pelo decaimento dos precursores presentes nas rochas e minerais, assim como, os mecanismos de transporte, determinam a quantidade de radônio dissolvido na água subterrânea presente num aquífero. Geralmente, as maiores concentrações de ^{222}Rn observadas em água subterrânea ocorrem em aquíferos associados à rochas cristalinas. Isto ocorre devido ao fato de muitas vezes, os granitos apresentarem altos teores de rádio. Rochas como o basalto apresentam normalmente baixas concentrações de rádio, enquanto rochas sedimentares e metamórficas tem teores intermediários.

As propriedades gasosas do radônio podem levar a um processo disruptivo no comportamento ambiental e na migração dos últimos membros das séries do ^{238}U , ^{232}Th e ^{235}U . Deste modo, os isótopos de radônio destas séries frequentemente não estão em equilíbrio secular com seus produtos de decaimento em efluentes líquidos ou em amostras ambientais.

As concentrações de ^{222}Rn presentes na água subterrânea podem variar de acordo com a estação e com a temperatura ⁽⁴³⁾.

Altos níveis de radônio podem existir em águas subterrâneas originárias de aquíferos associados a formações graníticas ⁽¹⁷⁾. A atividade de ^{222}Rn nas águas superficiais é geralmente muito baixa, pois como a pressão parcial do radônio no ar é muito pequena, o radônio presente na água subterrânea é rapidamente liberado quando esta alcança a superfície.

Em sistemas fechados, para uma escala de tempo maior que 1 mês, o comportamento geoquímico do radônio é a mesmo de seu precursor, o rádio. Deste modo, se não houve nenhum processo de separação, a amostra contendo ^{226}Ra irá produzir uma quantidade de ^{222}Rn em equilíbrio em cerca de 20 dias, correspondentes à 5 meias-vidas do ^{222}Rn . Neste caso, o radônio é dito estar "suportado pelo rádio".

Devido às suas propriedades específicas, o que inclui a não-reatividade e a forma gasosa, uma separação marcante dos produtos da emissão do ^{222}Rn pode ser esperada. Entretanto, devido às meias-vidas relativamente curtas de todos os isótopos que emanam, a migração destes é muito limitada. A partir de vários estudos de difusão realizados com o ^{222}Rn , pode-se concluir que nos meios porosos e nas águas com pouca agitação ou turbulência, o processo de difusão não pode mover o radônio além de 8 metros da origem.

O escape do radônio a partir dos sólidos tem sido estudado por muitos autores. Vários termos, tais como "poder de emissão" e "coeficiente de emissão", têm sido aplicados a este fenômeno. Todos os termos se referem à percentagem do radônio total produzido que escapa do sólido. Praticamente todo o radônio produzido pode decair

dentro do retículo cristalino dos sólidos ou nos espaços porosos dentro dele. O escape do radônio dos sólidos ocorre principalmente por recuo direto, recuo indireto ou difusão. No interior dos grãos do sólido, o átomo de radônio recua percorrendo uma distância de 20 a 70 nm ou cerca de 200 a 700 camadas de átomos de silício.

Tanner ⁽²⁸⁾, em suas pesquisas, examinou os mecanismos de recuo e difusão com maiores detalhes, observando que contribuem muito pouco para a poder de emanção do radônio. Este autor observou que um percentual de emanção apreciável do radônio é proveniente do rádio distribuído nas camadas secundárias ou nas camadas superficiais dos cristais dos minerais hospedeiros. Outro autor, Starik ⁽²⁸⁾, concluiu a partir de experimentos com lixiviação, que os recuos sucessivos e o intemperismo natural levam o rádio às superfícies das capilaridades e interstícios inter-granulares, originando um escape mais eficaz do radônio dentro do solo.

3.5. Interpretação geoquímica da distribuição de rádio e radônio em águas subterrâneas ⁽⁴⁴⁾

As concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas águas subterrâneas variam amplamente. Essa variação encontra-se, na maior parte das vezes, relacionada aos processos de interação entre as rochas de um dado aquífero e a água subterrânea em contato com as primeiras. Nestas águas, o desequilíbrio geralmente observado entre os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , assim como entre ^{226}Ra e ^{222}Rn , sugerem que o recuo alfa é um processo responsável pela transferência do rádio e do radônio da fase sólida para a fase aquosa. Uma vez em solução, as concentrações de rádio são controladas pelas reações de adsorção e desorção com as superfícies das rochas que compõe o aquífero ou em alguns casos específicos, como no caso de águas subterrâneas com altos teores de sulfato e carbonato, pelo processo de co-precipitação do rádio com estes sais. Existem muitas discrepâncias na literatura no que diz respeito à distância que o rádio pode migrar na água subterrânea, geralmente devido ao fato de as altas razões de atividade de $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ observadas em poços profundos e em águas geotermiais poderem ser interpretadas de maneiras diferentes. As análises de isótopos de rádio e tório na água subterrânea podem fornecer um meio de estimar uma adsorção local de rádio em um dado sistema e ainda de se avaliar o efeito dessa adsorção na migração do rádio. Além disso, as determinações das

concentrações de rádio e de outros metais alcalino-terrosos como o bário, o cálcio e o magnésio, podem fornecer uma maneira de diferenciar relativamente os processos de transferência físicos dos químicos.

Os isótopos de rádio de maior importância na água potável são o ^{226}Ra e o ^{228}Ra . Embora eles constituam o mesmo elemento, seu comportamento nos sistemas rocha-água pode ser bastante diferente. A primeira diferença a ser notada é que estes radionuclídeos pertencem a séries de decaimento diferentes. O ^{226}Ra é o quinto membro da série do ^{238}U e decai por emissão alfa. Devido ao fato do U formar complexos solúveis em soluções oxidantes, particularmente com carbonatos, ele pode ser transportado pela água subterrânea. Em condições redutoras, o U precipita a partir da água subterrânea e se concentra em depósitos secundários. Assim, as concentrações de ^{226}Ra na água subterrânea podem variar amplamente e podem ser bem altas próximas a locais onde há enriquecimento de urânio.

Em contraste, o ^{228}Ra é o segundo membro da série de decaimento do ^{232}Th e decai por emissão beta. O Th é extremamente insolúvel e não está sujeito à mobilização na água subterrânea. Como resultado, as concentrações de ^{228}Ra são diretamente controladas pela distribuição do Th nos sólidos do aquífero e estes níveis geralmente não variam muito dentro do mesmo. Nos locais onde não há enriquecimento secundário de U, o ^{228}Ra é geralmente o isótopo de rádio predominante em solução, devido principalmente à alta abundância natural do Th em relação ao U.

Uma segunda diferença que afeta a distribuição dos isótopos de rádio na água subterrânea são as meias-vidas, 5,8 anos para o ^{228}Ra e 1.622 anos para o ^{226}Ra . Em condições onde o fluxo de água subterrânea é em média 0,3 m/dia, o ^{228}Ra poderia decair à zero em cerca de 30 anos (5 meias-vidas), o que representa uma distância de poucos quilômetros. Deste modo, normalmente o transporte de ^{228}Ra é extremamente limitado na água subterrânea.

Estudos com a finalidade de interpretar as relações naturais entre isótopos de rádio na água subterrânea foram realizadas no aquífero originário em depósitos clásticos na planície costeira da Carolina do Sul (EUA). As relações entre os dois isótopos de rádio,

respectivamente das séries naturais do ^{238}Th e ^{235}U (^{226}Ra e ^{223}Ra) e entre pai e filho (^{226}Ra e ^{222}Rn) foram examinadas com o objetivo de determinar os mecanismos de controle das atividades absolutas e relativas destes radionuclídeos na água subterrânea⁽⁴⁵⁾. A observação da estabilidade temporal das concentrações dos isótopos de rádio na água subterrânea de diferentes poços localizados numa área pequena (as atividades absolutas de ^{228}Ra e ^{226}Ra são diferentes, mas as relativas são constantes), sugere que as fontes de isótopos de rádio estão provavelmente localizadas próximas da perfuração, e que o equilíbrio para o rádio é rapidamente atingido entre as fases sólida e líquida. Observou-se que a razão de atividade $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ decresce com o aumento das concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn , implicando que quanto mais distante o ponto de amostragem está da área enriquecida em ^{226}Ra , mais alta é a razão $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ na água subterrânea. Estes dados sugerem que a escala de comprimento de migração do ^{222}Rn pode ser bem maior que a do ^{226}Ra no transporte na água subterrânea, mesmo sendo a meia-vida do ^{226}Ra muito mais longa. Isto demonstra que o transporte do rádio pela água subterrânea pode ser extremamente limitado, dependendo continuamente das trocas físico-químicas que ocorrem com os sólidos do aquífero.

A razão de atividade média $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ de 1,25 é próxima às razões de atividade médias estimadas para a crosta terrestre de 1,2 à 1,5 para $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, correspondendo às razões em massa na crosta Th/U de 3,5 à 4,5. As curvas de regressão obtidas a partir de várias medidas mostraram:

- A falta de tendências regionalmente significantes nas razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ observadas na água subterrânea dentro e entre as províncias geológicas que poderiam indicar uma distribuição similar do tório e do urânio nos sólidos do aquífero, com base nos resultados prévios;
- A razão de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ decresce com o aumento das concentrações de ^{228}Ra e ^{226}Ra . Isto implica que se o conteúdo destes isótopos de rádio na água subterrânea forem tomados como um paralelo à distribuição do urânio e do tório nos sólidos do aquífero, a razão Th/U do aquífero deveria decrescer com o aumento das concentrações de Th e U.

Além disso, sem dúvida o efeito de correlação mais importante observado:

$$\log {}^{228}\text{Ra} = 0,79 \log {}^{226}\text{Ra} \ (r = 0,83)$$

foi o questionamento da premissa que os isótopos de rádio da série do ${}^{238}\text{U}$ predominam em relação aos demais na água subterrânea.

CAPÍTULO 4

4. Rádio e radônio em águas subterrâneas e superficiais

4.1. Distribuição do rádio em água

O estudo da distribuição natural do rádio em vários compartimentos do ecossistema tem sido de grande importância para a compreensão de seu comportamento ambiental. Neste contexto, durante os últimos anos, o rádio tem sido quantificado em várias matrizes ambientais como em rochas, no solo, na água continental e nos oceanos, em alimentos, em animais e plantas aquáticas, em animais e plantas terrestres e no homem. Em todos estes casos, o isótopo de rádio de maior interesse é o ^{226}Ra . O ^{228}Ra , que é um outro isótopo de rádio de interesse ambiental, foi estudado especialmente devido a sua presença em regiões de areia monazítica do Brasil e de Kerala.

A distribuição natural do rádio em águas continentais será discutida aqui em duas categorias: (a) água de superfície e (b) água subterrânea. Esta divisão se faz necessária devido às diferenças marcantes em seus ciclos e sua interação com o ambiente circunvizinho, o que poderia influenciar profundamente as concentrações de rádio. Os mecanismos de transporte do rádio, assim como a especiação, interação com particulados e outros aspectos relacionados às águas subterrâneas e superficiais foram discutidos no Capítulo 3 e permitem um melhor entendimento da distribuição do rádio no ambiente aquático.

4.1.1. *Água de superfície*

A água de superfície faz parte do ciclo biogeoquímico vital de muitos organismos, envolvendo desde elementos considerados essenciais a elementos tóxicos presentes no ecossistema aquático. Os rios tem recebido atenção considerável na avaliação da exposição à radiação pela população que vive nas proximidades de jazidas e mineradoras de urânio. Contudo, ainda existem poucos dados com respeito aos níveis de “background” de rádio em muitos rios e lagos. Os dados disponíveis atualmente para ^{226}Ra - e os poucos dados relativos ao ^{228}Ra - em diferentes regiões geográficas do mundo são apresentadas nas Tabelas 3 e 4 a seguir.

Em contraste à ampla variação das concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra observada nas águas subterrâneas, as águas de superfície mostram um intervalo de concentração muito pequeno para esses isótopos. Enquanto a maior parte dos rios estudados na superfície terrestre tem apresentado concentrações muito baixas de ^{226}Ra , alguns rios na ex-Tchecoslováquia (292 mBq/L), na ex-URSS (155 mBq/L), parte dos rios Ganges (48,1 mBq/L) e Periyar (122 mBq/L) na Índia, o Rio Nilo no Egito (6,29 mBq/L), os rios Mississippi (39,9 mBq/L), Missouri (65,8 mBq/L) e Allegheny (137 mBq/L) nos Estados Unidos, mostram concentrações elevadas de ^{226}Ra .

Foi realizada uma pesquisa envolvendo cinco rios na Flórida, conhecida por seus depósitos ricos em fosfato contendo quantidades apreciáveis de urânio e rádio: o Apalachicola, o Suwannee, o Peace, o Little Manatee e o Alafia. O teor de ^{226}Ra de 166 mBq/L determinado em alguns poços é atribuído à lixiviação do rádio pela água subterrânea proveniente desses depósitos. Da mesma maneira, a água de superfície nestas regiões parece ser enriquecida em ^{226}Ra e ^{222}Rn , possivelmente devido a lixiviação dos fosfatos pela água e a ocorrência de fontes geotermiais com concentrações de atividade de ^{226}Ra muito altas (1.330 – 1.830 mBq/L).

TABELA 3. Concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas de superfície - rios⁽⁴⁵⁾.

PAÍS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	^{226}Ra (mBq/L)	^{228}Ra (mBq/L)
Áustria	Rio Danúbio	18,5	—
Bélgica	Vários rios	16,3 - 28,9	—
Tchecoslováquia	Vários rios, Talsperre	3,7 - 292	—
Reino Unido	Vários rios	0,74 - 2,96	—
Reino Unido	Rio Tâmis	18,5	—
Alemanha	Vários rios	2,59 - 31,1	—
Alemanha	Rio Reno	3,33 - 7,4	—
URSS	Vários rios	0,22 - 155	—
Iugoslávia	Rio Sava	0,37 - 9,25	—
Índia	Vários rios e lagos	1,85 - 22,2	2,59
Índia	Rio Ganges	20,4 - 48,1	—
Índia	Rio Ganges	3,33	1,63 - 2,6
Índia	Rio Godavari	0,83	—
Índia	Rio Krishna	0,83	—
Índia	Rio Sabamarti	1,50	5,10
Índia	Rio Peryar	1,85 - 122	< 14,8 - 133,2
Índia	Outros rios	7,4 - 42,2	—
Japão	Dez rios	1,48 - 5,18	—
China	Vários rios, Talsperre	7,4 - 18,5	—
Egito	Rio Nilo	3,7 - 155	—
Brasil	Rio Amazonas	0,78 - 1,22	0,87 - 1,07
Canadá	Vários rios e lagos	4,07 - 13,7	—
EUA	Rio Mississipi	0,37 - 40	—
EUA	Rio Missouri	8,99 - 65,8	—
EUA	Rio Colúmbia	185	—
EUA	Rio Hudson	1,17	—
EUA	Vinte e três rios	0,074 - 137	—
EUA	Rio Colorado	3,7	—

Continuação/TABELA 3⁽⁴⁵⁾.

PAÍS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	²²⁶ Ra (mBq/L)	²²⁸ Ra (mBq/L)
EUA	Rio Potomac	1,22	—
EUA	Rio Suwannee	7,4	—
EUA(Florida)	Cinco rios	2,33 - 92,5	—
América do Sul	Rios na Bacia Amazônica	0,48 - 2,11	0,53 - 2,11
Brasil	Rios em Poços de Caldas	7,4 - 222	—
Austrália	Rio Alligator	3,33 - 314	—

TABELA 4. Concentrações de ²²⁶Ra em águas de superfície - lagos ⁽⁴⁵⁾.

PAÍS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	²²⁶ Ra (mBq/L)
Escócia	Loch water	0,37 - 4,44
Itália	Quatro lagos superficiais	0,52 - 0,74
URSS	Vários lagos	7,4
Alemanha	Lago Bagger See	2,22 - 2,59
Alemanha	Água de superfície Floresta Negra	16,7 - 145
Iugoslávia	Água de superfície	39
Índia	Água de superfície	3,7 - 14,8
EUA	Lago Ontário	1,48 - 62,9
EUA	Grandes Lagos	0,89 - 1,30
EUA	Água de superfície(Illinois)	2,20 - 48,8
Austrália	Água de superfície	3,7 - 7,4

Miyake e colaboradores⁽⁴⁶⁾ realizaram um estudo para avaliar a distribuição natural do ^{226}Ra em dez rios japoneses. As concentrações de ^{226}Ra observadas nestes rios encontraram-se no intervalo de 1,48 - 5,18 mBq/L, com um valor médio de 3 mBq/L, muito próximo do valor de 2,6 mBq/L, referenciado na literatura para águas de superfície. Concentrações ligeiramente altas de rádio dissolvido foram observadas em rios provenientes de formações graníticas relacionadas a áreas vulcânicas.

A determinação da distribuição do ^{226}Ra nas águas de superfície nas proximidades de depósitos de urânio tem sido de grande interesse. As concentrações de ^{226}Ra medidas nas águas dos rios circunvizinhos à área de mineração em Poços de Caldas, no Brasil, apresentaram-se no intervalo de 7,4 - 222 mBq/L ⁽⁴⁷⁾. Contudo, a maior parte das amostras de água dos rios apresentou concentrações de ^{226}Ra abaixo do valor de 37 mBq/L, com exceção de pequenos córregos originários no local de exploração da mina de urânio, nos quais a concentração foi de 1.100 mBq/L. Dados limitados com respeito à variação sazonal das concentrações de ^{226}Ra não mostraram grandes variações deste elemento nestas amostras de água.

Os dados obtidos na Iugoslávia⁽⁴⁸⁾ em amostras de água de superfície do Rio Sava e outros pequenos rios da região da Slovênia, próximos à mina de urânio de Zirovski, apresentaram concentrações de ^{226}Ra no intervalo de 0,37 a 9,25 mBq/L. Estes valores são comparativamente menores que as concentrações de ^{226}Ra geralmente observadas em águas de superfície nas regiões próximas a depósitos de urânio.

Os resultados obtidos nos trabalhos realizados na região norte da Austrália, relativos aos rios Alligator, próximos a uma província de urânio, mostraram concentrações de ^{226}Ra na água de superfície no intervalo de 3,3 a 314 mBq/L. Os valores obtidos na região central da Austrália são muito menores que aqueles observados no Brasil e na Iugoslávia.

Algumas medidas da radiação de fundo em águas de superfície da Índia mostraram concentrações de ^{226}Ra no intervalo de 5 a 70 mBq/L e 1,9 a 120 mBq/L, respectivamente ^(49,50).

4.1.2. *Água subterrânea*

A presença de rádio na água subterrânea proveniente de fontes naturais resulta da interação desta água com o solo, as rochas ou depósitos minerais com os quais ela se encontra em contato constante no aquífero. O rádio também pode ser incorporado indiretamente pela água subterrânea como consequência de atividades humanas que visam explorar minerais contendo quantidades apreciáveis de U e Th, como parte do ciclo do combustível nuclear. Além disso, vários outros minerais de importância econômica podem apresentar teores consideráveis de radionuclídeos naturais, tal como minerais ricos em fosfato(apatita), em cobre, em ouro e no carvão, dentre muitos outros. Isto é devido à presença de U e seus produtos de decaimento de meia-vida longa nestes minerais, como o ^{226}Ra , o ^{230}Th , o ^{210}Pb e o ^{210}Po . Os processos de exploração e mineração destes minerais com o objetivo de separar o elemento de interesse econômico contribuem para o aumento das concentrações de rádio no meio ambiente, acima dos níveis considerados normais.

As fontes geotermiais constituem uma outra fonte de radioatividade natural, pois estas águas termais geralmente apresentam altas concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn .

Uma característica marcante observada a partir dos dados existentes na literatura, com respeito à distribuição ambiental do ^{226}Ra na água subterrânea, é que as concentrações de rádio se apresentam num intervalo muito amplo, em contraste com a pequena variação observada nas águas de superfície e nos oceanos.

A Tabela 5 apresentada a seguir, resume alguns dos intervalos de concentração de ^{226}Ra e de ^{228}Ra observados em águas subterrâneas de vários países.

TABELA 5. Concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas subterrâneas⁽⁴⁵⁾.

PAÍS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	^{226}Ra (mBq/L)	^{228}Ra (mBq/L)
Áustria(Salzburg)	Água de poço	< 3,7 - 270	–
Finlândia(Helsinki)	Poços perfurados	< 3,7 – 9.470	14,8 – 207,2
Finlândia (outras áreas)	Poços perfurados	122 – 1.900	< 18,5 – 569,8
Bulgária	Água mineral Engarrafada	392	ND
França	Água mineral Engarrafada	163	218,3
Grécia	Água mineral Engarrafada	237	262,7
Reino Unido(Bath)	Fontes termais	374 - 525	–
Índia (Kalpakkam)	Água de poço	1,11 – 77,7	20,7 – 23,3
Índia (Maharashtra State)	Fontes termais	40,7 – 2.600	–
Libano	Água mineral Engarrafada	255	240
Arábia Saudita	Água mineral Engarrafada	333	222
Arábia Saudita	Água bruta	699	174
Emirados Árabes Unidos	Água mineral Engarrafada	292	203
Japão	Fontes termais	529 - 655	–
Japão	Fontes termais	1.300 – 7.840	–
Taiwan, China	Fontes termais	1,85 - 588	–

Continuação/TABELA 5⁽⁴⁵⁾.

PAÍS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	²²⁶ Ra (mBq/L)	²²⁸ Ra (mBq/L)
EUA Oklahoma (Ottawa County)	Água de abastecimento público (poço)	3,7 - 570	—
EUA Flórida	Água de abastecimento público não tratada (poço)	7,4 - 122	—
EUA Flórida Miami	Poço raso	17,7	—
EUA Ilinoís	Água de abastecimento público não tratada (poço)	0,74 - 836	—
EUA Ilinoís	Poço profundo	242	—
EUA Utah	Poços artesianos	≤ 37,0 - 740	—
EUA Carolina do Sul	Água de poço	100 - 981	174 - 440
EUA Iowa	Água de abastecimento público (poço)	3,7 - 1.780	—
EUA Iowa	Água de poços	66,6 - 925	< 22,2 - 233
EUA Idaho	Água de poço	3,8	—
EUA Tennessee	Água de poço	7,8	—
EUA Kansas	Poço profundo	8,4	—

PAÍS	LOCAL DE AMOSTRAGEM	²²⁶ Ra (mBq/L)	²²⁸ Ra (mBq/L)
EUA Texas	Água subterrânea (próximo à mina de urânio)	14,8 – 6.290	–
EUA Grants	Água subterrânea (próximo à mina de urânio)	1,9 – 1.960	–
EUA	Água geotermal	< 1,52 – 55.500	–
Brasil	Água subterrânea (águas minerais)	ND – 3.840	ND – 5.610
Austrália	Água subterrânea (próximo à depósito de urânio)	18,5 – 33.400	–

ND = não detectado

Na literatura atual, o maior banco de dados com respeito aos níveis de ²²⁶Ra em águas subterrâneas é o dos Estados Unidos, onde a água subterrânea constitui uma fonte significativa da água destinada ao abastecimento público. Apesar da água de abastecimento público nos EUA ser proveniente em grande parte, de poços tubulares profundos, a água subterrânea está sujeita, muitas vezes, aos processos de tratamento antes de ser fornecida à população. Por exemplo, a água de abastecimento público do município de Ottawa, em Oklahoma, é proveniente de uma formação geológica que consiste de arenitos e calcários dolomíticos. A concentração média de ²²⁶Ra nestas águas se distribui em um amplo intervalo (3,7 a 570 mBq/L) e parece existir uma correlação entre as concentrações de ²²⁶Ra e os sólidos totais dissolvidos.

Holtzman⁽⁵¹⁾ observou um amplo intervalo de concentração para ²²⁶Ra em 25 águas subterrâneas não-tratadas provenientes de poços destinados ao abastecimento público em Illinois, representativos de áreas caracteristicamente formadas por calcários e aquíferos profundos em arenitos não-consolidados. As concentrações de ²²⁶Ra variaram de 0,74 a 836 mBq/L, com um valor médio de 189 ± 144 mBq/L. A análise desses resultados

mostrou que altas concentrações de ^{226}Ra estavam geralmente associados a aquíferos profundos em arenitos. Concentrações de ^{226}Ra relativamente altas (281 mBq/L) foram encontradas em poços profundos, em contraste com aquelas observadas em poços rasos (12,9 mBq/L).

Os estudos realizados na água subterrânea da Carolina do Sul (EUA) por Michel e Moore ⁽⁵²⁾, determinaram as concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra em uma região sedimentar da planície costeira, adjacente a uma linha de falha. Altas concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram observadas associadas a estes aquíferos. As concentrações de ^{226}Ra variaram de 100 a 981 mBq/L, enquanto que as de ^{228}Ra variaram de 174 a 440 mBq/L. As razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ não foram constantes e variaram de 0,23 a 3,0. De acordo com esses autores, o teor de ^{226}Ra presente na água subterrânea da área estudada variou muito de local para local, mas não foi observada uma variação temporal (sazonal).

Muitos trabalhos foram conduzidos na Finlândia com o objetivo de determinar os níveis de radioatividade natural em água subterrânea e na água potável ⁽⁵³⁾. Como parte deste estudo, as concentrações de urânio, ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn foram determinadas em águas provenientes de poços escavados e em águas provenientes de poços perfurados em Helsinki e algumas outras regiões da Finlândia. Na área de Helsinki, foram observadas concentrações de ^{226}Ra variando no intervalo de < 3,7 a 947 mBq/L em poços perfurados, enquanto que em poços escavados, as concentrações obtidas foram bem menores (máx: 233 mBq/L). De acordo com os autores ⁽⁵⁴⁾, isto é devido aos altos níveis de urânio e de ^{226}Ra presentes nas rochas daquela área. Deste modo, a água subterrânea da região de Helsinki é considerada anômala com respeito a sua radioatividade natural. A distribuição de ^{228}Ra nas águas de poços perfurados também foi estudada e as concentrações encontradas estiveram entre 14,8 e 207 mBq/L, correspondendo as razões de atividade $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ de 6 a 75.

Em um outro estudo conduzido com a finalidade de se determinar as concentrações de ^{228}Ra e ^{226}Ra e as razões de atividade desses dois isótopos em águas subterrâneas provenientes de outros locais na Finlândia fora da cidade de Helsinki, Asikainen ⁽⁵⁵⁾ observou concentrações de ^{226}Ra entre 122 e 1.900 mBq/L e concentrações de ^{228}Ra entre 18,5 e 570 mBq/L. As razões de atividade $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ correspondentes

variaram de 0,4 a 9,7 e sempre que uma alta razão de atividade foi observada, foi atribuída à alta razão de U/Th nas rochas.

A água mineral engarrafada é amplamente consumida em vários países e as concentrações de rádio nestas águas sempre despertaram muito interesse. Philippe Martin⁽⁵⁶⁾ investigou algumas destas águas consumidas na Arábia Saudita, algumas delas provenientes da Bulgária, da França, da Grécia, do Líbano e Emirados Árabes Unidos, além daquelas de origem local. As concentrações de ^{226}Ra nas águas minerais variaram de 163 a 392 mBq/L e estes valores são da mesma ordem de grandeza de valores reportados na literatura para água mineral engarrafada comercializada nos EUA, de 55,5 a 500 mBq/L⁽⁷⁾. Além disso, a análise de água subterrânea não tratada na Arábia Saudita apresentou concentrações elevadas de ^{226}Ra (699 mBq/L), enquanto as concentrações de ^{228}Ra foram menores que 174 mBq/L.

As águas minerais termais geralmente apresentam altos níveis de radioatividade natural, especialmente devido ao conteúdo de ^{222}Rn . Kelkar e Joshi⁽⁵⁷⁾ estudaram algumas fontes termais bem conhecidas na Índia pelas altas concentrações de ^{222}Rn e ^{226}Ra em suas águas. Em duas pesquisas realizadas com o mesmo grupo de fontes, mas em períodos diferentes, observou-se que no primeiro estudo as concentrações de ^{226}Ra variaram de 77,7 a 1.110 mBq/L, enquanto na segunda pesquisa, após cerca de 2 meses, as concentrações de ^{226}Ra estiveram no intervalo de 40,7 a 2.600 mBq/L. Apesar disso, nenhuma causa específica foi atribuída a esta variação na concentração. Outros dois autores, Tsai e Weng⁽⁵⁸⁾, encontraram um intervalo de concentração bastante similar, variando de 1,85 a 588 mBq/L, nas águas de fontes termais de Taiwan, na China. O valor mais alto foi observado em Peitou, uma região muito conhecida por seu sedimento radioativo (hokutolita).

Uma pesquisa com o objetivo de determinar a radioatividade associada à águas geotermiais na região oeste dos Estados Unidos⁽⁵⁹⁾, foi realizada em fontes termais e poços profundos localizados no Arizona, Califórnia, Colorado, Idaho, Nevada, New Mexico, Oregon e Utah. A distribuição dos dados obtidos para as concentrações de ^{226}Ra em fontes termais na região norte da Califórnia mostraram uma frequência log-normal⁽⁶⁰⁾. As concentrações de ^{226}Ra nas águas geotermiais variaram de < 1,52 a 55.500 mBq/L.

Um estudo realizado na Flórida demonstrou que, em geral, as concentrações de ^{226}Ra em águas subterrâneas aumentam proporcionalmente à salinidade, que por sua vez varia com a profundidade e o regime do poço dentro do aquífero. As concentrações de ^{226}Ra nas águas subterrâneas da região central da Flórida variaram desde não-detectável até 2.810 mBq/L ⁽⁶¹⁾.

Os dados australianos de Yeelirrie ⁽⁶²⁾, mostram um amplo intervalo de concentração para ^{226}Ra : 18,5 a 33.400 mBq/L. Os níveis mais altos de ^{226}Ra foram observados em regiões ricas em minerais de U.

4.2. Distribuição do radônio em água

As concentrações de ^{222}Rn normalmente presentes em águas subterrâneas, águas superficiais e naquelas provenientes de poços tubulares profundos são bastante variáveis. As águas de superfície apresentam as menores concentrações de ^{222}Rn , as maiores variações em concentração e são as mais frequentemente utilizadas para o abastecimento da população.

As concentrações de ^{222}Rn em águas subterrâneas estão diretamente relacionadas à litologia do aquífero. Tem-se observado na literatura, que as maiores concentrações de ^{222}Rn observadas em água subterrânea ocorrem em aquíferos associados a rochas cristalinas, mais especificamente com granitos. Os aquíferos formados em rochas cristalinas incluem aqueles provenientes de rochas ígneas e os de rochas metamórficas. As rochas ígneas podem ser classificadas em rochas ácidas, tais como o granito ou em rochas básicas ou máficas, como o basalto. As rochas ácidas tendem a apresentar altos teores de U e prováveis zonas de enriquecimento ao longo de fraturas em contato com o fluxo de água. Os granitos com altos teores de cálcio e potássio são geralmente enriquecidos em urânio, quando comparados com outros tipos de granitos. As rochas ígneas básicas caracteristicamente apresentam um baixo teor de U.

Os aquíferos com rochas tipo granito apresentam altos níveis de ^{222}Rn na água subterrânea. As concentrações médias de ^{222}Rn na água proveniente desses aquíferos

geralmente atingem 300 Bq/L(8.000 pCi/L) ou mais. Algumas concentrações de ^{222}Rn medidas em poços domésticos no Maine chegaram a 55.500 Bq/L(1.500.000 pCi/L)⁽¹⁷⁾.

Apesar de existirem poucos dados na literatura com respeito às águas subterrâneas provenientes de aquíferos em rochas do tipo basalto, os resultados obtidos até o presente momento tem mostrado baixos teores de ^{222}Rn . As concentrações de ^{222}Rn nestas águas são normalmente baixas devido ao baixo teor de U observado nessas rochas (0,5 ppm nos basaltos em contraste com 3,9 ppm nos granitos) e a ausência de mecanismos que levem a um enriquecimento secundário do U nestes aquíferos.

As rochas metamórficas podem se formar em diferentes condições de temperatura e pressão. Deste modo, o grau de metamorfismo ao qual as rochas são submetidas pode ser variável e podem se formar minerais diferentes. Entretanto, a composição da rocha antes do processo de metamorfismo é o fator mais importante que afeta a concentração de ^{222}Rn em águas subterrâneas. Aquíferos formados por rochas com alto grau de metamorfismo possuem concentrações de ^{222}Rn mais altas, resultado da presença de veios de pegmatitos ricos em U.

Existem duas categorias de aquíferos formados por rochas sedimentares: aquíferos clásticos, constituídos por arenitos não-consolidados e aquíferos constituídos por carbonatos, que por sua vez incluem os calcários e a dolomita. A composição mineral de um aquífero clástico pode variar bastante, mas originalmente eles apresentam baixo teor de U e geralmente, pouco ^{222}Rn na água subterrânea. As concentrações médias de ^{222}Rn em aquíferos formados por carbonatos são menores que 3,7 Bq/L (100 pCi/L) ⁽¹⁷⁾.

A água subterrânea e as águas dos rios, são geralmente enriquecidas em ^{222}Rn em relação ao precursor ^{226}Ra . As concentrações de “background” de radônio variam consideravelmente e dependem não somente da quantidade de rádio presente nas proximidades, mas também da eficiência de emissão do substrato. Os seguintes intervalos de concentração tem sido propostos por Dick e Jonasson ⁽²⁸⁾:

- Nos lagos, de 0 a 5 pCi/L (0 a 0,2 Bq/L);

- Nos rios e córregos(riachos), de 5 a 100 pCi/L (0,2 a 4 Bq/L);
- Nos poços e fontes minerais, de 100 a 1.000 pCi/L (4 a 40 Bq/L).

A Tabela 6 apresentada a seguir, mostra algumas das concentrações médias mundiais de ^{222}Rn , as taxas de utilização da água de abastecimento pela população, assim como os valores de referência sugeridos pelo UNSCEAR 1993⁽⁴²⁾. Pode-se notar a partir desta tabela, que as concentrações de ^{222}Rn diferem em uma ordem de grandeza nestes três tipos de fontes destinadas ao abastecimento público. A concentração média de ^{222}Rn ponderada pela população, estabelecida como referência para águas de abastecimento é cerca de 10.000 Bq/m³⁽⁴²⁾. Em uma publicação mais antiga, o UNSCEAR 1988⁽²⁾, este valor de referência foi estabelecido em 1.000 Bq/m³, mas foram observadas em países como a Suécia e a Finlândia concentrações médias de ^{222}Rn ponderadas pela população acima de 30.000 Bq/m³ ⁽⁶³⁾.

Em pesquisas realizadas com águas de poços no sul da Finlândia foi encontrada uma concentração média de ^{222}Rn de 210.000 Bq/m³. Nestes mesmos locais também foram observados alguns valores isolados próximos a 50 MBq/m³⁽⁴²⁾

Um estudo realizado nos Estados Unidos encontrou atividades de radônio excedendo 100 pCi/L (3,7 Bq/L) em 72% das fontes de água subterrânea analisadas ⁽⁴¹⁾. O valor máximo encontrado foi de 25.700 pCi/L (952 Bq/L). As concentrações médias ponderadas pela população foram 200 pCi/L (7,4 Bq/L) para fontes servindo mais que 1.000 pessoas e 600 pCi/L (22 Bq/L) para fontes servindo menos que 1.000 pessoas ⁽⁴¹⁾.

Os autores suecos Sjögren and Sahlbom ⁽⁶⁴⁾, investigaram cerca de 160 poços profundos provenientes de aquíferos formados por rochas ígneas e encontraram concentrações de ^{222}Rn entre 5 e 50 UM/L (1 Unidade Mache/L = 13,5 Bq/L). Valores de até 170 UM/L foram observados na Suécia, em águas provenientes de aquíferos

DE E	Concentração média de $^{222}\text{Rn}(\text{Bq/m}^3)$				Valor de	
	EUA	% uso	UK	% uso	Referência	% uso
de	1.100	50	1.000	66	1.000	60
ície	11.500	32	30.000	34	10.000	30
trânea	208.000	18	1.000.000	< 1	100.000	10
ndos						

ados a rochas ígneas. Poços profundos em áreas de rochas sedimentares, ntaram concentrações de ^{222}Rn entre 1,9 e 3,0 UM/L, com exceção da região nhosa de Västergötland, com predominância de arenitos e águas contendo teores de de até 10 UM/L, provavelmente devido a presença de xistos aluminosos ricos em

Soto e colaboradores⁽⁶⁵⁾, determinaram as concentrações de ^{222}Rn em águas erfície e subterrâneas na Espanha, em dois locais distintos: na Cantábria, em ros constituídos por arenitos e calcários e na região de Salamanca, em aquíferos los por granitos e argilas. As concentrações de ^{222}Rn obtidas em ambas as regiões na e superfície foram inferiores a 0,8 Bq/L. Nas águas de abastecimento e em águas de da Cantábria, as concentrações de ^{222}Rn variaram de < 1 a 75 Bq/L. Em Salamanca, concentrações obtidas em águas de abastecimento e águas de poços variaram de < 100 a 0 Bq/L.

Em Hong Kong, as concentrações de ^{222}Rn em amostras de água de torneira, otável e água mineral foram determinadas por Yu e colaboradores⁽⁶⁶⁾, com a ade de estimar as doses efetivas recebidas pela população local devido à ingestão de Neste trabalho, foram obtidos os seguintes intervalos de concentração para ^{222}Rn :

- de 336 a 1.720 Bq/L, em amostras de água de torneira;
- de 336 a 14.900 Bq/L, em amostras de água mineral;
- de 336 a 1.810 Bq/L, em amostras de água potável.

Em uma região de radioatividade natural elevada no Brasil, localizada no Planalto de Poços de Caldas, Oliveira e colaboradores⁽⁶⁷⁾, determinaram as concentrações de ^{222}Rn em várias fontes de água mineral do município de Águas da Prata. As concentrações de ^{222}Rn obtidas neste estudo variaram de 0,9 a 131 Bq/L.

Bettencourt e colaboradores⁽¹⁰⁾ determinaram as concentrações de ^{222}Rn presentes em águas minerais engarrafadas e em fontes minerais consumidas pela população em Portugal. Os resultados obtidos em um total de 50 amostras variaram de < 1 a 814 Bq/L.

CAPÍTULO 5:

5. Avaliação dos efeitos na saúde

No presente trabalho, a avaliação dos efeitos adversos na saúde devido à ingestão de água potável contendo ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn será realizada pela estimativa das doses efetivas nos órgãos críticos, osso e estômago, respectivamente, das doses efetivas comprometidas e da avaliação do risco. Para tanto, neste capítulo serão descritas as metodologias empregadas frequentemente nestes cálculos pela ICRP e pela EPA.

5.1. Deposição da energia ionizante

O homem pode estar exposto aos radionuclídeos por várias vias, uma das quais é a ingestão de água. Um radionuclídeo é considerado cancerígeno quando há evidências suficientes a partir de estudos epidemiológicos que comprovem a associação causal entre a exposição ao agente e o câncer. Estes estudos indicam que dependendo da dose de radiação e do tipo de exposição, a radiação ionizante pode induzir câncer em um tecido ou órgão específico no corpo ⁽⁶⁸⁾.

A capacidade da radiação ionizante causar danos nos tecidos e câncer foi estabelecida cerca de 15 anos depois da descoberta dos raios X ⁽⁶⁹⁾. Os efeitos radiogênicos em humanos e animais seguidos da exposição à radiação ionizante a partir de raios X, raios γ e vários radionuclídeos específicos como o rádio, o radônio, o tório e o plutônio tem sido estudados exhaustivamente ^(2,70,71).

A interação da radiação ionizante com a matéria envolve uma série de reações radioquímicas muito rápidas. A absorção de energia a partir de partículas alfa ou beta induz a formação de íons e radicais excitados, particularmente em soluções aquosas, enquanto a absorção de energia a partir de radiações X e γ pelos átomos resulta na ejeção

dos elétrons dos mesmos. Estes elétrons ejetados com alta velocidade produzem, então, ionizações da mesma maneira que as partículas alfa e beta. Estes tipos de interações ocorrem aproximadamente nos primeiros 10^{-14} segundos ⁽³³⁾.

Os íons e os radicais excitados produzidos nas células em solução aquosa, ocorrem tanto nas moléculas orgânicas que compõe as células, quanto nas moléculas de água ao redor delas. Deste modo, compostos específicos tais como H_2O_2 e radicais livres, tais como $HO_2^\bullet$, são formados na fase aquosa. Reações químicas subsequentes podem ocorrer com proteínas, carboidratos, lipídios, enzimas e principalmente, com o DNA e o RNA. Os danos ocasionados no DNA ou outras moléculas orgânicas incluem quebra das ligações, quebra das cadeias, cruzamento entre moléculas, rupturas em fitas simples ou duplas e o desenvolvimento de aductos. Estas interações geralmente acontecem cerca de 10^{-4} segundos após a exposição inicial ⁽³³⁾.

Apesar de os mecanismos de interação da radiação ionizante com a matéria serem bem conhecidos, considera-se que os danos na saúde decorrentes da radiação estão relacionados com a produção destes íons e radicais livres dentro das células ⁽⁷²⁾. Um mecanismo pelo qual os danos na saúde podem ocorrer é a interação da radiação com soluções aquosas das células resultando na formação de superóxidos ($O_2^\bullet$) e o peróxido de hidrogênio, radicais livres como o radical hidroperoxila ($HO_2^\bullet$) ou o radical hidroxila ($OH^\bullet$). Estes compostos intermediários podem, então, reagir com moléculas biologicamente importantes na célula.

As alterações intracelulares causadas pela radiação são numerosas, complexas e podem ser similares para tipos de células diferentes. A resposta de células individuais à radiação é variável e sabe-se que ela pode influenciar o ciclo celular e o estado de oxigenação das mesmas ⁽⁷²⁾. A resposta das células à radiação tem sido extensivamente revisada ⁽⁷³⁻⁷⁵⁾. A radiação ionizante transmitida a doses e taxas de dose suficientemente altas pode resultar na morte da célula, que se extensiva, pode resultar na morte do organismo. A doses e taxas de dose não-letais, o dano celular pode sofrer reparação total ou parcial; contudo, alterações não-reparáveis podem se expressar como mutações ou tumores algum tempo mais tarde.

A doses e taxas de dose muito baixas, as radiações ionizantes podem induzir câncer. As radiações ionizantes podem inibir a mitose e causar aberrações cromossômicas incluindo não-disjunção e mutações pontuais⁽³³⁾. Estes efeitos podem ocorrer em intervalos de tempo que vão de minutos à anos após a exposição.

Como já foi dito no Capítulo 2, para os propósitos de proteção radiológica, os efeitos da radiação podem ser classificados como estocásticos e determinísticos⁽¹⁾. Os efeitos estocásticos são aqueles para os quais a probabilidade de ocorrência do efeito, e não a sua gravidade, varia em função da dose na ausência de um limiar. Os principais efeitos estocásticos são o câncer e os efeitos hereditários (mutações). Os efeitos determinísticos são aqueles para os quais a gravidade do efeito varia em função da dose, e portanto, pode existir um limiar. Os efeitos determinísticos são específicos para certos tecidos, como por exemplo, a ocorrência de catarata.

A carcinogênese e a mutagênese não tem sido investigadas para todos os radionuclídeos. Entretanto, quando expostos a níveis de radiação ionizante acima daqueles observados no ambiente, células de mamíferos em cultura tem sido transformadas; aberrações cromossômicas tem sido observadas em culturas de linfócitos periféricos; estas transformações ocorrem pela mudança na estrutura devido a uma única destruição básica em um oncogene⁽⁷⁶⁾. Também tem sido observada a indução de enzimas para a reparação do DNA, mas com erro de reparação⁽³³⁾.

Alguns estudos epidemiológicos tem mostrado aumento da mortalidade por cânceres em pessoas expostas aos raios X, γ e vários emissores alfa internos como radônio, rádio e tório a várias idades⁽⁶⁹⁾. Estudos adicionais de suporte realizados com ratos, cobaias, hamsters, porcos, gatos, cachorros e macacos demonstraram um aumento da incidência de câncer após a exposição a uma fonte de radiação ionizante.

Desde que se sabe que a radiação ionizante pode induzir câncer em vários órgãos e tecidos, a estimativa do risco para os radionuclídeos incorporados pode ser calculada a partir da distribuição dos radionuclídeos nos tecidos e a dose de radiação ionizante associada com aquela distribuição. Para todos os órgãos e tecidos onde não há

um modelo biocinético, a atividade incorporada é considerada ser uniformemente distribuída em todo o corpo, os tecidos não sendo especificados.

Existem algumas diferenças entre o modelo dosimétrico utilizado pela EPA e aquele do ICRP. Os cálculos da EPA consideram as taxas de dose de alto LET (coeficiente de transferência linear de energia) e baixo LET como entidades separadas, enquanto que o ICRP combina taxas de dose de alto LET e baixo LET através do uso do fator de qualidade para radiação de alto LET. Os cálculos do ICRP consideram que o filho radioativo no corpo segue o comportamento metabólico do pai, enquanto o modelo da EPA assume que cada um dos filhos tem um comportamento metabólico específico. Deste modo, a avaliação da dose por cada um destes modelos pode ser significativamente diferente⁽⁷⁷⁾.

A EPA escolheu determinar o comportamento metabólico do filho radioativo na sua forma elementar. Isto é apropriado para aqueles tecidos onde a forma elementar do filho irá governar seu comportamento metabólico na fase aquosa. Contudo, nos tecidos do esqueleto, o radionuclídeo filho pode estar sendo formado e ficar preso na estrutura óssea. Ele pode, nesta situação, continuar a ter as características metabólicas do radionuclídeo pai. Mas, dependendo da quantidade deste nuclídeo filho formado nos tecidos do esqueleto preso na estrutura óssea, ele pode apresentar um comportamento característico de suas propriedades elementares.

Na estimativa do risco de radiação, a EPA geralmente usa os coeficientes de risco derivados a partir de exposições à radiações de baixo LET para todos os tecidos exceto para o osso, fígado, radônio inalado e filhos do radônio. Os coeficientes de risco para o osso e fígado são derivados a partir de estudos seguidos de exposições de alto LET, com rádio e thorotrast⁽⁷⁸⁾. Os coeficientes de risco para o radônio e seus filhos são derivados de estudos realizados com trabalhadores de minas subterrâneas⁽²⁶⁾. A dosimetria para raios X e γ externos foi estabelecida e inclui um mínimo de incerteza devido à natureza da radiação.

Os coeficientes de risco multiplicados pela dose de radiação recebida devido aos radionuclídeos incorporados produz como resultado o risco.

Os estudos epidemiológicos com radionuclídeos ingeridos ou injetados envolvem concentrações de atividade muito maiores que aquelas esperadas em exposições ambientais. Um exemplo disso são os estudos epidemiológicos de pessoas expostas ao ^{226}Ra e ^{228}Ra como nos casos dos pintores de relógios e de pacientes injetados com ^{224}Ra .

O modelo biocinético estimado para o rádio levando em consideração as pessoas injetadas com ^{224}Ra difere apreciavelmente de um modelo baseado na exposição ambiental ao rádio⁽⁷⁹⁾. As circunstâncias que influenciam a biocinética, a fisiologia e a citologia devem ser avaliadas cuidadosamente. Em particular, é questionável se a fisiologia anormal e o metabolismo observados nestes casos são adequados para estimar a biocinética, e se a epidemiologia de pessoas com tal patologia interna pode ser comparável a situações ambientais. Os resultados de estudos epidemiológicos onde prevalecem condições patológicas atípicas devem ser observados com muito cuidado.

Os dados disponíveis com relação aos efeitos na saúde devido à exposição a doses muito baixas de radiações penetrantes (RX ou R γ) a níveis ambientais são, em alguns casos, melhores estimativas para os coeficientes de risco que aqueles derivados pela aplicação de dados obtidos em estudos epidemiológicos com pessoas expostas a concentrações extremamente altas de radionuclídeos.

Para muitos radionuclídeos não há evidência direta dos efeitos da radiação em humanos, existindo raras evidências em estudos realizados com animais. Nestes casos, pode-se presumir que se estes radionuclídeos forem incorporados eles podem causar câncer, desde que eles irradiem os tecidos com as mesmas características que aqueles radionuclídeos considerados carcinogênicos. Em tais casos, é prudente basear a estimativa do risco em modelos dosimétricos e coeficientes de risco derivados em estudos bem estabelecidos a partir de outro radionuclídeo com biocinética conhecida.

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

Quando os estudos epidemiológicos existem mas não mostram um excesso de dados estatísticos, uma análise cuidadosa deve ser conduzida considerando-se a sensibilidade, as possíveis falhas no estudo epidemiológico e as incertezas associadas à análise dosimétrica. Contudo, mesmo na ausência de dados epidemiológicos diretos, o uso de modelos dosimétricos e coeficientes de risco representam uma alternativa razoável na quantificação dos efeitos à saúde, porque estes são baseados principalmente no fato de que a radiação ionizante é carcinogênica.

5.2. Estimativa das doses efetivas nos órgãos críticos e efetiva comprometida devido à ingestão de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn

Uma das maneiras de se quantificar os efeitos na saúde humana decorrentes da exposição à radiação consiste em determinar a dose efetiva liberada em um órgão crítico e a dose efetiva comprometida no corpo inteiro devido a incorporação de um dado radionuclídeo. A dose efetiva comprometida no corpo inteiro é integrada em um intervalo de tempo correspondente a 50 anos da vida de um adulto, após a incorporação do material radioativo ⁽⁸⁰⁾.

Devido ao seu comportamento metabólico, os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra quando incorporados no sangue a partir da absorção pelo trato gastrointestinal ou pelos pulmões, apresentam um comportamento similar ao do cálcio. Entretanto, as taxas de transferência para o plasma, ossos e tecidos moles, assim como as taxas de excreção urinária e fecal diferem consideravelmente entre o cálcio e o rádio. Uma grande parte do rádio presente no plasma vai para o intestino, sendo sequencialmente eliminado pelas fezes. A quantidade de rádio remanescente no corpo humano é preferencialmente depositada e retida nos ossos (70 - 90%)⁽⁸¹⁾, e uma pequena parte em alguns tecidos moles. Uma fração considerável do rádio retido nos ossos pode retornar ao plasma dentro de poucos dias. Em um adulto, a retenção do rádio no esqueleto pode decrescer de $\frac{1}{4}$ da atividade inicial injetada em um ou dois dias até menos que 10% em um mês. Após este período, a retenção no esqueleto diminui gradativamente até cerca de 0,5 - 1% no final de 25 anos. O fator de absorção gastrointestinal para o rádio foi estimado em cerca de 20%⁽⁸⁰⁾.

Algumas medidas em humanos seguidas da ingestão de ^{222}Rn a partir da água potável indicam que as doses recebidas no estômago são as mais altas, porque além dele ser o órgão de entrada de água via ingestão, as concentrações de ^{222}Rn neste local geralmente são as mais elevadas⁽⁸²⁾. Após a ingestão, o ^{222}Rn presente na água é transportado do sistema digestivo para o sangue, passando finalmente da corrente sanguínea para os pulmões, a partir do qual uma grande parte é exalada (cerca de 95%). Isto ocorre num intervalo de tempo de cerca de 30 a 70 minutos após a ingestão⁽⁸³⁾.

As doses efetivas nos órgãos de interesse, respectivamente osso e estômago, devido à ingestão de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , assim como as doses efetivas comprometidas no corpo inteiro para os mesmos radionuclídeos, podem ser determinadas a partir da seguinte expressão:

$$H_{O,S,C} = C_n \times I \times FCD_{O,S,C} \quad (3)$$

onde:

H_C = dose efetiva comprometida no corpo inteiro (mSv/a).

H_O = dose efetiva no osso (mSv/a).

H_S = dose efetiva no estômago (mSv/a).

C_n = concentração de atividade do radionuclídeo n na água potável (Bq/L).

I = taxa de ingestão de água, em litros por ano (730 L/ano)⁽²⁰⁾.

$FCD_{n(O,S,C)}$ = fator de conversão de dose para a ingestão do radionuclídeo n, nos órgãos radiosensíveis osso e estômago ou no corpo inteiro (Sv/Bq).

Os valores dos fatores de conversão de dose órgão-específicos (superfície do osso) para o ^{226}Ra e o ^{228}Ra , utilizados nos cálculos das doses efetivas foram extraídos do ICRP 67⁽⁸⁰⁾ e são respectivamente, $1,3 \times 10^{-5}$ Sv/Bq e $2,5 \times 10^{-5}$ Sv/Bq, considerando-se o metabolismo de um adulto. Os valores dos fatores de conversão de dose efetiva comprometida no corpo inteiro para os mesmos radionuclídeos são respectivamente, $2,8 \times 10^{-7}$ Sv/Bq e $6,6 \times 10^{-7}$ Sv/Bq, considerando-se o metabolismo de um adulto e um intervalo de tempo para integração da dose efetiva de 50 anos após uma incorporação aguda de ^{226}Ra e ^{228}Ra ⁽⁸⁰⁾.

Para a ingestão de ^{222}Rn , não existe na literatura, um limite anual de incorporação, nem fatores de conversão de dose que sejam internacionalmente aceitos. Isto é decorrente da variabilidade observada nas concentrações de ^{222}Rn em amostras de água e no ar em todo o mundo, relacionada às condições geográficas e climáticas de cada região, devido à importância da inalação como uma outra via crítica de exposição ao ^{222}Rn , das diferenças nos hábitos de consumo da água e ocupação das moradias observados entre a população de diversos países e da falta de um modelo biocinético bem estabelecido a partir de dados obtidos em humanos para a incorporação do radônio. Entretanto, segundo o UNSCEAR 1982 e 1984 ^(84,85), os fatores de conversão de dose efetiva no estômago variam entre 5×10^{-8} e 2×10^{-7} Sv/Bq. Neste trabalho, será adotado o valor médio de 10^{-7} Sv/Bq. Para a determinação da dose efetiva comprometida devido à ingestão de água potável contendo ^{222}Rn , escolheu-se um fator de conversão de dose de 10^{-8} Sv/Bq ^(42,86).

5.3. Efeitos carcinogênicos

A EPA classifica o potencial de carcinogenicidade das substâncias químicas e radioativas de acordo com as seguintes definições:

- Grupo A (carcinogênico para humanos): existe evidência suficiente a partir de estudos epidemiológicos que suportem a associação causal entre a exposição à substância química ou radioativa e o câncer em seres humanos.
- Grupo B (provavelmente carcinogênico para humanos): existe evidência suficiente de carcinogenicidade em animais, com evidência limitada (grupo B1) ou evidência inadequada em humanos (grupo B2).
- Grupo C (possivelmente carcinogênico para humanos): existe evidência limitada de carcinogenicidade em animais, na ausência de dados em humanos.
- Grupo D (não classificado como carcinogênico humano): existe evidência inadequada de carcinogenicidade em humanos ou animais ou não há dados disponíveis.

- Grupo E (evidência de não-carcinogenicidade em humanos), não há evidência de carcinogenicidade para pelo menos dois testes adequados com animais de espécies diferentes ou ambos estudos adequados: epidemiológico e em animais.

Quando a evidência toxicológica leva à classificação de um contaminante como descrito acima, provavelmente ou possivelmente carcinogênico, modelos matemáticos são usados para calcular e estimar o excesso de risco de câncer associado com a ingestão do contaminante na água potável.

5.3.1. Estimativa do risco de câncer para radionuclídeos

Na estimativa do risco de câncer devido a incorporação de radionuclídeos, os dados obtidos em estudos epidemiológicos com humanos são preferíveis àqueles obtidos experimentalmente com animais. O verdadeiro risco para humanos, neste caso, pode ser maior ou menor que os riscos previstos, mas todas as incertezas envolvidas são provavelmente menores que uma ordem de grandeza. Além disso, como são usados dados obtidos com humanos na estimativa do risco, o risco de uma doença num determinado órgão ou tecido do corpo pode ser previsto da mesma maneira que o risco total.

Deve-se acrescentar ainda que, quando os dados epidemiológicos são utilizados, podem ser feitas projeções da taxa de incidência de câncer e da mortalidade por câncer, dados relacionados para um determinado órgão, com o número de sobreviventes em um local específico, que pode variar de 90% de sobrevivência (10% de mortalidade) para câncer de tireóide à 0% de sobrevivência (100% de mortalidade) para o câncer de fígado⁽³³⁾.

5.3.1.1. Rádio

O rádio é classificado como um radionuclídeo carcinogênico do grupo A, carcinogênico para humanos. Esta classificação é baseada no potencial de carcinogenicidade conhecida em humanos decorrente das interações das radiações ionizantes com as moléculas do corpo, suportada por evidências suficientes encontradas em estudos epidemiológicos e experimentais com ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra .

Duas aproximações básicas podem ser utilizadas para calcular o risco a partir da incorporação de ^{226}Ra e ^{228}Ra a baixas doses. A primeira consiste em ajustar os modelos dose-resposta obtidos para os dados epidemiológicos relativos à incidência de câncer no osso e no crânio como uma função da incorporação estimada de ^{226}Ra e ^{228}Ra entre os pintores de relógios^(26,87). O excesso de risco de câncer é calculado a partir dos dados epidemiológicos relativos a exposição de humanos à vários tipos de radiações ionizantes, incluindo o caso dos pacientes injetados com ^{224}Ra para tratamento de artrite. A segunda consiste em quantificar a dose de radiação ionizante liberada para os órgãos radiosensíveis devido à incorporação de rádio e calcular o risco de câncer levando-se em consideração os dados epidemiológicos referentes ao potencial de carcinogenicidade da radiação. Esta segunda aproximação é realizada pelo modelo RADRISK, usado como um modelo dosimetria/risco pela EPA. O modelo RADRISK é um modelo toxicocinético para prever a dose de radiação recebida pelos órgãos do corpo devido à ingestão de qualquer radionuclídeo carcinogênico do grupo A.

A terceira aproximação possível é o uso das doses efetivas empregadas pelo ICRP. Este método é muito similar ao modelo RADRISK, mas difere fundamentalmente nos detalhes de conversão das doses órgãos-específicos na estimativa do excesso de risco de câncer por toda a vida.

Entretanto, para os propósitos deste trabalho, resolveu-se utilizar o modelo empregado pela EPA para o cálculo do risco devido à ingestão dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes na água potável, ou seja, o modelo RADRISK. Para calcular o risco, a EPA assume uma relação linear entre a dose e o risco de câncer⁽³³⁾. Dados obtidos a partir de estudos envolvendo humanos ou animais geralmente fornecem uma relação linear entre a dose de radiação e o risco de câncer. Contudo, uma exceção para esta regra é o risco de osteosarcoma observado entre os pintores de relógios, que é melhor ajustada por uma resposta quadrática para a dose estimada^(26,88). Em contraste, ambos os riscos de carcinomas no crânio observados entre os pintores de relógios expostos ao ^{226}Ra e de osteosarcomas observados entre os pacientes expostos ao ^{224}Ra mostram uma resposta linear⁽²⁶⁾. Além disso, experimentos realizados com animais utilizando ^{226}Ra e ^{228}Ra mostram uma resposta linear para osteosarcomas^(89,90). Coeficientes lineares para o risco de

osteosarcoma devido à ingestão de ^{226}Ra e ^{228}Ra podem ser derivados como limites superiores dos dados de pintores de relógios⁽⁸⁷⁾.

A avaliação do risco devido a ingestão do rádio usando o modelo RADRISK incorpora fatores de risco lineares estimados em função de dados epidemiológicos da resposta de humanos expostos a diversos tipos de radiações ionizantes, incluindo os pacientes injetados com quantidades conhecidas de ^{224}Ra . Os dados obtidos a partir dos estudos realizados com os pintores de relógios são usados na interpretação do risco previsto pelo modelo RADRISK, para incorporar o risco de carcinoma no crânio para ^{226}Ra e para ajustar a previsão de casos de leucemia.

A exposição de animais ao rádio tem causado osteosarcomas e possivelmente leucemia e linfomas. A maior parte dos estudos dos efeitos na saúde em animais seguida da injeção de rádio tem investigado efeitos no osso, devido ao acúmulo preferencial e a retenção à longo prazo do rádio no esqueleto, com subsequente dano devido ao decaimento radioativo. Estes efeitos foram demonstrados com o ^{224}Ra , o ^{226}Ra e o ^{228}Ra . Após períodos de exposição ao rádio relativamente curtos, foram observadas alterações na estrutura óssea ou hematopoiese⁽³³⁾. Para um tempo de exposição consideravelmente maior da vida dos animais estudados, a indução de osteosarcomas foi geralmente observada⁽⁸⁷⁾. Estes tumores foram observados após uma única exposição ao rádio. Casos de leucemia e linfomas foram observados após a injeção de ^{224}Ra , mas estes ocorreram em doses muito menores que aquelas observadas para osteosarcomas.

A avaliação quantitativa da carcinogenicidade animal para o rádio requer o uso de modelos que possam estimar as doses no esqueleto resultantes de uma única ou múltiplas injeções de isótopos de rádio. Poucos pesquisadores tem comparado o poder de carcinogenicidade do rádio em animais e humanos, mas tem-se concluído que os humanos são mais sensíveis que os ratos e menos sensíveis que os cães Beagle⁽³³⁾.

5.3.1.1.1. Osteosarcomas e carcinomas no crânio entre os pintores de relógios

A principal população que foi utilizada como base de dados para estudos epidemiológicos quantitativos da exposição ao ^{226}Ra e ^{228}Ra é composta por um grupo de aproximadamente 2.000 pessoas, principalmente mulheres, que trabalhavam como pintores de painéis luminescentes de relógios no começo do século e para os quais as cargas corporais para o rádio foram estimadas. Dois tipos de câncer, ambos com uma incidência muito baixa, foram observados: osteosarcomas e carcinomas no crânio. A análise quantitativa destes dados é sujeita a incertezas com respeito a incidência, por causa da identificação incompleta dos membros deste grupo e a possíveis erros na estimativa das doses.

Análises recentes dos dados obtidos a partir dos pintores de relógios foram realizadas para estabelecer curvas dose-resposta que pudessem ser utilizadas para estimar o risco decorrente da exposição a baixas doses de rádio, próxima dos níveis ambientais⁽²⁶⁾. Para estabelecer as curvas dose-resposta devido à ingestão de rádio, é melhor tratar os dados relativos às incidências de osteosarcomas e carcinomas no crânio separadamente.

A) Osteosarcomas

Vários pesquisadores analisaram a curva dose-resposta para a incidência de osteosarcomas devido à exposição ao rádio. Mays e Lloyd⁽⁹¹⁾ expressaram a dose como uma dose média no esqueleto em rad, ponderando o ^{226}Ra e o ^{228}Ra igualmente e ajustando a relação linear, o que resultou numa incidência de tumores de $4,6 \times 10^{-5}$ por rad. A dose no esqueleto de 1 rad corresponde a uma incorporação de 2 litros de água por dia contendo aproximadamente 10 pCi/L de ^{226}Ra por toda a vida⁽²⁶⁾. O comitê BEIR IV (Biological Effects of Ionizing Radiation Committee) afirmou que a incidência de tumores a baixas doses estimadas por Mays e Lloyd é menor que a incidência natural de cerca de 10^{-5} , que as análises estatísticas dos resultados obtidos por Mays e Lloyd indicaram que a resposta à radiação tinha grande probabilidade de não ser linear e que as respostas lineares geralmente superestimam a incidência de tumores a baixas doses⁽²⁶⁾.

Rowland e colaboradores^(88,92) realizaram várias análises dos dados epidemiológicos obtidos com os pintores de relógios, com as doses calculadas como incorporação total de rádio no sangue, ponderando o ^{228}Ra 2,5 vezes mais que o ^{226}Ra . Esta consideração foi feita porque foi demonstrado que na indução de osteosarcomas em humanos cada microcurie de ^{228}Ra parece ser 2,5 vezes mais efetivo que um microcurie de ^{226}Ra . A incorporação total para o sangue em μCi foi calculada a partir das medidas do conteúdo de ^{226}Ra e ^{228}Ra nos trabalhadores e a partir da curva de retenção de Norris⁽⁹³⁾. Para as estimativas de dose, a incorporação de rádio foi assumida ter sido constante durante todo o período de trabalho. A ingestão foi convertida em incorporação no sangue usando-se o fator de absorção gastrointestinal de 20%⁽⁹⁴⁾.

Para este grupo de trabalhadores analisados, Rowland e colaboradores^(88,92) também assumiram que o intervalo de tempo no qual poderia ocorrer a indução de osteosarcoma teria início 5 anos após o início do trabalho nas indústrias (tempo que corresponde ao período de latência observado para a indução deste tipo de câncer) estendendo-se até a morte do indivíduo, ou diagnóstico do osteosarcoma ou término do período de observação dos trabalhadores estudados. Neste grupo foram observados 42 casos de osteosarcoma entre as 1.468 pessoas analisadas. A equação encontrada por Rowland e colaboradores⁽⁸⁸⁾ que melhor ajustou os dados de osteosarcoma observados utilizando-se todas as mulheres que trabalharam como pintoras de relógios é:

onde:

$$I = 7,0 \times 10^{-8} \times D_i^2 \times e^{-(0,0011 D_i)} \quad (4)$$

I = excesso de incidência anual (osteosarcomas por pessoa-ano)

D_i = incorporação total de rádio no sangue durante toda a vida ($\mu\text{Ci } ^{226}\text{Ra} + 2,5\mu\text{Ci } ^{228}\text{Ra}$)

As funções lineares fornecem ajustes muito ruins para estes dados (P menor que 0,05). Rowland e colaboradores⁽⁸⁸⁾ demonstraram que três ou mais osteosarcomas adicionais deveriam ser descobertos entre os pintores de relógios para que o ajuste linear da curva não fosse rejeitado. Eles também demonstraram que mudanças nas faixas de

concentração de rádio incorporado produziram ajustes lineares aceitáveis somente em condições especiais.

Rowland e colaboradores^(88,92) analisaram um sub-grupo do total de trabalhadores estudados, excluindo todas as mulheres que desenvolveram câncer dentro de dois anos do início da monitoração da carga corporal de rádio. Duas funções foram ajustadas aceitavelmente a estes dados:

$$I = 1,8 \times 10^{-7} \times D_i^2 \times e^{-(0,0015 D_i)} \quad (5)$$

$$I = 2,0 \times 10^{-5} \times D_i \quad (6)$$

onde I e D_i são os mesmos parâmetros definidos anteriormente.

Mays e colaboradores⁽⁸⁷⁾ analisaram a incidência de osteosarcomas entre os pintores de relógios a baixas doses baseados na equação 6 e concluíram que se o coeficiente linear fosse reduzido por um fator de 2 para $1,0 \times 10^{-5}$, a previsão poderia não ser rejeitada ao nível $P < 0,05$. Outro autor, Schlenker⁽³³⁾ usou a mesma equação de dose que Rowland e colaboradores e analisou as funções na região de baixas doses para os níveis de confiabilidade de 68% e 95%. Ambas as funções tinham termos quadráticos, mas também incluíam termos lineares, os quais poderiam predominar a baixas doses. Os coeficientes para os termos D_i foram $6,1 \times 10^{-6}$ (68%) e $1,6 \times 10^{-5}$ (95%).

Resumindo, a maior parte das análises da incidência de osteosarcomas encontrou que uma relação quadrática é a que melhor descreve o ajuste dos dados, e que uma relação linear é somente considerável como um limite superior para respostas a baixas doses. Coeficientes derivados para o termo linear variaram de $6,0 \times 10^{-6}$ a 2×10^{-5} ($\mu\text{Ci}^{226}\text{Ra} + 2,5 \mu\text{Ci}^{228}\text{Ra}$).

B) Carcinomas no crânio

As pesquisas realizadas por Rowland e colaboradores⁽⁹²⁾ mostraram que a incidência de carcinomas no crânio está associada a exposição ao ^{226}Ra e não ao ^{228}Ra . A

associação de carcinoma no crânio à ingestão de ^{226}Ra é consequência do acúmulo e subsequente decaimento radioativo do ^{222}Rn nas cavidades do crânio, uma vez que o radônio produto de decaimento do ^{226}Ra tem uma meia-vida tão curta que não ocorre uma concentração substancial do mesmo neste local⁽²⁶⁾.

Rowland e colaboradores⁽⁹²⁾ encontraram a seguinte relação linear:

$$I = 1,6 \times 10^{-5} \times D_i \quad (7)$$

onde:

I = excesso da incidência anual (carcinomas no crânio por pessoa-ano).

D_i = incorporação total de rádio no sangue durante toda a vida ($\mu\text{Ci}^{226}\text{Ra}$).

Rowland e colaboradores⁽⁹²⁾ demonstraram que as relações dose-resposta também forneciam ajustes aceitáveis para os dados de carcinomas no crânio e que a equação 7 poderia superestimar a incidência deste tipo de câncer para períodos de tempo muito longos após a primeira irradiação.

C) Leucemia

O risco de indução de leucemia em humanos decorrente da exposição a emissores alfa depositados no osso tem sido insignificante comparado àquele observado para osteosarcoma. Em um subgrupo de 2.940 homens e mulheres que trabalhavam como pintores de relógios antes de 1.970, foram observados 63 casos de osteosarcomas comparado com um caso esperado naturalmente, em contraste com 10 casos de leucemia observados comparado com nove casos esperados naturalmente^(91,95). Além disso, quatro dos dez casos de leucemia observados foram leucemia linfocítica crônica, um tipo de leucemia que não tem a sua incidência aumentada em nenhum estudo realizado a partir de pessoas irradiadas⁽⁷⁸⁾.

5.3.1.1.2. Risco acumulativo devido à incorporação de rádio ao longo de toda a vida

As estimativas do risco acumulativo para os isótopos de rádio de meias-vidas longas ^{226}Ra e ^{228}Ra , são calculadas segundo a metodologia proposta por Mays e colaboradores⁽⁸⁷⁾, assumindo-se uma concentração constante de Ra nos ossos ao longo da vida, em equilíbrio, resultante da incorporação no sangue por um adulto de 1 pCi dos isótopos de rádio por dia. A quantidade incorporada diariamente necessária para manter uma concentração constante de rádio nos ossos pode variar para crianças, adolescentes e adultos. Geralmente, a razão $^{226}\text{Ra}/\text{Ca}$ no osso permanece aproximadamente constante com a idade^(96,97). Muth e Globel⁽⁹⁸⁾, sugeriram possíveis picos na concentração de ^{226}Ra nos ossos entre 1 e 10 anos de idade, correspondendo a uma concentração média no período medido 20% maior que os valores observados em adultos. Para simplificar, Mays e colaboradores⁽⁸⁷⁾ assumiram que a incorporação diária de ^{226}Ra e ^{228}Ra a níveis ambientais resulta numa razão constante Ra/Ca no osso.

A) Risco acumulativo para carcinoma no crânio devido à incorporação de ^{226}Ra

Para uma expectativa de vida estimada em 75 anos nos Estados Unidos, somente a incorporação de ^{226}Ra durante os primeiros 65 anos é considerada efetiva para a indução de carcinomas no crânio, uma vez que o período mínimo de latência para este tipo de câncer é de 10 anos⁽⁹¹⁾.

A incorporação acumulativa de ^{226}Ra no sangue é:

$$10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{dia} \times 365 \text{ dias/ano} \times 65 \text{ anos} = 0,0237 \mu\text{Ci} \quad (8)$$

A taxa de risco para carcinomas no crânio cresce linearmente do zero até 10 anos (período de latência mínimo) para um máximo 65 anos mais tarde, no final da vida. Por meio das equações (7) e (8), a taxa de risco no final da vida é:

$$1,6 \times 10^{-5} / \mu\text{Ci} \cdot \text{ano} \times 0,0237 \mu\text{Ci} = 0,380 \times 10^{-6} / \text{ano} \quad (9)$$

A taxa de risco médio durante o período é:

$$\frac{0 + 0,380 \times 10^{-6} / \text{ano}}{2} = 0,190 \times 10^{-6} / \text{ano} \quad (10)$$

O risco acumulativo para carcinomas no crânio devido a incorporação de ^{226}Ra é:

$$0,190 \times 10^{-6} / \text{ano} \times 65 \text{ anos} = 12 \times 10^{-6} \quad (11)$$

Isto significa que para cada 1 milhão de pessoas que apresentem uma incorporação de 1pCi de ^{226}Ra por dia no sangue, aproximadamente 12 casos de indução de carcinomas no crânio podem ser previstos. Considerando-se uma taxa de incidência natural de $5 \times 10^{-5} / \text{ano}$, cerca de 375 carcinomas no crânio deveriam ocorrer naturalmente entre 1 milhão de pessoas, para uma expectativa de vida média de 75 anos.

B) Risco acumulativo para osteosarcoma devido à incorporação de ^{226}Ra

Para uma expectativa de vida de 75 anos, somente a incorporação de ^{226}Ra durante os primeiros 70 anos é considerada efetiva para a indução de osteosarcomas por causa do período de latência mínimo de 5 anos assumido para este tipo de câncer⁽⁹¹⁾.

A incorporação acumulativa de ^{226}Ra no sangue é:

$$10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{dia} \times 365 \text{ dias}/\text{ano} \times 70 \text{ anos} = 0,0256 \mu\text{Ci} \quad (12)$$

A taxa de risco para a indução de osteosarcomas cresce linearmente do zero até 5 anos (período de latência mínimo) para um máximo 70 anos mais tarde, no final da vida. A partir das equações (12) e (13):

$$I = 1 \times 10^{-5} \times D_i \quad (13)$$

onde I e D_i foram definidos anteriormente.

A taxa de risco no final da vida é:

$$1 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/ano} \times 0,0256 \mu\text{Ci} = 0,256 \times 10^{-6} / \text{ano} \quad (14)$$

A taxa de risco médio no período é:

$$\frac{0 + 0,256 \times 10^{-6} / \text{ano}}{2} = 0,128 \times 10^{-6} / \text{ano} \quad (15)$$

O risco acumulativo para osteosarcoma devido à incorporação de ^{226}Ra é:

$$0,128 \times 10^{-6} / \text{ano} \times 70 \text{ anos} = 9 \times 10^{-6} \quad (16)$$

Isto significa que para 1 milhão de pessoas expostas, aproximadamente nove casos de indução de osteosarcoma poderiam ser previstos. Considerando-se uma taxa de incidência natural média de 1×10^{-5} por ano, cerca de 750 osteosarcomas deveriam ocorrer naturalmente entre 1 milhão de pessoas expostas durante suas vidas, para uma expectativa de vida de 75 anos.

Um total de 21 cânceres induzidos pela incorporação de ^{226}Ra por toda a vida (12 carcinomas e 9 sarcomas) são previstos para esta população exposta.

C) Risco acumulativo para a indução de osteosarcoma devido à incorporação de ^{228}Ra

Seguindo-se o procedimento anterior, mas assumindo-se que cada μCi de ^{228}Ra é equivalente à $2,5 \mu\text{Ci}$ de ^{226}Ra para a indução de osteosarcomas⁽⁹¹⁾, cerca de $2,5 \times 9 = 22$ osteosarcomas podem ser previstos para 1 milhão de pessoas, considerando-se uma incorporação diária no sangue de 1 pCi de ^{228}Ra .

5.3.1.2. Radônio

Para se avaliar o risco devido a exposição de seres humanos ao radônio, a maior parte dos estudos recentes tem examinado principalmente as elevadas concentrações de ^{222}Rn presentes no ar em ambientes de ventilação restrita, como por exemplo, em minas de carvão e de urânio abandonadas ou em moradias. Estes estudos revelaram que as altas concentrações de ^{222}Rn presentes no ar são muito mais prejudiciais à saúde que o radônio ingerido a partir da água potável no dia a dia. Como consequência disso, a maior parte dos trabalhos de risco relacionados a presença de radônio na água de abastecimento tem focado a transferência por emanção do ^{222}Rn da água para o ar dentro das moradias^(99,100). Assume-se nestes casos, que o risco ocasionado pelo uso da água contendo concentrações elevadas de ^{222}Rn pode ser determinado considerando-se apenas a via de inalação, havendo pouca necessidade de incluir o risco decorrente da ingestão direta da água.

Apesar disso, para os propósitos deste trabalho, serão explorados os cálculos para a estimativa do risco por toda a vida ocasionado pela ingestão direta do ^{222}Rn presente na água potável.

Ao contrário do que ocorre para o rádio, não existem na literatura curvas dose-resposta estabelecidas a partir de dados epidemiológicos disponíveis em seres humanos ou animais que possibilitem quantificar o risco decorrente da ingestão de radônio. Apesar disso, é bem conhecido que a irradiação interna e externa pode causar câncer, existindo estimativas quantitativas do risco de câncer associado a uma determinada dose de radiação em um órgão humano específico. Deste modo, uma estimativa do risco decorrente da ingestão de radônio pode ser feita determinando-se as doses em cada órgão levando-se em conta a toxicocinética do radônio, utilizando-se fatores de risco órgão-específicos.

As primeiras avaliações do comportamento biocinético do radônio no corpo humano foram feitas ainda na década de 1960. Estes estudos, foram realizados em voluntários humanos, envolvendo a determinação do movimento do radônio através do corpo, após a ingestão de quantidades conhecidas do mesmo. Os dados obtidos permitiram uma

estimativa limitada das doses no corpo inteiro, assim como as doses em alguns tecidos e órgãos específicos.

Andersson e Nilsson⁽¹⁰¹⁾ utilizaram medidas de corpo inteiro para estudar a retenção do radônio. Estas medidas indicaram que o radônio era retido no corpo com uma meia-vida de remoção biológica entre 30 e 70 minutos, apesar de uma liberação muito pequena a longo prazo ter sido notada algumas centenas de minutos após a incorporação. Estes resultados foram confirmados em estudos subsequentes^(64,83,102,103).

As doses efetivas no corpo inteiro estimadas por vários autores variaram de 4×10^{-9} a 1×10^{-9} Sv por Bq de radônio ingerido⁽⁸³⁾. Entretanto, como estes estudos se basearam em medidas de corpo inteiro, as doses em cada órgão ou tecido do corpo não puderam ser avaliadas.

Hursh e colaboradores⁽⁸³⁾ realizaram um estudo mais detalhado, examinando vários compartimentos do corpo humano separadamente, os quais incluíram o sangue venoso e o ar exalado na respiração. A partir deste estudo, concluiu-se que as maiores doses eram recebidas no fígado e no trato gastrointestinal (particularmente no estômago). As doses efetivas obtidas por Hursh e colaboradores⁽⁸³⁾ foram da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas por outros autores, mas o estudo demonstrou que as concentrações de ^{222}Rn no sangue entravam rapidamente em equilíbrio com as do fígado, a concentração máxima no fígado sendo observada cerca de 5 a 15 minutos após a ingestão. O mesmo estudo mostrou que o radônio deixa o corpo principalmente através da exalação do ar contido nos pulmões: mais de 95% do radônio é liberado por esta via. Suomela e Kahlos⁽¹⁰³⁾ demonstraram que isto ocorre tanto com humanos quanto com ratos, e que a meia-vida de remoção biológica está relacionada a razão área superficial dos pulmões/massa do tecido, os valores sendo similares para as duas espécies estudadas. Estes resultados foram utilizados por Crawford-Brown⁽¹⁰⁴⁾ para sugerir que a meia-vida de remoção biológica e a via de remoção do ^{222}Rn ingerido são as mesmas para humanos à qualquer idade.

As medidas mais recentes da biocinética do radônio ingerido nos vários órgãos e tecidos do corpo foram realizadas por Correia e colaboradores⁽¹⁰⁵⁾ no Hospital

Geral de Massachusetts, como parte de um trabalho conjunto com a EPA. Estes autores estudaram o movimento do xenônio (um gás nobre como o radônio) através dos órgãos de voluntários humanos adultos que ingeriram aproximadamente 2mCi de ^{133}Xe . A concentração em vários órgãos foi medida por uma câmera de cintilação externa, em intervalos de tempo consecutivos até um pouco mais que 10 horas. Empregando-se coeficientes de partição conhecidos, as concentrações de radônio esperadas em cada órgão puderam ser estimadas.

A partir destes dados, Crawford-Brown⁽¹⁰⁴⁾ desenvolveu um modelo compartimental para o movimento do radônio no corpo humano. Os compartimentos considerados foram:

- (1) estômago;
- (2) intestino delgado;
- (3) intestino grosso superior;
- (4) intestino grosso inferior;
- (5) sangue, fígado e pulmões;
- (6) tecidos do corpo em geral;
- (7) espaço aéreo pulmonar e espaço aéreo traqueobronquial.

As constantes de transferência do radônio entre os vários compartimentos foram calculadas para um adulto, considerando-se o modelo do ICRP⁽¹⁰⁶⁾.

O modelo previsto a partir destes dados mostrou que o radônio se move do trato gastrointestinal para a corrente sanguínea, sendo prontamente transportado para o fígado e os pulmões. Nos pulmões, a concentração de radônio entra rapidamente em equilíbrio com a concentração no sangue alveolar. A taxa de troca de ar na região alveolar de um adulto é cerca de 7,5 litros por minuto. Uma parte do radônio presente no sangue é solubilizado na água contida no corpo, sendo distribuída uniformemente. As concentrações de radônio no sangue e no fígado permanecem elevadas até o instante em que o fluxo de entrada a partir do trato gastrointestinal é interrompido.

A partir dos dados de Correia e colaboradores⁽¹⁰⁵⁾, as concentrações de radônio foram determinadas em cada compartimento em função do tempo, assumindo-se a incorporação de 1 Bq no estômago, no instante $t=0$. As doses efetivas nos órgãos do corpo foram obtidas partindo-se dessas concentrações e mostraram que as doses no estômago são significativamente maiores que nos outros órgãos. A dose efetiva nos pulmões devido à ingestão de radônio é bem menor que aquela devido a emissão do radônio no ar das moradias. Estas doses foram estimadas a partir dos fatores de conversão de dose apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Fatores de conversão de dose nos órgãos do corpo obtidos após a ingestão de 1 Bq de ^{222}Rn a partir da água⁽¹⁷⁾

Órgão	Fator de Conversão de Dose (Sv/Bq)
Estômago	3×10^{-7}
Intestino delgado	$4,6 \times 10^{-8}$
Intestino grosso superior	$3,3 \times 10^{-8}$
Intestino grosso inferior	$1,9 \times 10^{-8}$
Fígado	$6,8 \times 10^{-9}$
Outros tecidos	$5,4 \times 10^{-10}$
Pulmões	$2,24 \times 10^{-9}$ a $8,5 \times 10^{-9}$

Deste modo, a estimativa do risco pode finalmente ser realizada empregando-se o cálculo das doses efetivas, adotado pelo ICRP⁽¹⁾. Para tanto, assume-se uma relação dose-resposta linear. Também foi assumido que os fatores de risco para adultos são válidos para todas as idades.

Nos EUA, utiliza-se nestes cálculos uma expectativa de vida de 73 anos. O período de latência é considerado 10 anos para todos os tipos de câncer.

A concentração média de ^{222}Rn na água potável ponderada pela população é cerca de 4 Bq/L. A taxa de ingestão diária de água é considerada 2 L/d pela EPA. Contudo, alguns valores mais realísticos podem mostrar taxas de ingestão próximas a 1 L/d.

Assumindo-se a concentração média de 4 Bq/L e a taxa de ingestão de água de 2 L/d, a incorporação anual de ^{222}Rn deverá ser 2.920 Bq. A dose efetiva para cada órgão pode ser determinada multiplicando-se a incorporação anual de ^{222}Rn pelos fatores determinados experimentalmente apresentados na Tabela 7. Assim, para cada ano da vida de um adulto, as doses efetivas no estômago, intestino delgado, intestino grosso superior, intestino grosso inferior, fígado, pulmões e outros tecidos foram estimadas em 9×10^{-4} , 1×10^{-4} , 6×10^{-5} , 2×10^{-5} e 2×10^{-6} Sv, respectivamente.

A dose efetiva no corpo inteiro é obtida pela somatória das doses efetivas nos órgãos e tecidos do corpo considerados, cada dose multiplicada pelo seu respectivo fator de ponderação em massa. Ponderando-se os valores anteriores, a dose efetiva anual no corpo inteiro é de 1×10^{-4} Sv/ano.

Para um período de incorporação de 63 anos (73 anos de expectativa de vida considerados menos 10 anos do período de latência para todos os tipos de câncer), a dose efetiva acumulativa no corpo todo será:

$$63 \text{ anos} \times 1 \times 10^{-4} \text{ Sv/ano} = 6,3 \times 10^{-3} \text{ Sv} \quad (17)$$

A probabilidade de indução de cânceres fatais na população em geral, para todas as idades, foi estimada pelo ICRP 26⁽¹⁰⁷⁾ como sendo 1×10^{-2} por Sv. Isto não inclui o risco à saúde proveniente de cânceres não-fatais ou efeitos hereditários. Multiplicando-se a dose efetiva no corpo inteiro, calculada a partir da incorporação de ^{222}Rn por toda a vida, por esse fator de risco teremos:

$$6,3 \times 10^{-3} \text{ Sv} \times 1 \times 10^{-2} \text{ cânceres fatais/Sv} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ cânceres fatais por toda a vida} \quad (18)$$

Este é o risco de indução de cânceres fatais por toda a vida nos EUA, a partir da ingestão de água de abastecimento contendo uma concentração média de 4 Bq/L de ^{222}Rn . As contribuições de cada órgão para o risco total são 75% do estômago, 8% do intestino delgado, 8% do intestino grosso superior, 5% do intestino grosso inferior, 1,5% do fígado e 2,5% dos pulmões, respectivamente.

Algumas considerações podem ser feitas em relação a estes resultados. Os estudos envolvendo a ingestão de radônio assumem que ele não é prontamente exalado do estômago para o esôfago. Se isto não for verdade, então o risco certamente será bem menor que aquele calculado anteriormente, pois a concentração de radônio absorvida pelo trato gastrointestinal será menor. Além disso, existem grandes incertezas associadas aos fatores de ponderação para o câncer de estômago e de intestino adotados pelo ICRP, que na ausência de estudos epidemiológicos mais conclusivos, tem sido utilizados apenas como valores prováveis ou limites superiores. Deste modo, deve-se reconhecer que o risco determinado anteriormente provavelmente representa uma superestimativa. Por último, alguns estudos tem mostrado que a ingestão é uma via que não deve ser ignorada na avaliação do risco devido à exposição ao radônio.

CAPÍTULO 6:

6. Parte experimental

6.1. Localização e descrição das regiões estudadas no Estado de São Paulo

6.1.1. As grandes unidades geológicas do Estado de São Paulo

A área do Estado de São Paulo faz parte da Plataforma Sul-Americana e o seu registro geológico é bastante extenso, cobrindo o intervalo que vai do período Arqueano ao Holoceno.

Até o início do Paleozóico, na metade oriental do Brasil, formaram-se diversas rochas por processos distintos, compondo o que tradicionalmente se chama de complexo cristalino (por ser formado essencialmente de rochas magmáticas e metamórficas) ou basal (por se posicionar estratigráficamente sob mantos sedimentares), que representa o embasamento da plataforma. Este embasamento cristalino que se expõe em várias regiões do Brasil, quando ocorre na faixa costeira é conhecido como Escudo Atlântico⁽¹⁰⁸⁾.

No complexo cristalino do Estado de São Paulo, foram identificados cinco domínios tectônicos importantes: o Maciço de Joinville, a Faixa de Dobramentos Apiaí, a Faixa de Dobramentos São Roque, o Maciço Guaxupé e a Faixa de Dobramentos Uruaçu. A Figura 6 apresenta a distribuição destas formações geológicas no complexo cristalino do Estado de São Paulo.

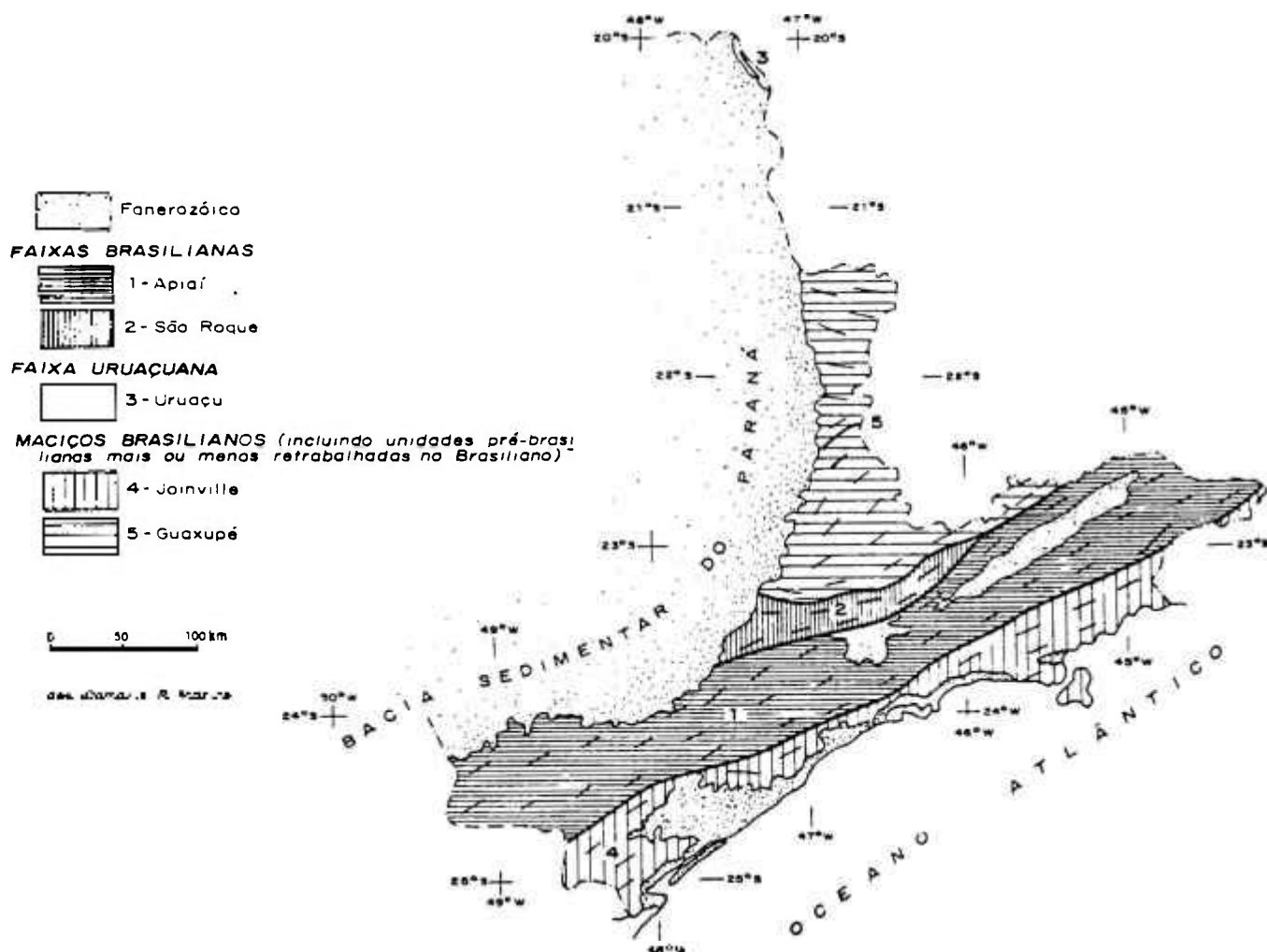


Figura 6. Compartimentação Geotectônica do Embasamento Cristalino do Estado de São Paulo⁽¹⁰⁸⁾.

Sobre o embasamento cristalino, acumularam-se desde o período Devoniano até o período Jurássico, extensos pacotes sedimentares, formando grandes bacias, das quais a mais importante no Estado de São Paulo é a do Paraná.

A partir do período Jurássico Superior, ocorreram novos processos tectônicos, tanto na região do escudo cristalino quanto na Bacia do Paraná. Na Bacia do Paraná se depositaram sedimentos e rochas vulcânicas basálticas, completando o pacote que compõe a cobertura da plataforma. No Escudo Atlântico também se formaram

depósitos sedimentares, porém em áreas mais restritas. Várias intrusões ocorreram tanto na região da bacia sedimentar quanto no embasamento cristalino.

Dessa maneira, na configuração da superfície do Estado de São Paulo podem ser observadas:

- a) a região do Escudo Atlântico, com áreas restritas de coberturas sedimentares e pequenas intrusões jurássico-paleocênicas;
- b) a região da Bacia do Paraná, com cobertura sedimentar e vulcânica da plataforma, apresentando importantes intrusões juro-cretáceas.

A Figura 7, apresentada à seguir, mostra as principais unidades geológicas do Estado de São Paulo.

Quanto à compartimentação morfoestrutural mais recente, o Estado de São Paulo encontra-se subdividido nas seguintes unidades principais: o Cinturão Orogênico do Atlântico, a Bacia Sedimentar do Paraná e as Bacias Sedimentares Cenozóicas⁽¹⁰⁹⁾.

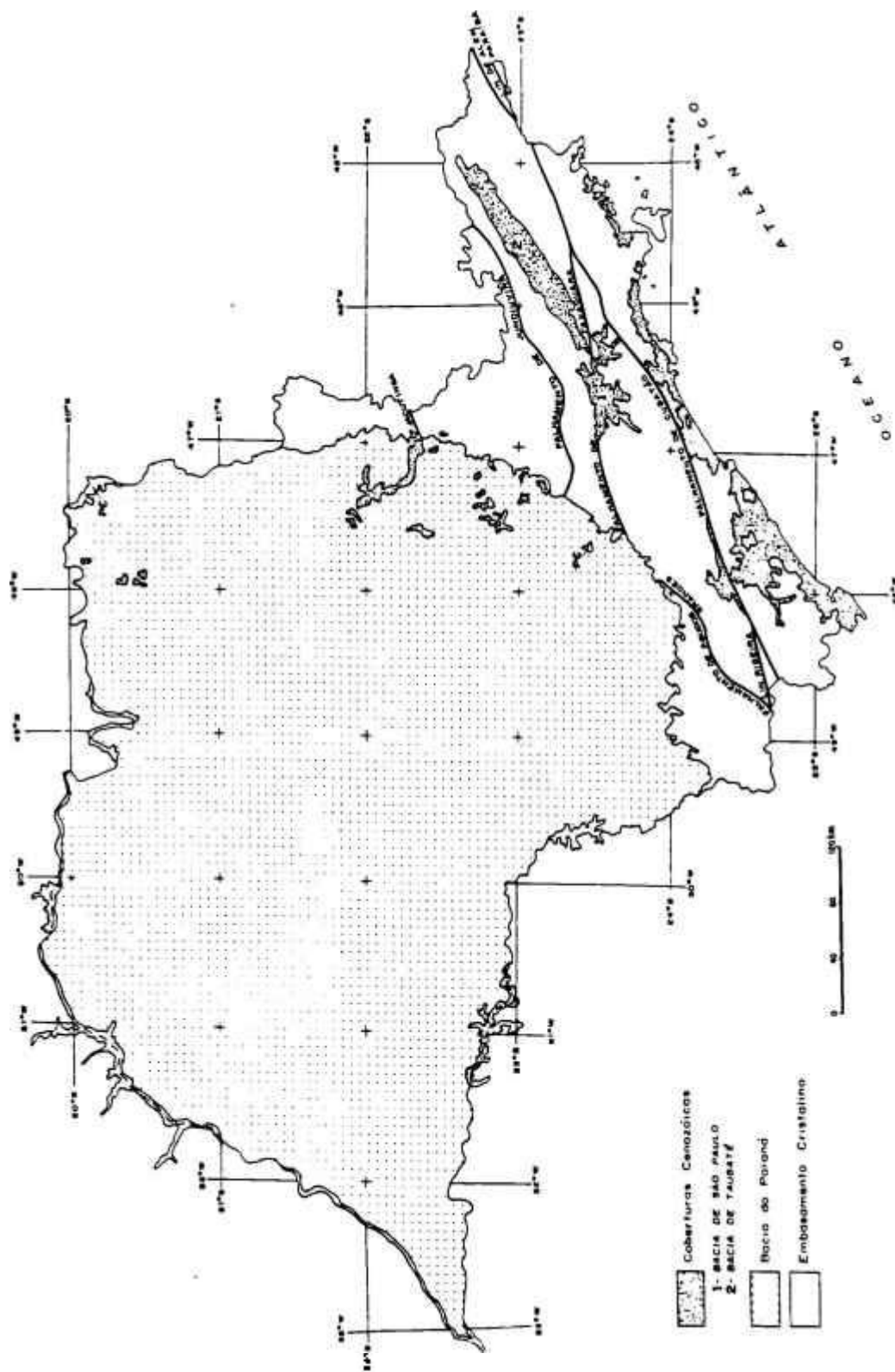


Figura 7. Principais feições tectônicas do Estado de São Paulo (1983).

Em relação a sua hidrografia, o Estado de São Paulo encontra-se subdividido em 8 zonas hidrográficas, as quais compreendem por sua vez, 29 bacias hidrográficas, que podem ser observadas no Apêndice A deste trabalho⁽¹¹⁰⁾. Esta classificação é utilizada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, da Secretaria do Meio Ambiente, para efeito de controle dos padrões de qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo e será descrita no presente trabalho com a finalidade de facilitar a localização das regiões estudadas e a interpretação dos resultados. Esta divisão do Estado de São Paulo em 8 zonas hidrográficas, também vem sendo utilizada pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP na sub-divisão política dos sistemas de abastecimento público em Unidades Regionais de Negócio. As chamadas “Unidades Regionais de Negócio” foram estabelecidas administrativamente para melhor gerenciar os recursos hídricos das bacias hidrográficas, com as quais estas se identificam. No mundo inteiro tem-se adotado como unidade-padrão de gestão dos recursos hídricos a bacia hidrográfica.

A primeira zona hidrográfica do Estado de São Paulo abrange a parte superior do rio Tietê, desde suas cabeceiras até a barragem do reservatório de Barra Bonita, numa extensão de 592 km, correspondentes a uma área de drenagem de 32.005 km². Esta zona compreende as seguintes bacias hidrográficas:

- Alto Tietê /Cabeceiras;
- Alto Tietê /Zona Metropolitana;
- Billings;
- Cotia;
- Guarapiranga;
- Tietê Médio-Superior;
- Capivari;
- Jundiaí;
- Piracicaba;
- Sorocaba.

A segunda zona hidrográfica do Estado de São Paulo abrange a bacia do Tietê desde a barragem de Barra Bonita até sua foz no Rio Paraná, com uma área de

aproximadamente 38.790 km², correspondente a cerca de 15,7% da área total do Estado, compreendendo 3 bacias hidrográficas:

- Tietê Médio-Inferior;
- Baixo Tietê;
- Paraná (Vertentes Parciais).

A terceira zona hidrográfica situa-se ao sul da bacia do Tietê Baixo, na porção ocidental de São Paulo, correspondendo a uma área de drenagem de aproximadamente 25.275 km². Esta zona compreende as seguintes bacias hidrográficas:

- Peixe;
- Aguapeí ou Feio.

A quarta zona hidrográfica, que ocupa 48.755 km², ou quase 20% da área do Estado, engloba as seguintes bacias:

- Santo Anastácio;
- Alto Paranapanema;
- Baixo Paranapanema;

A quinta zona hidrográfica do Estado de São Paulo se estende por 622 km da região do litoral, possuindo uma área de drenagem de aproximadamente 26.405 km², dos quais apenas 18.049 km² encontram-se no território do Estado. Esta zona compreende as seguintes bacias hidrográficas:

- Baixada Santista;
- Litoral Norte;
- Litoral Sul;
- Ribeira do Iguape.

A sexta zona hidrográfica possui cerca de 14.560 km² (5,9% da área do Estado), englobando as seguintes bacias:

- Paraíba do Sul;
- Serra da Mantiqueira.

A sétima zona hidrográfica abrange a porção norte-nordeste do Estado de São Paulo, totalizando aproximadamente 58.635 km² de área de drenagem. É compreendida pelas seguintes bacias hidrográficas:

- Sapucaí-Mirim;
- Pardo;
- Mogi-Guaçu.

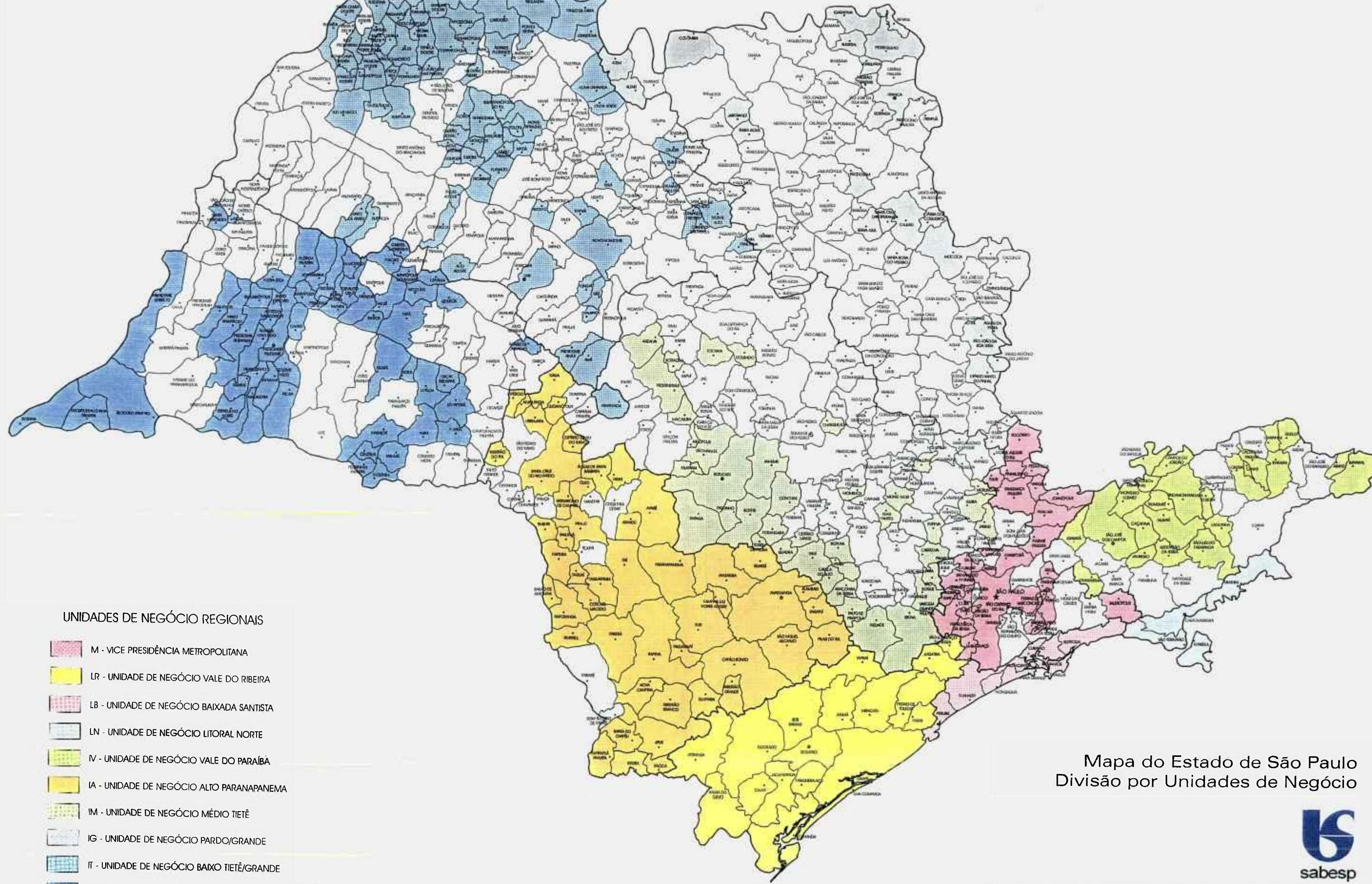
A oitava zona hidrográfica possui aproximadamente 20.875 km² de área de drenagem, incluindo as bacias:

- Turvo;
- São José dos Dourados;
- Grande (Vertentes Parciais).

6.2. Coleta e preparo das amostras

As amostras de água de abastecimento foram coletadas pela SABESP em 452 localidades distribuídas em 8 Unidades Regionais de Negócio do interior e do litoral do Estado de São Paulo, que podem ser observadas na Figura 8. O programa de amostragem foi iniciado em Setembro de 1994 e concluído em Agosto de 1996, abrangendo 53,5% dos 574 municípios e distritos que compõe o Estado, segundo dados estatísticos do censo preliminar de 1996⁽¹¹¹⁾. Dentre os 307 municípios operacionalizados pela SABESP, 31 fazem parte da região litorânea e 276 do interior. As Unidades Regionais de Negócio são:

- IV – Unidade de Negócio Vale do Paraíba;
- IT – Unidade de Negócio Baixo Tietê/Grande;
- LB – Unidade de Negócio Baixada Santista;
- LR – Unidade de Negócio Vale do Ribeira;
- LN – Unidade de Negócio Litoral Norte;
- IM – Unidade de Negócio Médio Tietê;
- IB – Unidade de Negócio Baixo Paranapanema;
- IA – Unidade de Negócio Alto Paranapanema.



Mapa do Estado de São Paulo
Divisão por Unidades de Negócio

Nestes sistemas de abastecimento, os processos de captação, tratamento e fornecimento de água potável para a população são de responsabilidade da SABESP. O procedimento de coleta utilizado na campanha de amostragem foi estabelecido de acordo com as metodologias recomendadas pelo “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 16ed” ⁽¹¹²⁾ e pelo Manual de Coleta e Preservação de Amostras de Água da CETESB⁽¹¹³⁾. Para as determinações de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra e as medidas preliminares de radioatividade alfa e beta total, foi coletado em cada ponto, um volume de 10L de água bruta (antes do tratamento), utilizando-se galões de polietileno. As amostras foram aciduladas com 20 mL de HNO₃ 65%, de modo que o pH das mesmas no interior dos galões fosse ≤ 2 , evitando o crescimento de microorganismos e a adsorção dos elementos a serem analisados nas paredes do recipiente. Também foram realizadas em cada coleta as medidas dos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, temperatura da água, temperatura do ar e condutividade elétrica, tendo sido observado, além disso, a ausência ou presença de chuvas.

Para a determinação de ²²²Rn nas águas de abastecimento, foram coletados 10 mL de amostra de água, os quais foram lentamente adicionados a 10 mL da solução cintiladora Instagel XF(Packard Instrument Co.) contidos em um frasco de vidro para cintilação líquida. Estas amostras foram homogeneizadas, mantidas à baixa temperatura em uma caixa térmica e enviadas ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN num prazo inferior a três dias para a determinação do ²²²Rn pelo método de cintilação líquida no Departamento de Aplicações de Técnicas Nucleares.

Finalmente, para a realização das medidas das concentrações de cátions e ânions específicos, foram coletadas duas alíquotas de 100 mL da amostra de água bruta em dois frascos de polietileno com 100 mL de capacidade. Apenas no frasco destinado à análise dos cátions em solução, foi adicionado 1 mL de HNO₃ 65%, como preservante. Estas amostras foram encaminhadas para análise no Laboratório de Hidrogeoquímica II, do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas - CEPAS, do Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada, do Instituto de Geociências da USP.

É importante ressaltar que em todas as coletas amostrou-se a água de abastecimento bruta, ou seja, antes do tratamento convencional. Nos casos de águas

provenientes de poços tubulares profundos, onde o tratamento convencional inclui na maior parte das vezes, apenas uma etapa de cloração antes de ser distribuída à população, tomou-se o cuidado de desligar a bomba de adição de hipoclorito de sódio e bombeou-se por certo tempo a água do poço, testando-se a amostra de água até que o teste com o reagente ortotoluidina (que é específico para o hipoclorito e, quando positivo, a amostra adquire uma coloração amarela intensa) indicasse a ausência do mesmo. Deve-se acrescentar que neste trabalho cada local foi amostrado uma única vez, excetuando-se alguns poucos pontos nos quais as medidas preliminares de radioatividade alfa e beta total tiveram seus limites superados. Além disso, todas as medidas foram realizadas em duplicata.

6.3. Métodos analíticos

6.3.1. Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra pelas medidas alfa e beta total

Neste trabalho, as medidas das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nas amostras de água foram realizadas pelas contagens alfa e beta total, respectivamente, de um precipitado contendo o rádio, neste caso, o Ba(Ra)SO_4 , em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770. Esta metodologia é muito conveniente para se quantificar ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras ambientais, nas quais estes radionuclídeos estão presentes, na maior parte das vezes, em concentrações muito baixas ou como traços. Além disso, esta técnica é vantajosa, pois apresenta como características principais uma baixa radiação de fundo e consequentemente, um limite inferior de detecção também muito baixo^(114,115). O procedimento experimental adotado foi desenvolvido por Oliveira⁽¹¹⁴⁾, que obteve um limite inferior de detecção de 2,2 mBq/L para ^{226}Ra e 3,7 mBq/L para ^{228}Ra .

As medidas das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra por meio das contagens alfa e beta total foram realizadas nos Laboratórios de Radioquímica e de Radiometria do Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN. Para tanto, um volume inicial de 3L das amostras de água coletadas anteriormente em meio $\text{HNO}_3(\text{pH}\approx 2)$, foi pré-concentrado à 1L por evaporação em chapa aquecedora, em bequer de vidro pyrex com 2L de capacidade. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

A separação radioquímica foi realizada adicionando-se às amostras de água pré-concentradas e aciduladas com 7 mL de ácido cítrico($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) 1 M, carregadores de bário(20mg) e de chumbo(20mg). Em seguida, neutralizou-se o pH destas amostras utilizando-se vermelho de metila e NH_4OH concentrado, até a viragem do indicador de vermelho à amarelo (pH 4,4 a 6,2).

Os carregadores foram adicionados com o objetivo de aumentar as concentrações de Ba^{2+} e Pb^{2+} em solução, possibilitando a co-precipitação dos isótopos de chumbo e rádio na forma de sulfatos, mesmo quando estes radionuclídeos se encontram em níveis muito baixos na amostra de água potável. O ácido cítrico é utilizado para complexar possíveis interferentes, principalmente Fe^{3+} e Al^{3+} , que precipitam como hidróxidos na etapa de neutralização com NH_4OH concentrado.

À seguir, as amostras foram aquecidas à temperatura de ebulição, adicionando-se sob agitação constante por 5 minutos, 50 mL de uma solução de H_2SO_4 3M. Após a precipitação dos sulfatos de bário, rádio e chumbo, as amostras foram deixadas em repouso à quente por cerca de uma hora, a uma temperatura aproximada de 80°C. As amostras permaneceram em repouso por uma noite, para que ocorresse o processo de digestão do precipitado e a decantação.

No dia seguinte, após a decantação do precipitado, o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta de vidro conectada a uma bomba de vácuo e desprezado. O precipitado de sulfato de bário, rádio e chumbo foi transferido para um tubo de centrífuga de vidro pyrex com 100 mL de capacidade com o auxílio de água deionizada, tendo sido centrifugado a 1700 rpm por cerca de 10 minutos. Novamente, o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta de vidro e desprezado. Na etapa posterior, lavou-se o precipitado com cerca de 40 mL de uma solução de H_2SO_4 0,1M e repetiu-se o procedimento de centrifugação. Esta última lavagem com H_2SO_4 0,1M tem a finalidade de evitar a solubilização dos precipitados de sulfato de bário, rádio e chumbo formados, favorecendo a eliminação de possíveis interferentes.

Após a centrifugação, desprezou-se o sobrenadante e o precipitado foi dissolvido em banho-maria, com a adição de 2,0g de EDTA sal

dissódico($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), 40 mL de água deionizada e 2mL de NH_4OH concentrado (pH entre 9,0 e 10,0). Quando o precipitado foi totalmente solubilizado, foram adicionados à amostra 5 mL de uma solução de $(NH_4)_2SO_4$ 25 mg/mL, gotas de vermelho de metila e acertou-se o pH para a faixa 4,5-5,0 com uma solução de ácido acético glacial ($H_3C-COOH$) p.a.. Finalmente, precipitou somente o $Ba(Ra)SO_4$, enquanto o chumbo permaneceu complexado com o EDTA no sobrenadante. Neste instante, foram anotados o dia e a hora da precipitação.

Esta última reprecipitação tem por finalidades eliminar elementos interferentes que poderiam precipitar como sulfato, principalmente o chumbo, tório e cálcio. Durante o ajuste de pH com ácido acético glacial deve-se ter o cuidado de observar a coloração assumida pelo indicador (viragem do amarelo para rosa), pois se o pH da amostra for muito baixo, é possível que interferentes que estejam presentes na solução possam ser precipitados, ou ainda, que haja uma pequena dissolução do sulfato de bário e rádio devido a formação do ânion hidrogenossulfato.

Na manhã seguinte, o precipitado de $Ba(Ra)SO_4$ foi filtrado à vácuo, utilizando-se o papel de filtro quantitativo em microfibra de vidro AP20, com 47 mm de diâmetro e porosidade de $0,45 \mu m$, da marca Millipore. Durante a filtração, utilizou-se uma solução de lavagem de álcool etílico (C_2H_5OH) 50%. Após a filtração, o rendimento químico da precipitação foi determinado gravimetricamente. Para tanto, as amostras de $Ba(Ra)SO_4$ foram secas em estufa a $110^\circ C$ por 1 hora, resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica até se obter massa constante. Para cada 20 mg de carregador de bário adicionados à amostra de água no início do procedimento radioquímico, deveria obter-se cerca de 34,8 mg de $Ba(Ra)SO_4$ no final do processo.

Todos os reagentes utilizados na separação radioquímica descrita neste procedimento experimental foram de grau analítico. O rendimento químico gravimétrico médio obtido neste método esteve em torno de 95%.

Os três isótopos de rádio emissores-alfa (^{226}Ra , ^{224}Ra e ^{223}Ra) apresentam meias-vidas bastante diferentes. Esses isótopos podem ser identificados pela taxa de crescimento de seus filhos no precipitado. A atividade do ^{226}Ra aumenta numa proporção

equivalente à meia-vida do ^{222}Rn (3,8 dias). A atividade do ^{223}Ra aumenta rapidamente e decresce com a meia-vida de 11,4 dias. No caso do ^{224}Ra , o isótopo e seus dois primeiros filhos atingem a saturação em poucos segundos e a atividade passa então a decrescer lentamente, enquanto ^{212}Pb cresce com uma meia-vida de 10,6 horas e o ^{224}Ra decai com uma meia-vida de 3,64 dias^(116,117).

É aconselhável realizar a medida de ^{226}Ra em amostras ambientais após 21 dias de crescimento. Após este intervalo de tempo, as contribuições do ^{223}Ra e do ^{224}Ra são praticamente nulas, enquanto que atingidas mais de 5 meias-vidas do ^{222}Rn , obtém-se cerca de 95% do equilíbrio radioativo.

A determinação de ^{228}Ra pode ser realizada por meio da medida beta total do precipitado de Ba(Ra)SO_4 e é relativa a contagem do ^{228}Ac , seu descendente imediato. Os possíveis elementos interferentes são os isótopos de rádio emissores-alfa e os produtos de decaimento do ^{226}Ra , principalmente os que são emissores-beta, o ^{214}Bi e o ^{214}Pb .

Deste modo, a escolha do tempo de espera para a contagem das amostras é de importância fundamental, porque deve considerar o equilíbrio entre o radionuclídeo estudado e seus descendentes. Neste caso, a amostra de Ba(Ra)SO_4 pode ser medida a partir de 21 dias da data de precipitação, tempo necessário para que ^{226}Ra entre em equilíbrio radioativo com seus filhos, para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores-alfa ^{223}Ra e ^{224}Ra sejam nulas e suficiente para que o equilíbrio $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$ seja igualmente atingido.

Para a determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água de abastecimento público pelas medidas alfa e beta total, além das contagens determinadas no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, alguns outros parâmetros, tais como as respectivas voltagens de operação dos patamares alfa e beta, as eficiências de contagem, as contagens da radiação de fundo e o levantamento de uma curva de crescimento para ^{226}Ra e filhos tiveram de ser estabelecidos.

A tensão de operação do detector proporcional de fluxo gasoso para a medida alfa total foi definida a partir de várias medidas realizadas com uma fonte

eletrodepositada de ^{241}Am (emissor-alfa 5,5 MeV; meia-vida de 432,6 anos) de atividade conhecida, que foi medida por dez minutos, variando-se a voltagem aplicada no sistema de 800 a 1.295 V. A partir destes dados, a voltagem de operação do detector proporcional de fluxo gasoso para a contagem alfa total foi definida em 1.075 V. A voltagem de operação para a medida beta total foi estabelecida da mesma maneira, contando-se, neste caso, uma fonte de ^{204}Tl (emissor-beta 7,6 keV; meia-vida 3,78 anos), variando-se as voltagens aplicadas no sistema de 1.300 a 1.993 V. Finalmente a tensão de operação beta foi estabelecida em 1.775 V.

A determinação da eficiência alfa total para a medida de ^{226}Ra no detector proporcional de fluxo gasoso foi realizada utilizando-se três padrões de referência de ^{241}Am , especialmente preparados pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes do Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD, os quais foram eletrodepositados em discos de níquel com dimensões de 5,5 cm de diâmetro e atividades variando de 11,9 a 15,6 Bq (2π). O sistema de contagem empregado nas medidas, o detector Berthold LB 770, possui dez detectores circulares (geometria 2π ; diâmetro de 2 polegadas), que são calibrados simultaneamente. O tempo de medida de cada padrão foi de 60 minutos. A partir destes dados, a eficiência alfa média obtida para a medida de ^{226}Ra foi de 27%.

Quando realizamos a medida beta total das amostras de Ba(Ra)SO_4 , estão presentes na amostra os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , uma vez que estes foram separados quimicamente. Assim, na voltagem de operação em que são efetuadas as medidas beta total (1.775 V), as partículas alfa emitidas pelo ^{226}Ra , tanto como as partículas alfa e beta emitidas por seus descendentes, são detectadas juntamente com as partículas beta do ^{228}Ac (1,2 MeV; 2,1 MeV). Deste modo, obtém-se uma taxa de contagem beta total relativa a ^{226}Ra , seus descendentes e ^{228}Ac , fazendo-se necessário determinar uma eficiência de contagem beta para ^{226}Ra e filhos nesta voltagem de operação, para que se possa discriminar posteriormente, esta contribuição na medida beta total.

A eficiência beta para ^{226}Ra foi determinada pela medida de 5 amostras de Ba(Ra)SO_4 , obtidas pela precipitação de um litro de água deionizada contendo um padrão de ^{226}Ra , com concentrações de atividade variando de 8,4 a 18,7 Bq. Durante a medida, é

colocado sobre o precipitado uma folha de papel de filtro quantitativo (Whatman 50), que tem por objetivo barrar as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra (40 keV) e as partículas alfa emitidas por ^{226}Ra e filhos. O tempo de medida de cada padrão foi de 400 minutos. A partir destas medidas, a eficiência beta média determinada para ^{226}Ra e descendentes foi de 70%.

A eficiência beta para ^{228}Ra foi determinada pela medida beta total de 5 amostras de Ba(Ra)SO_4 obtidas pela precipitação de 1L de água deionizada contendo um padrão de ^{228}Ra com atividades variando de 5,9 a 6,1 Bq. O tempo de medida de cada padrão foi de 400 minutos. A partir destas medidas, a eficiência beta média determinada para o ^{228}Ra foi de 42%.

As taxas de contagem médias relativas à radiação de fundo do sistema de detecção determinadas neste trabalho são aproximadamente 0,050 cpm para a contagem alfa total e 0,800 cpm para a contagem beta total, respectivamente.

Tendo sido estabelecidos os parâmetros de calibração do detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, a concentração de atividade de ^{226}Ra foi obtida a partir das seguintes expressões:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot RQ \cdot EF\alpha \cdot f_{abs} \cdot [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]} \cdot Q \quad (19)$$

onde:

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade de ^{226}Ra , em Bq/L.

R_n = taxa de contagem alfa total da amostra (cpm).

B_g = taxa de radiação de fundo alfa total (cpm).

RQ = rendimento químico.

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa total, calculada pelo ^{241}Am (cps/dps).

Q = quantidade de amostra (L).

f_{abs} = coeficiente de auto-absorção do ^{226}Ra no precipitado de Ba(Ra)SO_4 .

$\lambda^{222}\text{Rn} = 0,181 \text{ d}^{-1}$.

t = tempo desde a precipitação até a contagem (d).

k = constante que leva em conta a diferença entre os coeficientes de auto-absorção das 4 partículas alfa que são emitidas no decaimento do ^{226}Ra e que tem as energias:

$^{226}\text{Ra}(4,8 \text{ MeV})$, $^{222}\text{Rn}(5,5 \text{ MeV})$, $^{218}\text{Po}(6,0 \text{ MeV})$ e $^{214}\text{Po}(7,7 \text{ MeV})$.

$$k = \frac{f_{abs}(222\text{Rn}) + f_{abs}(218\text{Po}) + f_{abs}(214\text{Po})}{f_{abs}(226\text{Ra})} \quad (20)$$

Os valores do fator de auto-absorção (f_{abs}) e da constante k foram determinados experimentalmente, preparando-se 5 amostras de Ba(Ra)SO_4 , precipitadas de acordo com o procedimento analítico descrito anteriormente, às quais foi adicionado um padrão de ^{226}Ra , obtendo-se 5 precipitados com atividades variando de 8,7 a 20,3 Bq. Estas amostras foram contadas em intervalos de tempo consecutivos desde o instante zero da precipitação até 22 dias após esta data, tempo suficiente para que tivesse sido alcançado o equilíbrio radioativo entre ^{226}Ra e seus filhos emissores-alfa, o ^{222}Rn , o ^{218}Po e o ^{214}Po no precipitado. A partir destas medidas, determinou-se uma taxa de contagem alfa total média em função do tempo decorrido após a data de precipitação (dias). Finalmente, construiu-se a curva $[\text{Rn}/60.\text{RQ.EF}\alpha.A(^{226}\text{Ra})]$ em função de $(1-e^{-0,181.t})$; a partir do coeficiente linear da reta, o valor do fator de auto-absorção médio obtido foi de $0,3001 \pm 0,0065$, enquanto o valor de k foi determinado pela razão coeficiente angular/coeficiente linear da reta ($6,2107 \pm 0,4405$).

A expressão que fornece a concentração de atividade de ^{228}Ra nas amostras de água de abastecimento, a partir da medida beta total é:

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60.\text{RQ.EF}\beta(^{228}\text{Ra}).Q} - \frac{\text{EF}\beta(^{226}\text{Ra}).A(^{226}\text{Ra})}{\text{EF}\beta(^{228}\text{Ra})} \quad (21)$$

onde:

$A(^{228}\text{Ra})$ = atividade do ^{228}Ra , em Bq/L.

Rn = taxa de contagem beta total obtida (cpm).

Bg = taxa de radiação de fundo beta total (cpm).

RQ = rendimento químico.

$EF\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps/dps).

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps/dps).

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq/L

Q = quantidade de amostra (L).

Durante o período de análise das amostras, participou-se do Programa Nacional de Intercomparação-PNI coordenado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), estando os resultados obtidos para uma amostra de água contendo ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e U natural, dentro dos intervalos de confiabilidade previstos. Estes resultados podem ser observados no Apêndice B.

6.3.2. Determinação de ^{222}Rn por cintilação líquida

A determinação das concentrações de ^{222}Rn nas amostras de água de abastecimento público foi realizada pelo método de detectores líquidos de cintilação⁽¹³⁾. Estas análises foram realizadas no Departamento de Aplicações de Técnicas Nucleares do IPEN.

O método que utiliza detectores líquidos de cintilação baseia-se na dissolução ou dispersão homogênea da amostra, cuja concentração de radônio e descendentes se deseja determinar, em uma solução cintiladora constituída por um ou mais solutos fluorescentes dissolvidos em um solvente orgânico, de modo que as partículas da amostra fiquem completamente imersas no meio detector. A energia da radiação ionizante é cedida às moléculas de soluto e de solvente, provocando a ionização e a excitação de seus átomos que emitem fótons. Esses fótons são acelerados e multiplicados progressivamente em um tubo fotomultiplicador, produzindo um pulso no sistema eletrônico de registro associado a um espectrômetro de cintilação líquida.

A técnica de cintilação líquida apresenta as vantagens da simplicidade do preparo das amostras e a ausência dos problemas de auto-absorção para emissores beta de baixa energia (porque praticamente se obtém uma geometria 4π). O método possui alta eficiência de detecção de partículas alfa e beta, pois a transferência linear de energia no material cintilador é elevada. Essas qualidades fazem da cintilação líquida um método muito atrativo para a contagem de ^{222}Rn e seus filhos, uma vez que as radiações alfa e beta predominam no decaimento radioativo do radônio. Além disso, o fato de o radônio ser o gás nobre de maior massa atômica, faz com que este elemento apresente uma alta solubilidade nos hidrocarbonetos aromáticos comumente empregados como solventes nas soluções cintiladoras, facilitando a sua detecção por este método.

Para a determinação da concentração de ^{222}Rn dissolvido nas águas de abastecimento, no local de amostragem coletou-se, em duplicata, com o auxílio de um micropipetador calibrado, 10 mL da amostra de água que foram adicionados lentamente a 10 mL da solução cintiladora Instagel XF, contidos em um frasco de vidro com baixo teor de potássio, apropriado para cintilação líquida. No momento da coleta, foram anotados a data e o horário, tendo sido medidos o pH e a temperatura da amostra de água. Após a agitação, obteve-se uma amostra homogênea e os frascos de cintilação foram mantidos à baixa temperatura, em uma caixa térmica, durante o período de transporte do local de amostragem até o IPEN. No IPEN, os frascos de cintilação foram levados ao sistema de contagem, um espectrômetro de cintilação líquida modelo TRI-CARB TR-1600 (Packard Instrument Co.), no qual foi determinado finalmente o espectro energético do ^{222}Rn . Durante as medidas das amostras, foi utilizado um padrão de referência de ^{226}Ra com atividade de 7,91 Bq e um branco preparado com 10 mL de água destilada dissolvidos em 10 mL da solução cintiladora Instagel XF. O limite inferior de detecção deste método para a determinação de ^{222}Rn é aproximadamente 0,19 Bq/L.

6.3.3. Determinação de cátions e ânions específicos nas amostras de água de abastecimento por espectrofotometria de absorção atômica, fotometria de chama e cromatografia líquida

A determinação das concentrações dos seguintes cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe_{total} , Cr_{total} e dos ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} nas amostras de água de abastecimento público coletadas pela SABESP, foram realizadas no Laboratório de Hidrogeoquímica II, do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas - CEPAS, localizado no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Estes íons foram estudados com a finalidade de se encontrar uma possível correlação entre as concentrações dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn e a composição química da água.

Os ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} foram analisados pelo método de cromatografia líquida no cromatógrafo de íons DIONEX 2010i, equipado com um sistema supressor, um detector condutométrico e um registrador gráfico. A cromatografia de íons baseia-se no princípio de troca-iônica utilizando-se uma coluna separadora, um sistema supressor químico e uma célula de condutividade. Para a determinação de ânions, utiliza-se frequentemente, um trocador aniônico de base forte de baixa capacidade na coluna separadora e um trocador catiônico do tipo forte de alta capacidade na forma H^+ no sistema supressor (denominado coluna supressora). O eluente, neste caso, é uma solução alcalina de carbonato/bicarbonato de sódio. Os ânions separados são detectados na forma de seus ácidos fortes, em um meio de baixa condutividade. Esta metodologia é muito indicada para a determinação de íons ao nível de traços ($\mu\text{g/mL}$) em amostras ambientais em soluções aquosas. O limite inferior de detecção deste método depende do elemento a ser determinado e da matriz. No entanto, a maioria dos limites inferiores de detecção são da ordem de $0,05 \mu\text{g/mL}$ a $0,5 \mu\text{g/mL}$ ⁽¹¹⁸⁾.

A determinação dos cátions Na^+ e K^+ nas amostras de água foram realizadas pelo processo de fotometria de chama, em um fotômetro modelo B262 da Micronal. A fotometria de chama é uma técnica simples e rápida, geralmente utilizada na determinação dos elementos sódio, lítio e potássio. Esta técnica se baseia na excitação dos átomos neutros desses metais em uma chama obtida pelo uso de ar comprimido e gás natural ou

manufaturado. Os átomos que são ativados voltam ao seu estado fundamental com a emissão de um fóton de radiação, que pode ser identificado e medido com um fotômetro de chama apropriado. Nesta medida, geralmente se utilizam filtros de interferência ao invés de um monocromador, pois as linhas emitidas são facilmente separadas. Para a determinação de Na^+ e K^+ , as amostras devem estar em solução aquosa. O limite inferior de detecção deste método encontra-se por volta de $0,1 \mu\text{g/mL}$ ⁽¹¹⁸⁾.

A determinação dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe_{total} , Cr_{total} nas amostras de água de abastecimento foi realizada pelo método de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), utilizando-se o espectrofotômetro marca CG, modelo AA7000 BCe. A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados, no estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver as radiações com comprimentos de onda iguais aos que ela emite quando excitada aos níveis energéticos mais altos. Neste método, o elemento a ser determinado é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa, através da qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido. A lâmpada de cátodo ôco é a fonte de radiação mais empregada. Esta técnica é muito sensível e permite a determinação de microquantidades de um elemento metálico a nível de traços (mg/L) em soluções aquosas. O limite inferior de detecção do método geralmente se encontra na faixa de 0,1 a 0,5 mg/L ⁽¹¹⁸⁾.

6.3.4. Determinação do pH, da temperatura, da condutividade elétrica e do teor de sólidos totais dissolvidos

As medidas de pH das amostras de água foram realizadas no instante da coleta com o auxílio de um medidor de pH portátil marca QUIMIS modelo Q.400B, previamente calibrado com duas soluções tampão de referência, o primeiro de $\text{pH } 7,00 \pm 0,02$ e o segundo de $\text{pH } 4,00 \pm 0,02$ à temperatura de 25°C .

As medidas da temperatura das águas estudadas foram feitas no local de amostragem, utilizando-se um termômetro comum de coluna de mercúrio com escala

variando de -10 a 110°C . As medidas da temperatura do ar foram efetuadas com um termômetro comum com coluna de álcool.

A condutividade elétrica das amostras de água de abastecimento foi determinada nos locais de amostragem com o auxílio de um condutivímetro portátil marca HANNA Instruments, modelo Dist 3, que opera no intervalo de 10 a $1.990\ \mu\text{S}/\text{cm}$, com compensação automática de temperatura. O condutivímetro foi calibrado antes de qualquer leitura com uma solução de referência de condutividade $1.430\ \mu\text{S}/\text{cm}$.

A partir dos dados de condutividade elétrica das amostras de água, calculou-se o teor de sólidos totais dissolvidos utilizando-se a seguinte equação⁽¹¹⁹⁾:

$$\text{STD} = 0,65 \times \text{CE} \quad (22)$$

onde:

STD = teor de sólidos totais dissolvidos, em mg/L .

CE = condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

CAPÍTULO 7:

7. Resultados e discussões

7.1. Concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas águas de abastecimento público do Estado de São Paulo

O presente trabalho tem como um de seus objetivos principais estabelecer um banco de dados relativo às concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn presentes nas fontes de água potável utilizadas para abastecimento público no Estado de São Paulo. Como já foi mencionado anteriormente, o estudo da incorporação destes radionuclídeos naturais pela população devido à ingestão de água de abastecimento público é inédito no Brasil, além de ser de grande importância para os órgãos públicos que estabelecem e controlam os níveis de radioatividade nas águas destinadas ao consumo humano no país, como prevê a Portaria nº36/GM. Esta portaria que define os padrões de potabilidade para as águas destinadas ao consumo humano em todo o território nacional, limita os níveis máximos permissíveis para poluentes convencionais e/ou radioativos, levando-se em conta os possíveis efeitos adversos na saúde que podem ser esperados após uma exposição prolongada dos seres humanos aos mesmos. Desse modo, os resultados que são apresentados a seguir, serão utilizados mais adiante na avaliação do risco associado ao consumo das mesmas pela população do Estado de São Paulo.

A Tabela 1-C, no Apêndice C, Volume II, apresenta os resultados das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn obtidos em 452 amostras de água destinada ao abastecimento público, estudadas no período de Setembro/94 a Agosto/96 no Estado de São Paulo. Na mesma tabela, também podem ser observados os resultados da razão entre as concentrações de atividade de ^{228}Ra e ^{226}Ra . Estes dados serão úteis para se avaliar a distribuição dos dois isótopos de rádio nas águas continentais do Brasil.

No Apêndice D, do Volume II do presente trabalho, podem ser observadas as respectivas localizações dos pontos amostrados nas 8 Unidades Regionais de Negócio do litoral e do interior da SABESP.

7.2. Resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos e da composição química das águas de abastecimento público estudadas

Os resultados relativos às medidas dos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, condutividade elétrica, teor de sólidos totais dissolvidos, temperatura da água e temperatura do ar, das 452 amostras de água de abastecimento estudadas neste trabalho são apresentados na Tabela 1-E, no Apêndice E do Volume II.

A composição química das águas analisadas, mais especificamente, as concentrações dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe total, Cr total e dos ânions F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , podem ser observadas na Tabela 1-F, no Apêndice F do Volume II, subdividida nas partes 1 e 2, respectivamente.

7.3. Compilação dos valores médios, mínimos e máximos dos níveis de radioatividade natural e dos parâmetros físico-químicos observados nas amostras de água de abastecimento da SABESP, por Unidade Regional de Negócio

As Tabelas 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 e 22 apresentam resumidamente, os valores das médias aritméticas, das médias geométricas e das concentrações de atividade mínimas e máximas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , observadas nas águas de abastecimento público coletadas em cada uma das 8 Unidades Regionais de Negócio da SABESP. Com a finalidade de comparar os resultados obtidos, também são apresentadas nas mesmas tabelas, os valores das medidas das atividades alfa e beta total realizadas nas mesmas amostras de água pelo Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN⁽¹²⁰⁻¹²²⁾. Além disso, podem ser observados nas Tabelas 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21 e 23 os valores das médias aritméticas e os respectivos valores mínimos e máximos das medidas dos parâmetros físico-químicos determinados nas mesmas amostras de água.

As Figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam graficamente, as frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas águas de abastecimento das 8 Unidades Regionais de Negócio da SABESP.

TABELA 8. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Paraíba – IV.

Nº de pontos amostrados: 56

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²²²Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,003	< 0,002	< 2,2	13	0,96
Valor Máximo	0,156	0,614	213	78	274
Média Aritmética	0,024	0,126	14	30	16
Desvio Padrão	0,030	0,128	32	12	41
Média Geométrica	0,014	0,071	4,6	28	6,3

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: 2

Casos beta total > 1 Bq/L: nenhum

TABELA 9. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Paraíba – IV.

Período de coleta das amostras: Setembro 1994, Outubro 1994 e Agosto 1995

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		À 25°C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	4,5	0,5	0,3	12,6
Valor Máximo	8,5	409	266	27,1
Valor Médio	7,0	84	55	21,3
Desvio Padrão	0,7	90	58	2,6

TABELA 10. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Tietê/Grande - IT.

Nº de pontos amostrados: 158

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²²²Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,002	< 0,002	< 2,2	9,1	0,87
Valor Máximo	0,258	0,736	42	92	23
Média Aritmética	0,020	0,096	3,2	24	5,6
Desvio Padrão	0,023	0,086	4,8	7,1	3,2
Média Geométrica	0,014	0,062	2,0	24	4,8

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: 1

Casos beta total > 1 Bq/L: nenhum

TABELA 11. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Tietê/Grande – IT.

Período de coleta das amostras: Dezembro 1994, Janeiro 1995, Setembro 1995, Outubro 1995, Dezembro 1995

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		à 25°C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	4,5	0,2	0,1	21,6
Valor Máximo	10,4	931	605	53,0
Valor Médio	7,6	164	107	26,9
Desvio Padrão	1,4	137	89	4,2

TABELA 12. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixada Santista - LB.

Nº de pontos amostrados: 13

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²²²Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,003	< 0,009	< 2,2	22	2,3
Valor Máximo	0,049	0,136	3,9	38	5,0
Média Aritmética	0,022	0,060	1,9	25	3,1
Desvio Padrão	0,016	0,038	0,9	4,1	0,6
Média Geométrica	0,016	0,048	1,7	25	3,0

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: nenhum

Casos beta total > 1 Bq/L: nenhum

TABELA 13. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixada Santista - LB.

Período de coleta das amostras: Junho 1995

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		à 25° C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	6,6	19	12	17,1
Valor Máximo	7,7	170	111	20,5
Valor Médio	7,1	48	31	18,8
Desvio Padrão	0,3	38	25	1,0

TABELA 14. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Ribeira – LR.

Nº de pontos amostrados: 39

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²²²Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,003	< 0,003	< 2,2	< 3,7	0,40
Valor Máximo	0,205	0,527	235	131	315
Média Aritmética	0,043	0,143	27	34	43
Desvio Padrão	0,048	0,116	53	23	79
Média Geométrica	0,028	0,103	5,7	30	7,0

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: 3

Casos beta total > 1 Bq/L: nenhum

TABELA 15. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Vale do Ribeira – LR.

Período de coleta das amostras: Julho 1995, Janeiro 1996

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		à 25°C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	6,4	23	15	16,7
Valor Máximo	8,4	330	215	24,7
Valor Médio	7,3	117	76	20,9
Desvio Padrão	0,5	84	54	1,8

TABELA 16. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Litoral Norte – LN.

Nº de pontos amostrados: 20

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²²²Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,003	< 0,002	< 2,2	21	1,2
Valor Máximo	0,036	0,078	4,8	27	3,5
Média Aritmética	0,014	0,038	1,2	24	2,1
Desvio Padrão	0,011	0,025	1,0	1,9	0,5
Média Geométrica	0,010	0,026	0,9	24	2,0

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: nenhum

Casos beta total > 1 Bq/L: nenhum

TABELA 17. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Litoral Norte – LN.

Período de coleta das amostras: Junho 1995

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		à 25°C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	6,7	21	14	17,2
Valor Máximo	7,9	103	67	22,3
Valor Médio	7,2	42	27	18,9
Desvio Padrão	0,3	17	11	1,2

TABELA 18. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Médio Tietê - IM.

Nº de pontos amostrados: 28

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²²²Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,003	< 0,002	< 2,2	17	2,6
Valor Máximo	0,087	0,196	66	64	24
Média Aritmética	0,022	0,089	11	30	8,8
Desvio Padrão	0,023	0,057	18	14	5,7
Média Geométrica	0,013	0,062	3,9	28	7,3

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: nenhum

Casos beta total > 1 Bq/L: nenhum

TABELA 19. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Médio Tietê - IM.

Período de coleta das amostras: Setembro 1995, Junho 1996

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		à 25°C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	5,3	60	39	18,0
Valor Máximo	9,7	794	516	27,6
Valor Médio	7,6	231	150	24,4
Desvio Padrão	1,0	141	91	2,2

TABELA 20. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Paranapanema – IB.

Nº de pontos amostrados: 107

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²² Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,003	< 0,002	< 2,2	18	1,3
Valor Máximo	0,063	1,8	30	73	19
Média Aritmética	0,018	0,106	2,9	26	5,3
Desvio Padrão	0,013	0,179	4,3	7,4	2,7
Média Geométrica	0,013	0,061	1,9	25	4,8

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: nenhum

Casos beta total > 1 Bq/L: 1

TABELA 21. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Baixo Paranapanema – IB.

Período de coleta das amostras: Março 1996, Maio 1996, Junho 1996

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		à 25°C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	5,4	20	13	18,0
Valor Máximo	11,0	640	416	55,0
Valor Médio	7,9	220	143	24,9
Desvio Padrão	1,4	117	76	4,7

TABELA 22. Determinação dos níveis de radioatividade natural em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Alto Paranapanema – IA.

Nº de pontos amostrados: 31

	Alfa Total	Beta Total	²²⁶Ra	²²⁸Ra	²²²Rn
	(Bq/L)	(Bq/L)	(mBq/L)	(mBq/L)	(Bq/L)
Valor Mínimo	< 0,003	< 0,002	< 2,2	20	1,8
Valor Máximo	0,074	0,223	74	61	135
Média Aritmética	0,022	0,090	12	28	16
Desvio Padrão	0,018	0,058	18	9,4	27
Média Geométrica	0,016	0,064	4,3	27	6,4

Casos alfa total > 0,1 Bq/L: nenhum

Casos beta total > 1 Bq/L: nenhum

TABELA 23. Determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água de abastecimento da Unidade de Negócio Alto Paranapanema - IA.

Período de coleta das amostras: Agosto 1996

	pH	Condutividade	Sólidos Totais	Temperatura
		à 25°C	Dissolvidos	da Água
		(µS/cm)	(mg/L)	(°C)
Valor Mínimo	6,2	30	20	14,0
Valor Máximo	8,2	330	215	24,0
Valor Médio	7,4	119	78	19,1
Desvio Padrão	0,5	76	50	2,4

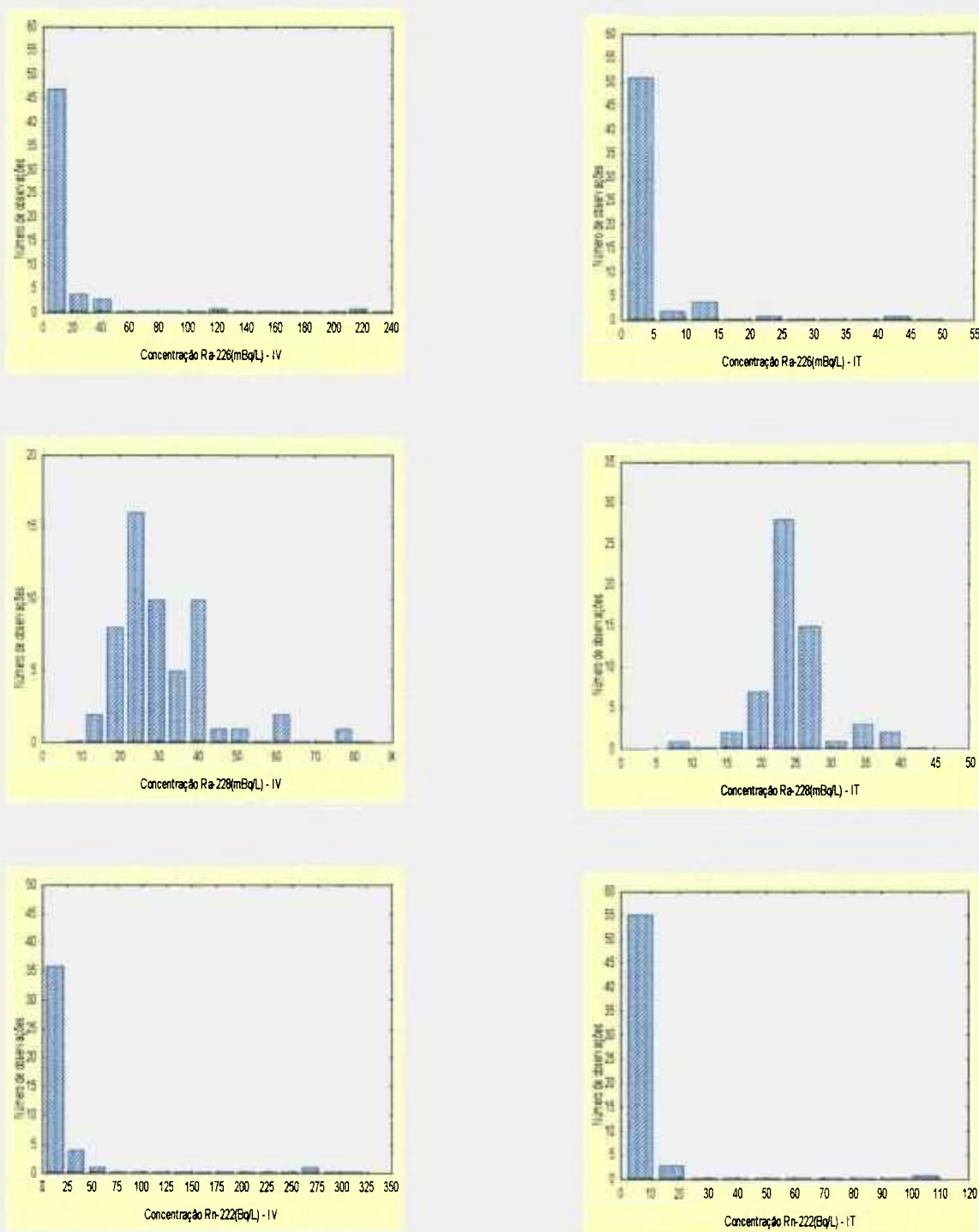


Figura 9. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Vale do Paraíba(IV) e Baixo Tietê/Grande(IT).

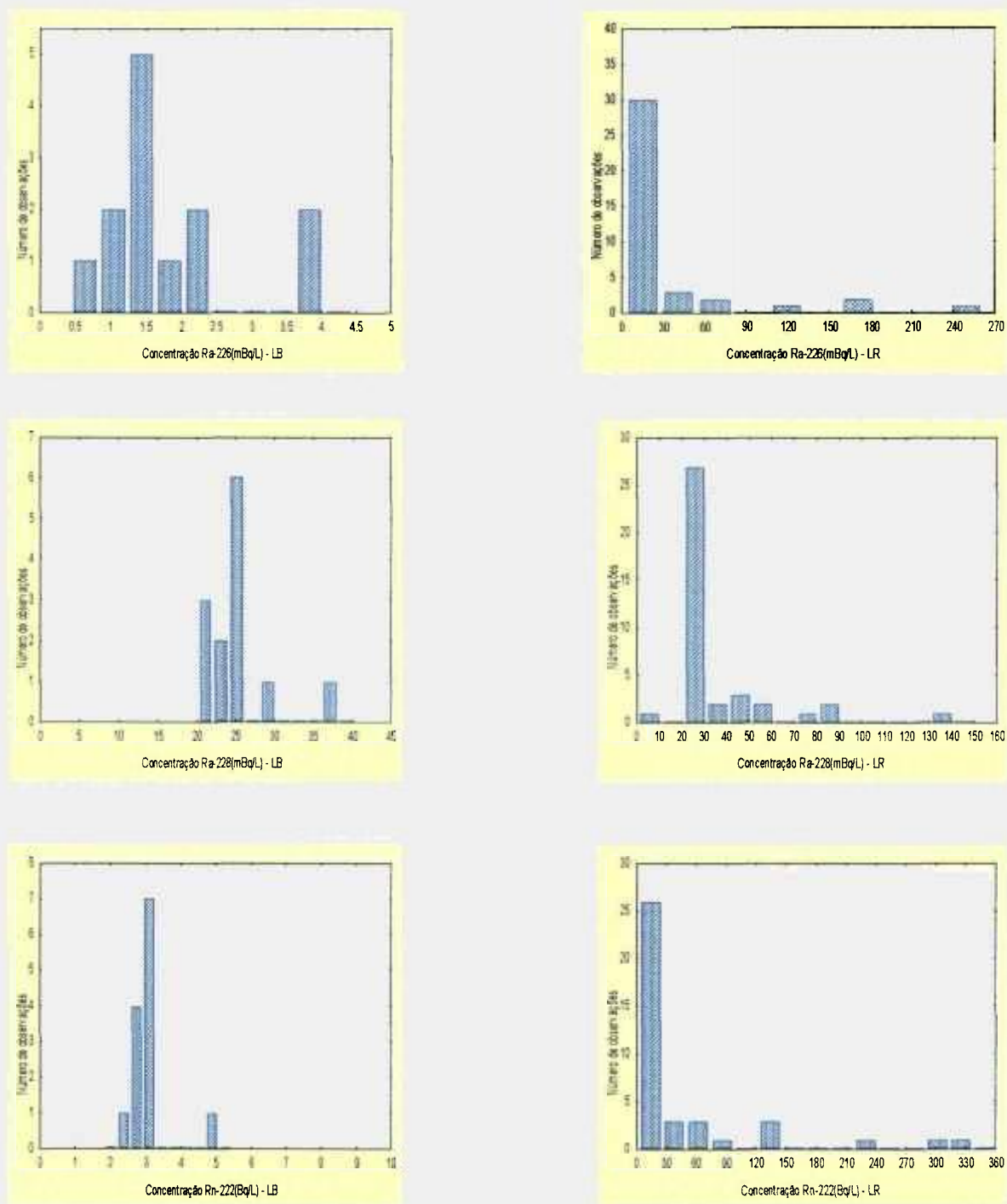


Figura 10. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Baixada Santista(LB) e Vale do Ribeira(LR).

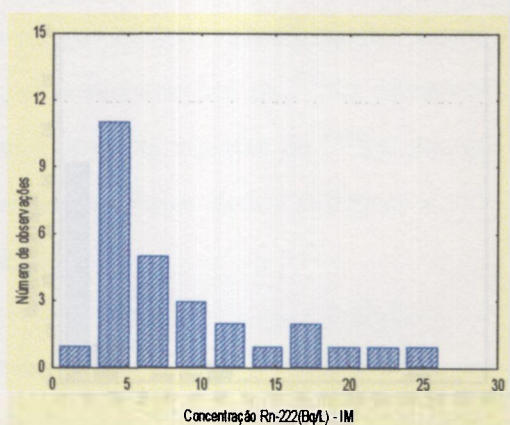
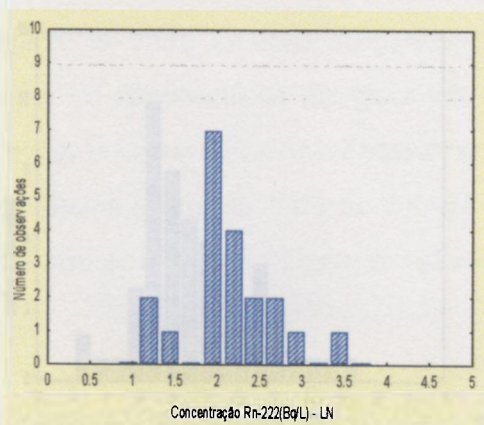
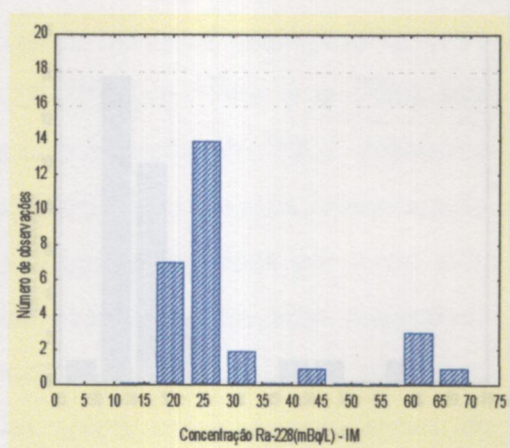
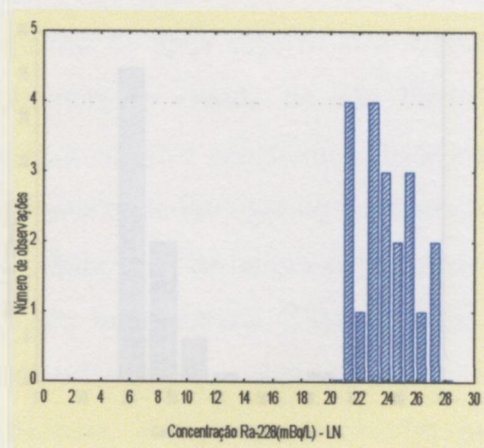
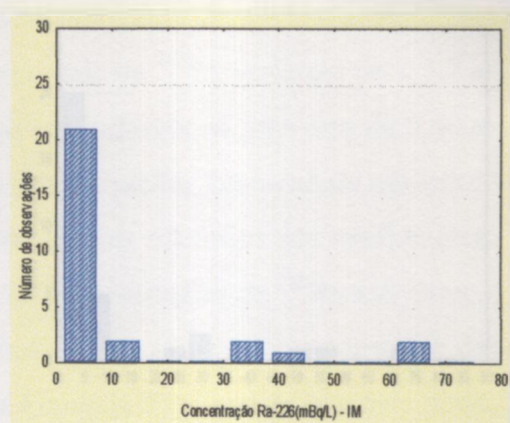
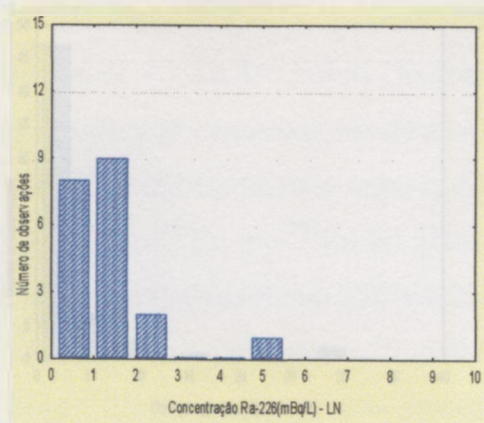


Figura 11. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Litoral Norte(LN) e Médio Tietê(IM).

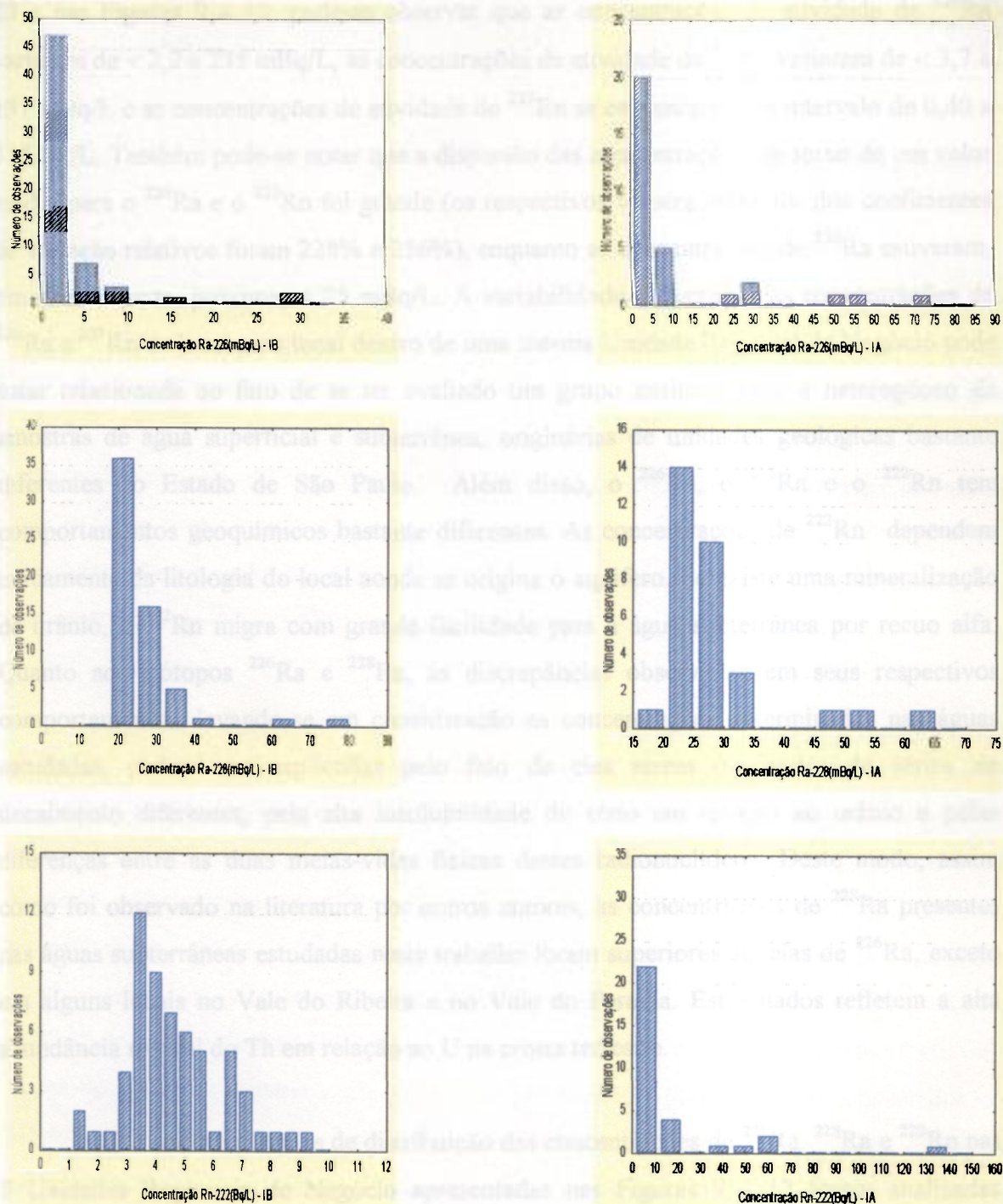


Figura 12. Frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas Unidades de Negócio Baixo Paranapanema(IB) e Alto Paranapanema(IA).

Considerando-se os resultados apresentados anteriormente nas Tabelas 8 a 23 e nas Figuras 9 a 12, pode-se observar que as concentrações de atividade de ^{226}Ra variaram de < 2,2 a 235 mBq/L, as concentrações de atividade de ^{228}Ra variaram de < 3,7 a 131 mBq/L e as concentrações de atividade de ^{222}Rn se encontraram no intervalo de 0,40 a 315 Bq/L. Também pode-se notar que a dispersão das concentrações em torno de um valor médio para o ^{226}Ra e o ^{222}Rn foi grande (os respectivos valores máximos dos coeficientes de variação relativos foram 228% e 256%), enquanto as concentrações de ^{228}Ra estiveram, em grande parte, próximas a 25 mBq/L. A variabilidade observada nas concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn de local para local dentro de uma mesma Unidade Regional de Negócio pode estar relacionada ao fato de se ter avaliado um grupo muito grande e heterogêneo de amostras de água superficial e subterrânea, originárias de unidades geológicas bastante diferentes no Estado de São Paulo. Além disso, o ^{226}Ra , o ^{228}Ra e o ^{222}Rn tem comportamentos geoquímicos bastante diferentes. As concentrações de ^{222}Rn dependem unicamente da litologia do local aonde se origina o aquífero. Se existe uma mineralização de urânio, o ^{222}Rn migra com grande facilidade para a água subterrânea por recuo alfa. Quanto aos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , as discrepâncias observadas em seus respectivos comportamentos, levando-se em consideração as concentrações determinadas nas águas estudadas, podem ser explicadas pelo fato de eles serem originados de séries de decaimento diferentes, pela alta insolubilidade do tório em relação ao urânio e pelas diferenças entre as duas meias-vidas físicas destes radionuclídeos. Deste modo, assim como foi observado na literatura por outros autores, as concentrações de ^{228}Ra presentes nas águas subterrâneas estudadas neste trabalho foram superiores àsquelas de ^{226}Ra , exceto em alguns locais no Vale do Ribeira e no Vale do Paraíba. Estes dados refletem a alta abundância natural do Th em relação ao U na crosta terrestre.

As frequências de distribuição das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas 8 Unidades Regionais de Negócio apresentadas nas Figuras 9 a 12 foram analisadas utilizando-se o programa Statistica for Windows 4.0 quanto às seguintes distribuições não-paramétricas: normal, exponencial, chi-quadrado e log-normal. Infelizmente, nenhuma destas tendências foi evidenciada após a análise dos dados apresentados na Tabela 1-C.

A análise dos resultados da razão isotópica $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ apresentados anteriormente na Tabela 1-C, mostram que na maior parte das águas de abastecimento

estudadas, o isótopo ^{228}Ra predomina na água subterrânea em relação ao ^{226}Ra . De acordo com a literatura, as concentrações de ^{226}Ra só são predominantes na água subterrânea em relação ao ^{228}Ra quando nas proximidades do ponto de amostragem existe uma mineralização de urânio. Deste modo, todas as águas amostradas para as quais os valores da razão $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ foi menor que 1, indicam a proximidade de minerais enriquecidos em U.

Quanto à relação observada entre as concentrações de atividade $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$, pode-se dizer que as concentrações de ^{222}Rn , na maior parte das vezes, foram cerca de 3 ordens de grandeza superiores às de ^{226}Ra , mesmo em alguns casos nos quais as atividades de ^{226}Ra ultrapassaram a concentração limitante de 0,1 Bq/L para radioatividade alfa total. Isto evidencia uma maior solubilidade do Rn em relação ao Ra, além de mostrar que o ^{222}Rn pode migrar com maior facilidade que o ^{226}Ra para a água subterrânea. Também foi observado que a razão $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ diminui com o aumento concomitante das concentrações de ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas estudadas.

De acordo com a literatura, as concentrações médias de ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes na água potável consumida pela população nos Estados Unidos são 3,3 mBq/L e 5,2 mBq/L, respectivamente⁽⁵⁾. Considerando-se os resultados apresentados nas Figuras 9, 10, 11 e 12, pode-se verificar que nas águas estudadas no Estado de São Paulo, a maior parte das concentrações de ^{226}Ra medidas estiveram próximas do valor dos EUA, mas as concentrações médias de ^{228}Ra são cerca de 4 vezes maiores do que aquele mencionado anteriormente. As concentrações de ^{226}Ra determinadas nas águas de abastecimento público do Estado de São Paulo são da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas em águas de poços da Áustria e da Índia, mas são menores que os valores observados em Helsinki, na Carolina do Sul(EUA) e em Illinois(EUA) ^(45, 51-54). Além disso, as concentrações de atividade de ^{226}Ra obtidos no presente trabalho na região sudeste do Brasil são bem menores que os valores determinados em águas de poços na região uranofosfática situada no nordeste do país por outros autores⁽¹²⁶⁾.

O intervalo das concentrações de ^{222}Rn obtido em águas de abastecimento público do Estado de São Paulo no presente trabalho é da mesma ordem de grandeza daquele determinado em águas minerais radioativas provenientes do município de Águas

da Prata, o qual se localiza numa região de radioatividade natural elevada do Brasil⁽⁶⁷⁾. Estes valores, entretanto, são menores que aqueles observados em amostras de água de torneira e de água potável em Hong Kong ⁽⁶⁶⁾. As concentrações de ²²²Rn obtidas em amostras de água de superfície do Estado de São Paulo são da mesma ordem de grandeza daquelas reportadas por outros autores na água de superfície da Espanha, porém são menores que aquelas observadas em águas de abastecimento provenientes de poços profundos da região de Salamanca, perfurados em aquíferos constituídos por granitos e argilas⁽⁶⁵⁾. Além disso, as concentrações de ²²²Rn detectadas nas águas de superfície, nas águas subterrâneas e nas águas provenientes de poços profundos do Estado de São Paulo estão de acordo com os valores de referência de 1 Bq/L, 10 Bq/L e 100 Bq/L respectivamente, sugeridos pela UNSCEAR⁽⁴²⁾.

As Figuras 13 e 14, apresentadas a seguir, mostram os níveis de radioatividade alfa total e beta total determinados em amostras de água de abastecimento coletadas pela SABESP no Estado de São Paulo e medidos pelo Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN⁽¹²⁰⁻¹²²⁾.

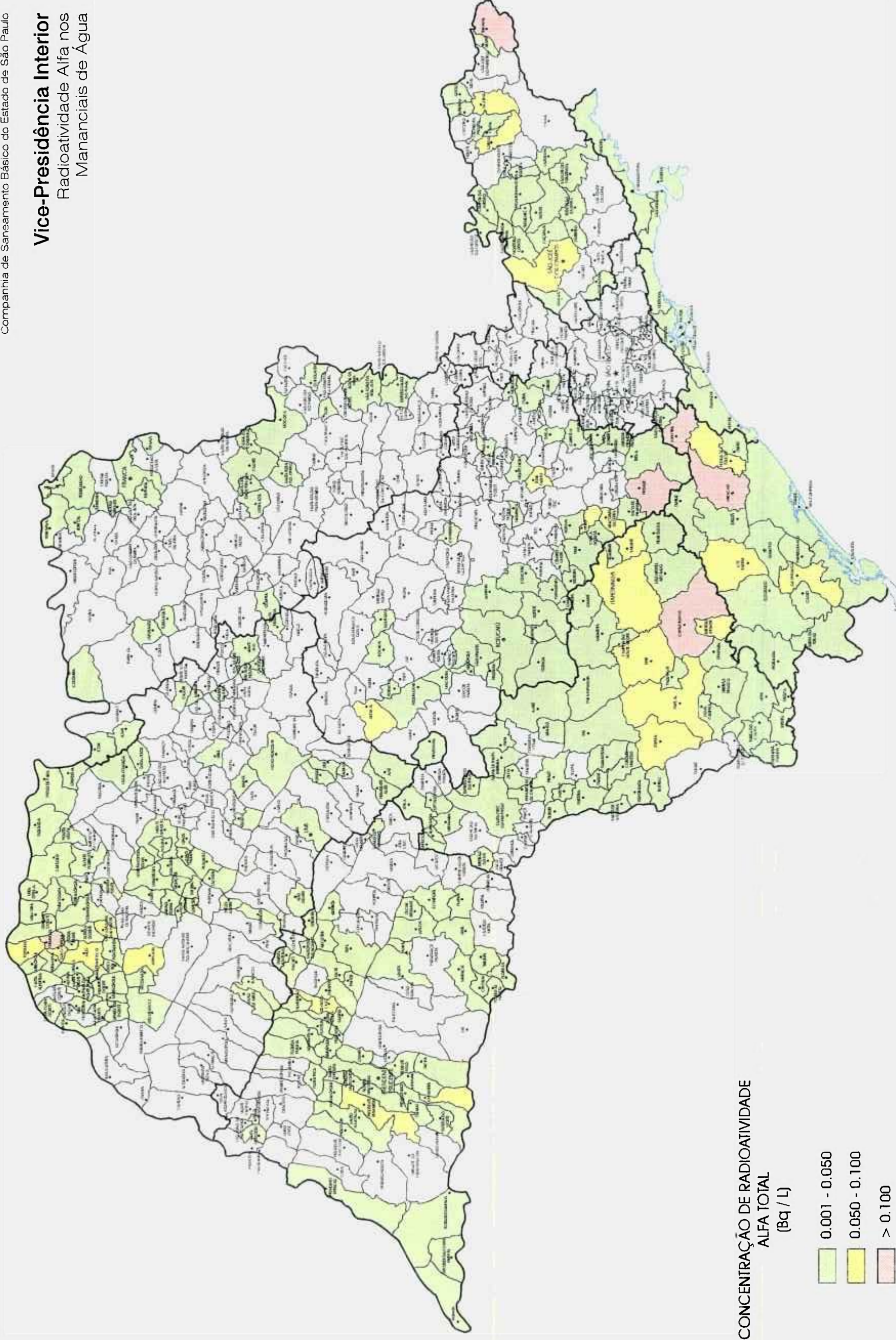
O valor de referência para radioatividade alfa total de 0,1 Bq/L foi excedido apenas em 4 locais, cujos códigos de amostragem e respectivas localizações foram:

- IV-11 e IV-90 Poço Rancho Grande/Bananal (102 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Paraíba (2 coletas);
- IT-23 Poço nº2/Turmalina (165 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Baixo Tietê/Grande;
- LR-52 e LR-214 Poço profundo/Barra do Engano (130 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira (2 coletas);
- LR-218 Poço nº1/Bairro das Palmeiras (157 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira.

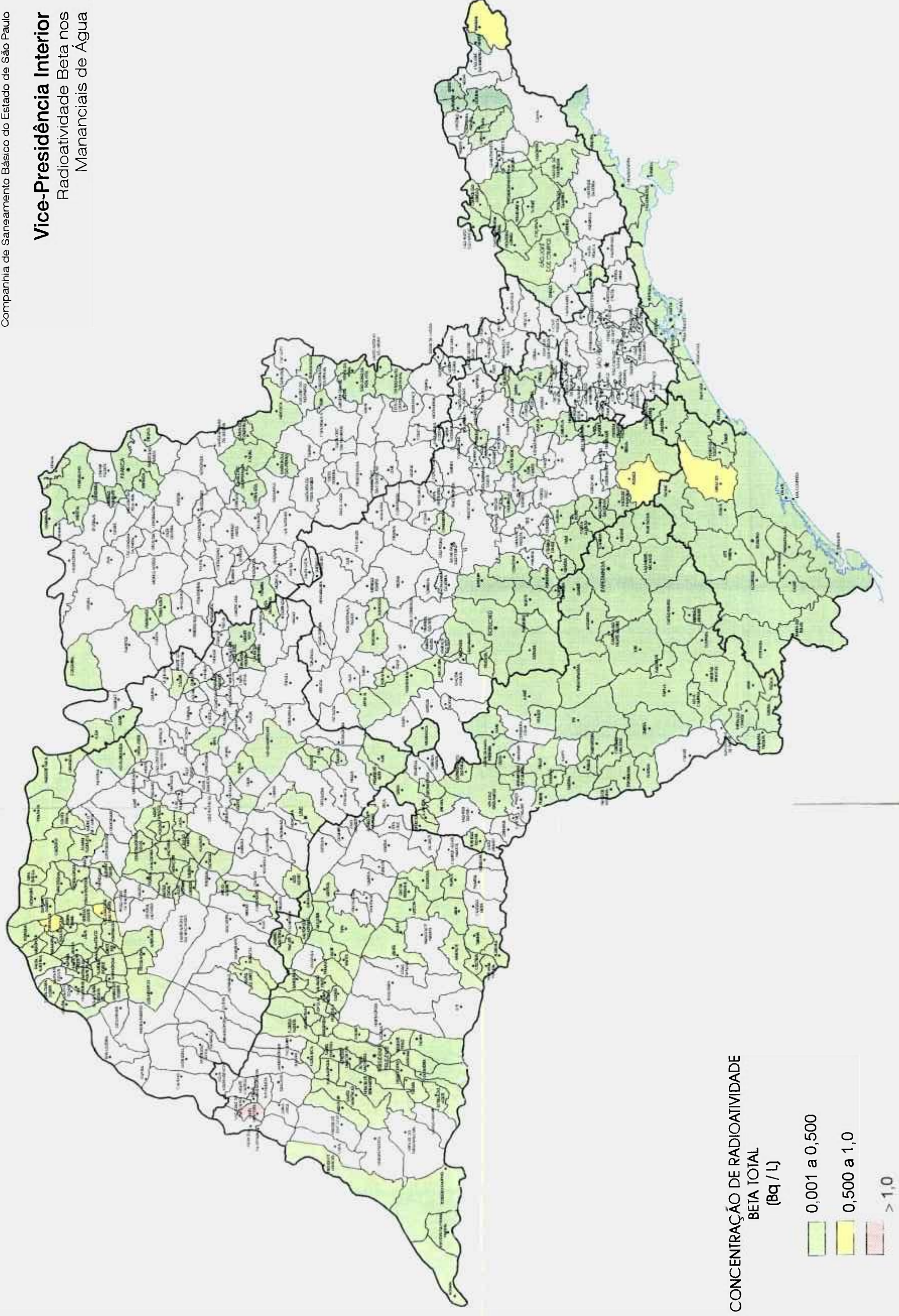
O valor de referência para radioatividade beta total de 1 Bq/L foi excedido em apenas um local:

- IB-240 Poço nº1/Santa Mercedes (160 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Baixo Paranapanema.

Vice-Presidência Interior
Radioatividade Alfa nos
Mananciais de Água



Vice-Presidência Interior
Radioatividade Beta nos
Mananciais de Água



É importante ressaltar que das 452 amostras de água de abastecimento estudadas, 328 amostras (72,6%) são provenientes de poços tubulares profundos e 124 amostras (27,4%) de reservatórios superficiais, rios e ETAs. A maior parte dos poços tubulares profundos estudados no presente trabalho, possuem profundidades próximas de 200 m, excetuando-se os pontos IT-35 (1.322 m), IT-37 (1.205 m), IB-254 (1.795 m), IB-255 (1.800 m) e IB-314 (1.479 m). É interessante salientar que, nenhum dos poços com profundidades acima dos 1.000 m apresentou concentrações de radioatividade natural anômala.

As concentrações de atividade de ^{226}Ra foram excedidas quanto ao limite de radioatividade alfa total de 0,1 Bq/L nos seguintes locais:

- IV-11 e IV-90 Poço Rancho Grande/Bananal (102 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Paraíba (2 coletas);
- LR-62 Captação Colonização, da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira;
- LR-218 Poço nº1/Bairro das Palmeiras (157 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira.

Dentre as 452 amostras de água de abastecimento público analisadas, em nenhum caso foi observada uma concentração de ^{228}Ra acima do limite para radioatividade beta total de 1 Bq/L.

Concentrações de atividade de ^{222}Rn consideravelmente altas foram observadas nos seguintes locais:

- IV-90 Poço Rancho Grande/Bananal (102 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Paraíba;
- LR-54 Poço profundo São Lourenço da Serra, da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira;
- LR-65 Poço profundo Arapongal (162 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira;
- LR-214 Poço nº1/Barra do Engano (130 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira;
- LR-216 Poço nº2/Bairro Barnabés (150 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira;

- LR-218 Poço nº1/Bairro das Palmeiras (157 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Vale do Ribeira;
- IA-363 Poço nº1/Distrito Monjolado (108 m de profundidade), da Unidade Regional de Negócio Alto Paranapanema.

As concentrações elevadas de ^{222}Rn obtidas nestes pontos de amostragem, 274 Bq/L(IV-90), 124 Bq/L(LR-54), 82 Bq/L(LR-65), 122 Bq/L(LR-214), 140 Bq/L(LR-216), 230 Bq/L(LR-218) e 135 Bq/L(IA-363), permitem classificar estas águas como radioativas na fonte quanto ao teor de ^{222}Rn originalmente dissolvido. Segundo o Código de Águas Minerais de 1945⁽¹²⁴⁾, ainda em vigor atualmente no Brasil, uma água pode ser classificada como radioativa na fonte, quando contiver radônio em dissolução obedecendo os seguintes limites:

- fracamente radioativas, as que apresentarem no mínimo, um teor de radônio compreendido entre 5 e 10 UM/L (67,5 e 135 Bq/L), a 20°C e 760 mmHg de pressão;
- radioativas, as que apresentarem um teor de radônio compreendido entre 10 e 50 UM/L (135 e 675 Bq/L), a 20°C e 760 mmHg de pressão;
- fortemente radioativas, as que possuírem um teor de radônio superior a 50 UM/L (675 Bq/L), a 20°C e 760 mmHg de pressão.

Sabendo-se que 1 UM/L (Unidade Mache por Litro) corresponde ao valor de 13,5 Bq/L, as águas de abastecimento mencionadas anteriormente podem ser classificadas quanto ao teor de ^{222}Rn dissolvido como:

- fracamente radioativas: LR-65, LR-214 e IA-363;
- radioativas: IV-90, LR-54, LR-216 e LR-218.

Estes resultados, relativamente altos de ^{222}Rn observados nas águas subterrâneas no Vale do Ribeira nos levam a recomendar uma campanha mais detalhada de amostragem neste local. Coincidentemente, como se pode observar, na mesma região os valores de radioatividade alfa total e das concentrações de ^{226}Ra se apresentaram em alguns casos, acima do limite de potabilidade de 0,1 Bq/L ou muito próximo dele, também tendo sido observado o valor mais alto de concentração de ^{228}Ra nas águas de abastecimento estudadas no Estado de São Paulo.

A região do Vale do Ribeira se localiza na unidade litoestratigráfica do Grupo São Roque. O Grupo São Roque representado nos mapas geológicos apresentados anteriormente, se distribui numa faixa de orientação aproximadamente leste-oeste até a região ao norte de São Paulo, onde sofre uma inflexão para nordeste (Figuras 6 e 7). Seus limites são dados ao norte pelas falhas de Itu e Jundiuvira, ao sul pela Falha de Taxaquara e a leste-nordeste pela cunha formada no encontro da Falha de Monteiro Lobato com a de Jundiuvira. Inclui desta maneira, a nordeste, sequências rochosas antigas, formadas por xistos, filitos, quartzitos e um substrato gnáissico-migmatítico⁽¹⁰⁸⁾. O grupo São Roque encontra-se em toda sua extensão cortado por rochas intrusivas graníticas que geralmente formam concentrações de rochas de fácies anfibolito em suas zonas periféricas. Ao mesmo tempo, associam-se ao conjunto destas rochas xistos a biotita e/ou muscovita, clorita xistos e quartzo xistos com intercalações de metassiltitos, filitos, metagrauvacas, calcários dolomíticos e rochas calco-silicatadas que se estendem da região próxima de Perus até a porção terminal do Grupo São Roque.

Os resultados das análises químicas das amostras de água subterrânea que apresentaram altas concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn na região do Vale do Ribeira são típicos de águas provenientes de rochas cristalinas⁽¹²⁵⁾: a maioria das águas tem pH menor ou ao redor de 7 e apresentam teores de sólidos totais dissolvidos menores que 300 mg/L. As mesmas amostras apresentaram quantidades razoáveis de Na^+ e K^+ , o sódio predominando em relação ao potássio em todos os casos. As concentrações de ferro são consideráveis nos pontos LR-214 e LR-218.

No Vale do Paraíba, em Bananal, no ponto de amostragem referente aos códigos IV-11 e IV-90, também foram observadas concentrações elevadas de radioatividade alfa total, ^{226}Ra e ^{222}Rn , que poderiam ser explicadas pelo fato de que a água subterrânea provém dos gnaisses do Grupo Paraíba⁽¹⁰⁸⁾. As análises da composição química destas águas também demonstraram propriedades que permitem classificá-las como provenientes de aquíferos formados por rochas cristalinas.

Dois poços situados na Bacia Sedimentar do Paraná, referentes aos pontos de amostragem IT-23 e IB-240, apresentaram concentrações de radioatividade alfa total e beta total, respectivamente, acima dos limites de potabilidade previstos na portaria

nº36/GM. O ponto IT-23, da Unidade de Negócio Baixo Tietê/Grande, situado no Planalto Centro-Ocidental do Estado de São Paulo é um poço com profundidade de 165m, que tem litologia predominante relacionada a arenitos, lentes de siltitos e argilitos. Embora a concentração de radioatividade alfa total tenha sido superior a 0,1 Bq/L, as concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn obtidas na mesma amostra foram muito baixas. Infelizmente, a água amostrada neste ponto não foi analisada quanto a sua composição química. O ponto IB-240, da Unidade de Negócio Baixo Paranapanema, situado na Depressão Paranapanema, é um poço com 160m de profundidade, cuja litologia predominante associada é composta de arenitos e arenitos eólicos ⁽¹⁰⁹⁾. Apesar da concentração de radioatividade beta total neste ponto ter se apresentado acima do limite estabelecido na portaria nº36/GM, as concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn observadas na mesma amostra de água foram muito baixas. Além disso, a análise da composição química desta amostra de água apresentou níveis muito baixos de todos os cátions e ânions estudados. Também o valor da alcalinidade total foi muito baixo. Deste modo, não se conseguiu correlacionar estas concentrações acima do limite com os parâmetros estudados no presente trabalho. No caso do ponto IB-240, como se provou que a radioatividade beta total da amostra não era proveniente do radionuclídeo natural ^{228}Ra , assumiu-se que poderia ser proveniente do radionuclídeo natural ^{40}K , pois como foi mencionado na literatura, em alguns casos especiais, não se deve assumir que o nível de referência beta total foi ultrapassado apenas pelo resultado da medida. Ele pode indicar a presença de ^{40}K , que ocorre em 0,01% do potássio existente na crosta terrestre e que contribui muito pouco para a dose no público decorrente da ingestão de água de abastecimento, pois apresenta um fator de conversão de dose muito pequeno ⁽²⁰⁾.

Com a finalidade de avaliar os comportamentos geoquímicos dos radionuclídeos estudados no presente trabalho, correlacionou-se as concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn com alguns parâmetros físico-químicos, com a composição química das águas e com as atividades alfa e beta total determinadas nas mesmas amostras. A análise estatística dos parâmetros demonstrou as seguintes boas correlações entre duas matrizes de dados:

- Concentração de ^{226}Ra e a atividade alfa total nas unidades IV($r=0,84$), LR($r=0,94$), IA($r=0,71$) e IM($r=0,66$);
- Concentração de ^{226}Ra e a concentração de ^{222}Rn nas unidades IV($r=0,69$) e LR($r=0,65$);

- Concentração de ^{226}Ra e a concentração de magnésio na água na unidade IV ($r=0,73$);
- Concentração de ^{226}Ra e a concentração de sulfato na água na unidade IV ($r=0,85$);
- Concentração de ^{228}Ra e a concentração de cálcio na água na unidade IV ($r=0,68$);
- Concentração de ^{228}Ra e a condutividade da água na unidade LR ($r=0,67$);
- Concentração de ^{228}Ra e a concentração de potássio na água na unidade LR ($r=0,80$);
- Concentração de ^{228}Ra e a concentração de fluoreto na água na unidade LR ($r=0,86$);
- Concentração de ^{228}Ra e a concentração de cloreto na água na unidade LR ($r=0,82$);
- Concentração de ^{226}Ra e a concentração de sódio na água na unidade IA ($r=0,74$);
- Concentração de ^{228}Ra e a concentração de sódio na água na unidade IA ($r=0,70$).

As correlações entre as concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , alguns dos parâmetros físico-químicos e a composição química das águas estudadas são apresentadas, graficamente, nas Figuras 15 a 29.

A correlação observada entre as concentrações de atividade do ^{226}Ra e do ^{222}Rn nas unidades IV e LR, indicam que com grande probabilidade nestes pontos de amostragem as concentrações de radônio na água são suportadas pelo seu precursor, o ^{226}Ra . É importante salientar que apenas em alguns poucos locais no Vale do Ribeira e no Vale do Paraíba se observou concentrações elevadas de radioatividade natural no Estado de São Paulo. Além disso, o ^{222}Rn não demonstrou nenhuma vez qualquer correlação com a composição química das águas estudadas. Isto pode ser explicado pelo fato da ausência de reatividade química típica do radônio e ainda confirma que as suas concentrações somente dependeram da litologia dos aquíferos estudados. Altos teores de ^{222}Rn foram observados associados a rochas cristalinas, entre elas granitos, principalmente.

Alguns autores observaram na literatura uma boa correlação entre a concentração de ^{226}Ra e a concentração de Ca^{2+} presentes na água ($r=0,82$)⁽³⁴⁾. Este comportamento também foi observado em relação às concentrações de ^{228}Ra na unidade IV ($r=0,68$). Além disso, nas águas de abastecimento da unidade IV também se observou uma boa correlação entre ^{226}Ra e Mg^{2+} ($r=0,73$). Isto pode ser explicado pelo fato de alguns cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos competirem e trocarem quimicamente com o Ra na superfície de contato rocha-água, aumentando a concentração do Ra na solução.

As águas analisadas na unidade LR apresentaram uma boa correlação entre a concentração de ^{228}Ra e a condutividade da água. Este fato também foi reportado na literatura por Chung e colaboradores⁽³⁷⁾. Isto ocorre porque com o aumento da força iônica da solução, aumenta a concentração de Ra na água subterrânea. Este comportamento é conhecido como efeito salino.

Alguns autores observaram que a extração de rádio da rocha para a água pode ser influenciada pela presença de alguns cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos em solução⁽³⁸⁾. Correlações muito boas entre o rádio e os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foram observadas no presente trabalho.

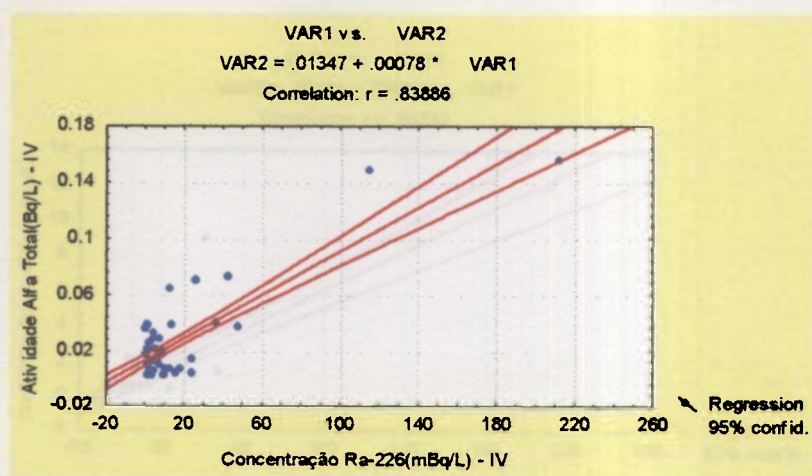


Figura 15. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).

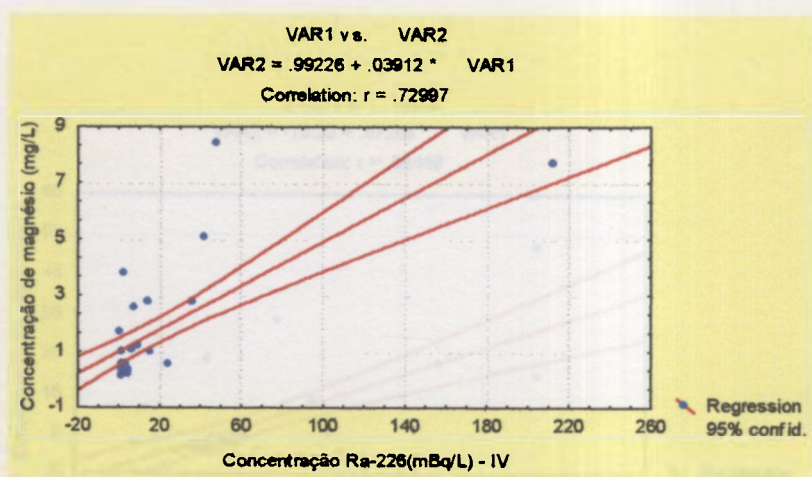


Figura 16. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de magnésio(mg/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).

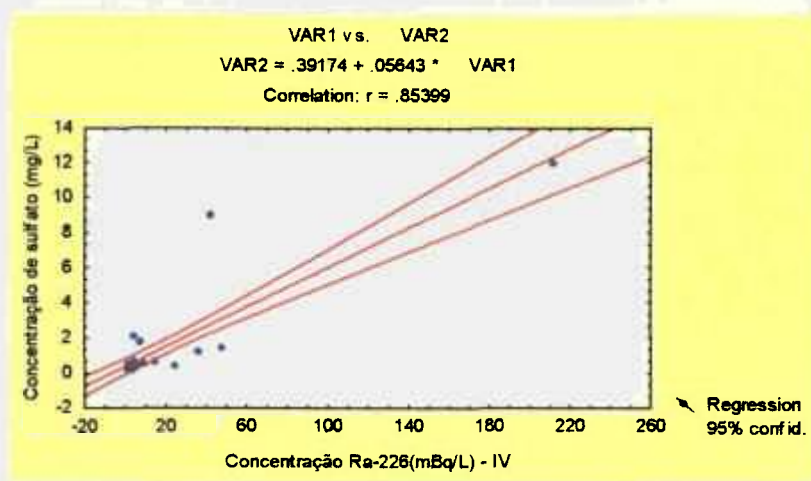


Figura 17. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de sulfato(mg/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).

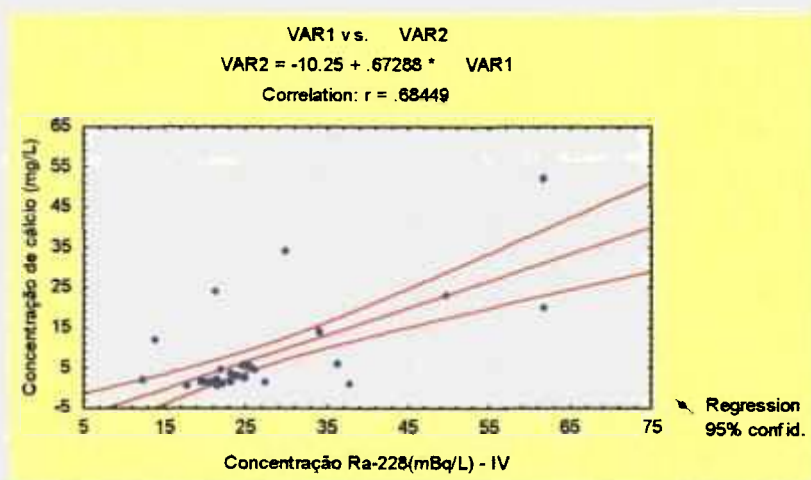


Figura 18. Correlação entre a concentração de $^{228}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de cálcio(mg/L) na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).

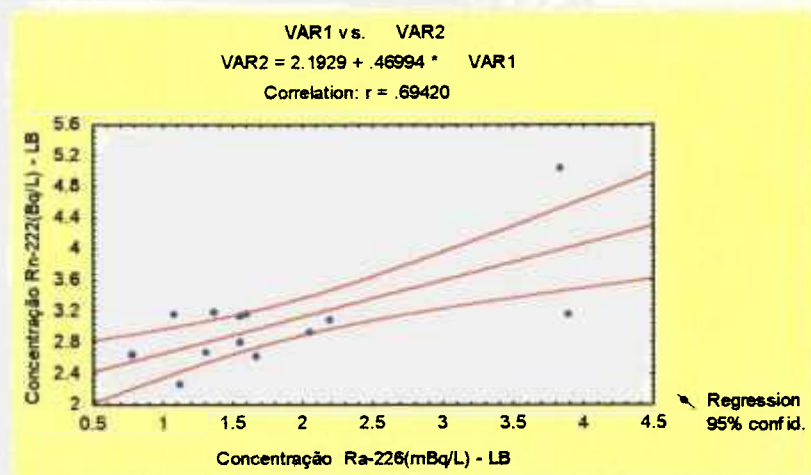


Figura 19. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de $^{222}\text{Rn}(\text{Bq/L})$ na Unidade de Negócio do Vale do Paraíba(IV).

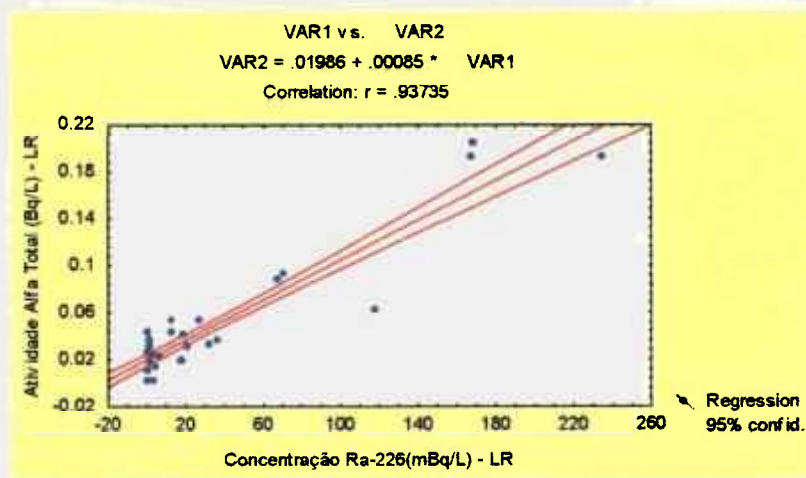


Figura 20. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).

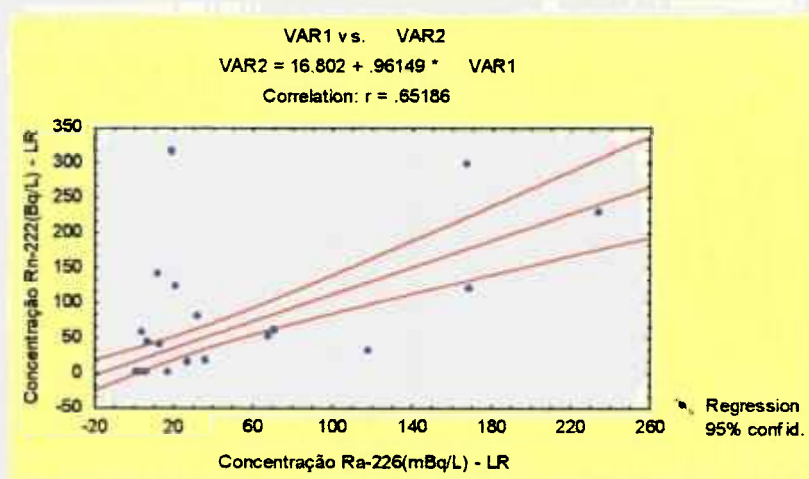


Figura 21. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de $^{222}\text{Rn}(\text{Bq/L})$ na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).

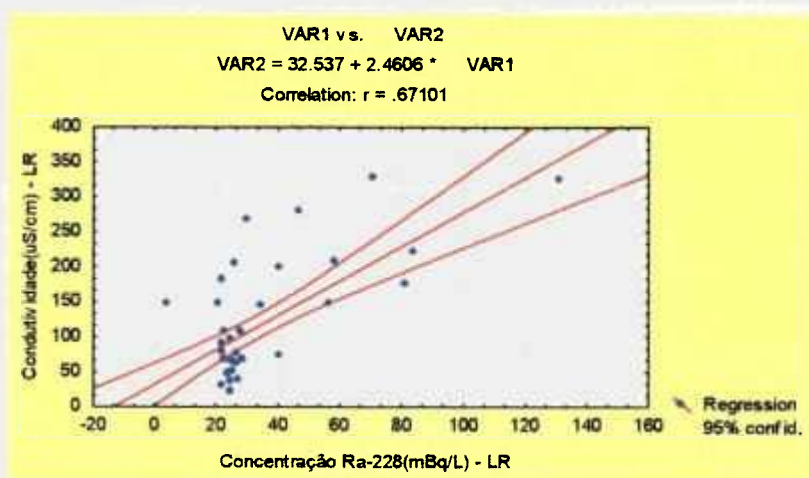


Figura 22. Correlação entre a concentração de $^{228}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a condutividade elétrica($\mu\text{S/cm}$) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).

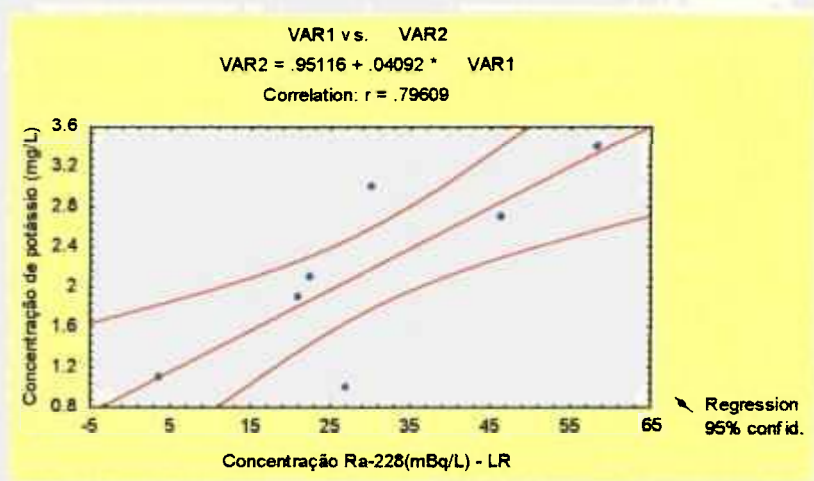


Figura 23. Correlação entre a concentração de $^{228}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de potássio(mg/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).

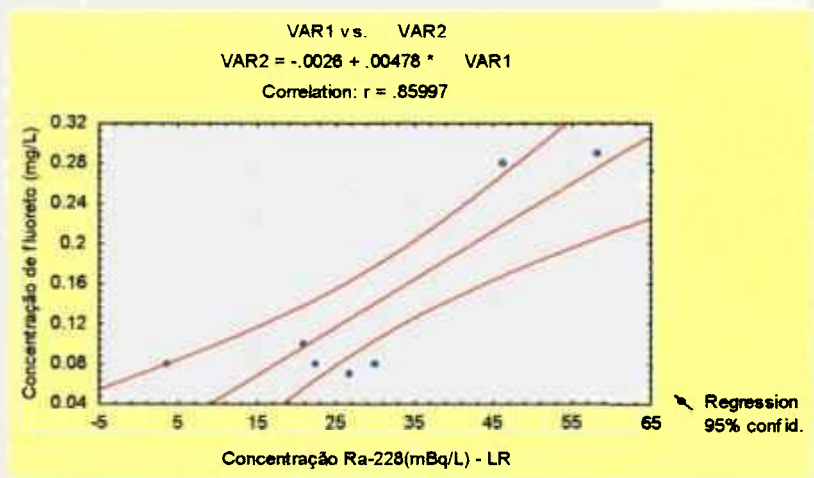


Figura 24. Correlação entre a concentração de $^{228}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de fluoreto(mg/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).

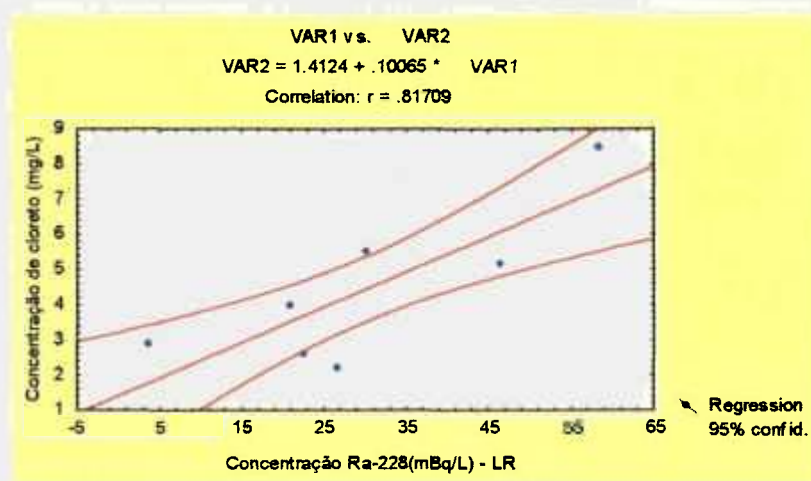


Figura 25. Correlação entre a concentração de $^{228}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de cloro(mg/L) na Unidade de Negócio Vale do Ribeira(LR).

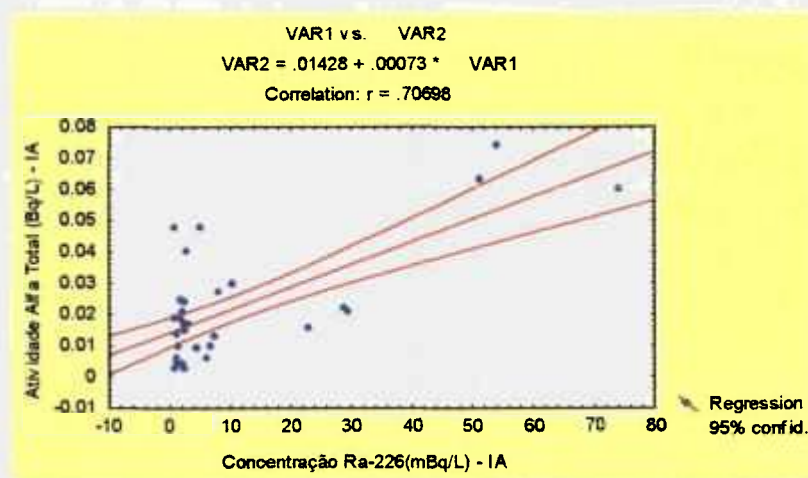


Figura 26. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio Alto Paranapanema(IA).

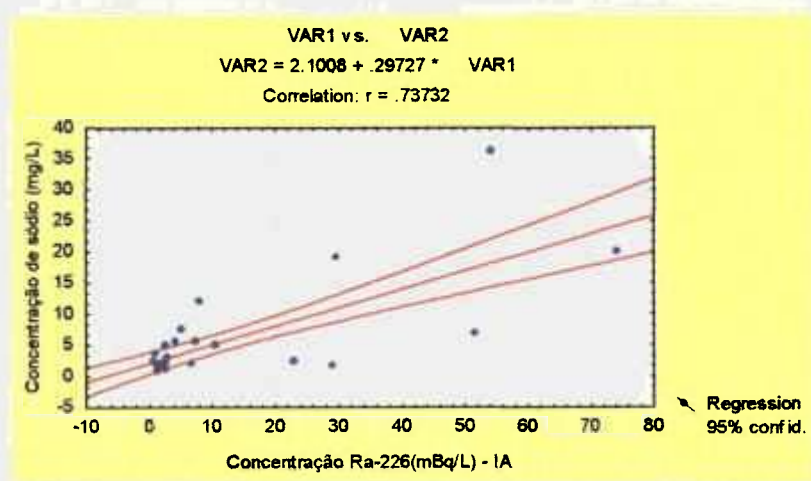


Figura 27. Correlação entre a concentração de $^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de sódio(mg/L) na Unidade de Negócio Alto Paranapanema(IA).

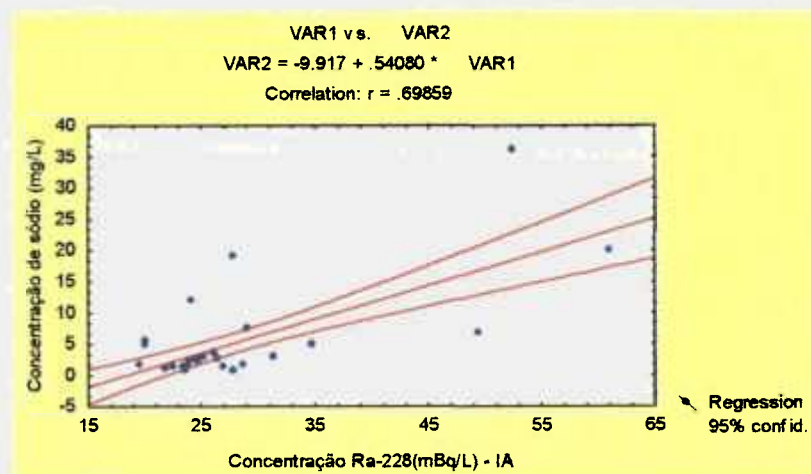


Figura 28. Correlação entre a concentração de $^{228}\text{Ra}(\text{mBq/L})$ e a concentração de sódio(mg/L) na Unidade de Negócio Alto Paranapanema(IA).

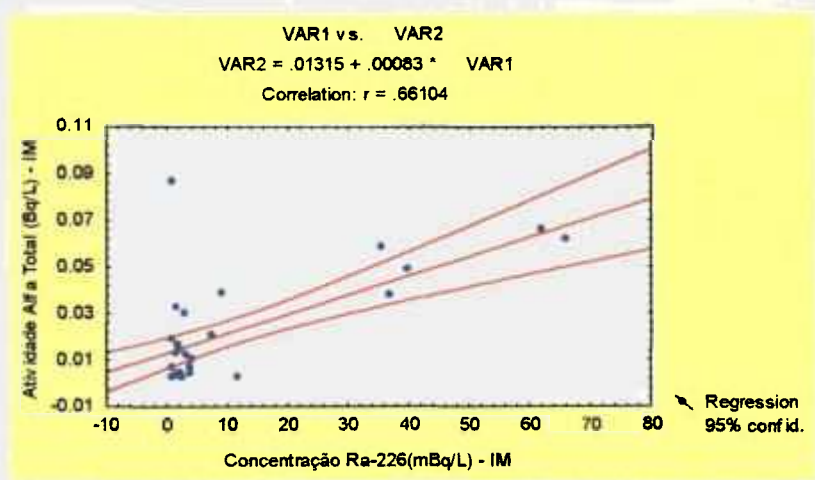


Figura 29. *Correlação entre a concentração de ^{226}Ra (mBq/L) e a atividade alfa total(Bq/L) na Unidade de Negócio Médio Tietê(IM).*

7.4. Concordância com os padrões de potabilidade para radioatividade estabelecidos na portaria n°36/GM

De acordo com a portaria n°36/GM, de 19 de janeiro de 1990, a água potável destinada ao abastecimento público deve satisfazer os limites de 0,1 Bq/L para radioatividade alfa total e 1 Bq/L para radioatividade beta total. Quando os valores destes padrões de qualidade radioativa das águas de abastecimento são ultrapassados, a portaria recomenda que se verifique se os limites estabelecidos na Norma CNEN-NE 3.01 para a ingestão dos radionuclídeos de interesse estão sendo respeitados.

O sistema de limitação de dose recomendado pela Norma Experimental da CNEN, “Diretrizes Básicas de Radioproteção” – CNEN-NE 3.01⁽¹⁹⁾ estabelece como limite primário de dose equivalente efetiva anual para indivíduos do público, o valor de 1 mSv. Afim de que o limite de dose primário seja cumprido, a norma CNEN-NE 3.01 estabelece também um limite secundário para a incorporação de radionuclídeos pelos indivíduos do público. Considerando-se a ingestão dos radionuclídeos presentes na água potável, este limite deve satisfazer a seguinte expressão:

$$\sum \frac{I_j}{(LIA_j / 50)} \leq 1 \quad (23)$$

onde:

I_j = ingestão anual do radionuclídeo j (Bq).

LIA_j = limite de incorporação anual para o radionuclídeo j , para trabalhadores (Bq).

Nos casos em que as concentrações de atividade alfa e beta total excederam os limites de 0,1 Bq/L e 1 Bq/L, respectivamente, foi avaliado se o limite secundário foi ultrapassado, considerando-se o consumo diário de água de 2L por pessoa⁽²⁰⁾ e as concentrações correspondentes de ^{226}Ra e de ^{228}Ra obtidas nestes locais. No caso da amostra IB-240, que apresentou atividade beta total de 1,8 Bq/L e para a qual foi demonstrado que este valor não era devido a presença de ^{228}Ra , foi utilizado nestes cálculos

o valor do limite de incorporação anual estabelecido para o ^{40}K . Os respectivos valores dos limites de incorporação anual utilizados nestes cálculos foram 7×10^4 e 1×10^7 para o ^{226}Ra e o $^{40}\text{K}^{(19)}$. Em todos os cálculos, os resultados obtidos foram menores que a unidade.

A partir destes dados, concluiu-se que os limites secundários não foram superados e, portanto, as águas podem ser consumidas sem que isto ocasione algum dano adicional à saúde da população.

7.5. Estimativa das doses efetivas nos órgãos críticos e das doses efetivas comprometidas devido à ingestão das águas de abastecimento público contendo radionuclídeos naturais

A partir dos resultados das concentrações de atividade médias aritméticas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn determinados nas Unidades Regionais de Negócio estudadas no presente trabalho e utilizando-se a Equação 3, foram estimadas as doses efetivas no osso e no estômago, órgãos críticos para a incorporação de rádio e radônio respectivamente, considerando-se a ingestão de água como via crítica principal. Da mesma maneira, as doses efetivas comprometidas para os radionuclídeos de interesse, recebidas pelos indivíduos do público que consomem água potável em cada uma das Unidades Regionais de Negócio da SABESP, foram calculadas. Esta estimativa foi realizada assumindo-se uma taxa de ingestão de água de 2L/dia por um homem adulto⁽²⁰⁾ e utilizando-se os respectivos fatores de conversão de dose específicos para ^{226}Ra , ^{228}Ra e $^{222}\text{Rn}^{(42,80,86)}$. As doses obtidas são apresentadas a seguir na Tabela 24.

TABELA 24. Estimativa das doses efetivas na superfície do osso e no estômago e das doses efetivas comprometidas para indivíduos do público devido à ingestão de água de abastecimento.

Unidade de Negócio	Hosso ^{226}Ra (mSv/ano)	Hefetiva ^{226}Ra (mSv/ano)	Hosso ^{228}Ra (mSv/ano)	Hefetiva ^{228}Ra (mSv/ano)	Hestômago ^{222}Rn (mSv/ano)	Hefetiva ^{222}Rn (mSv/ano)
IV	0,1	$2,8 \times 10^{-3}$	0,6	$0,1 \times 10^{-3}$	1,1	0,1
LB	$0,2 \times 10^{-1}$	$0,4 \times 10^{-2}$	0,5	$0,1 \times 10^{-1}$	0,2	$0,2 \times 10^{-1}$
IT	$0,3 \times 10^{-1}$	$0,7 \times 10^{-3}$	0,4	$0,1 \times 10^{-1}$	0,4	$0,4 \times 10^{-1}$
LR	0,3	$0,6 \times 10^{-2}$	0,6	$0,2 \times 10^{-1}$	3,2	0,3
LN	$0,1 \times 10^{-1}$	$0,2 \times 10^{-3}$	0,4	$0,1 \times 10^{-1}$	0,2	$0,2 \times 10^{-1}$
IM	0,1	$0,2 \times 10^{-2}$	0,5	$0,1 \times 10^{-1}$	0,6	$0,6 \times 10^{-1}$
IB	$0,3 \times 10^{-1}$	$0,6 \times 10^{-3}$	0,5	$0,1 \times 10^{-1}$	0,4	$0,4 \times 10^{-1}$
IA	0,1	$0,2 \times 10^{-2}$	0,5	$0,1 \times 10^{-1}$	1,1	0,1

Considerando-se os resultados apresentados na Tabela 24, pode-se verificar que as maiores doses efetivas comprometidas, para os indivíduos do público que consomem água potável nas Unidades Regionais de Negócio estudadas no Estado de São Paulo, foram observadas na região do Vale do Ribeira tanto para a ingestão de ^{226}Ra , quanto para a ingestão de ^{228}Ra e ^{222}Rn .

7.6. Determinação das concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn ponderadas pela população nos sistemas de abastecimento público gerenciado pela SABESP no Estado de São Paulo

Os valores das concentrações de atividade médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn ponderadas pela população abastecida nas Unidades estudadas, constituem dados mais adequados para se avaliar se a água potável de um determinado sistema em particular, que apresente níveis de radioatividade natural acima dos limites, deve ter seu uso restrito ou limitado, necessitando de um método alternativo para remoção dos radionuclídeos naturais

considerados carcinogênicos. Esta tomada de decisão deve ser baseada em uma análise custo-benefício.

As respectivas concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn ponderadas pela população abastecida pela SABESP no Estado de São Paulo (C_{mpp}), considerando-se as concentrações médias aritméticas destes radionuclídeos e a população residente atendida com abastecimento de água nas 8 Unidades Regionais de Negócio estudadas, foram obtidas pela seguinte expressão⁽¹²³⁾:

$$C_{mpp} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (24)$$

onde:

C_i = concentração de atividade média aritmética de ^{226}Ra , ^{228}Ra ou ^{222}Rn obtida na Unidade i (Bq/L).

P_i = população residente atendida com abastecimento de água na Unidade i (1.000 hab).

i = cada uma das Unidades Regionais de Negócio.

n = número total de Unidades Regionais de Negócio.

A Tabela 25 apresenta os dados da população residente atendida com abastecimento de água pela SABESP e os respectivos índices de atendimento dos domicílios urbanos nas 8 Unidades Regionais de Negócio, levando-se em conta os dados populacionais fornecidos pelo censo preliminar de 1996 do IBGE.

TABELA 25. População residente atendida com abastecimento de água e os respectivos índices de atendimento domiciliares urbanos nas 8 Unidades Regionais de Negócio da SABESP estudadas no presente trabalho.

Unidade de Negócio	Dez/94 (10³hab)	Dez/94 (%)	Dez/95 (10³hab)	Dez/95 (%)	Dez/96 (10³hab)	Dez/96 (%)	Set/97 (10³hab)	Set/97 (%)
LB	1.184	92,9	1.212	93,6	1.253	95,5	1.283	98,1
LN	108	67,3	117	70,1	124	71,6	137	77,7
LR	134	71,6	137	71,7	142	73,3	147	74,9
IA	486	93,2	501	93,6	519	95,3	531	96,4
IB	626	97,4	642	97,9	651	97,5	679	98,8
IM	534	81,3	563	80,9	613	85,8	797	92,2
IT	458	99,4	466	98,2	476	98,9	480	99,6
IV	932	89,4	977	92,0	1.015	93,9	1.048	96,7
Total	4.462		4.615		4.793		5.102	

Dados projetados com o censo/1996.

Os resultados das concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , ponderadas pela população residente nos sistemas de abastecimento público pertencentes às 8 Unidades Regionais de Negócio da SABESP são apresentadas na Tabela 26. Estes resultados foram estimados considerando-se os dados populacionais relativos a Setembro de 1997.

TABELA 26. Concentrações médias de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , ponderadas pela população residente atendida com água de abastecimento fornecida pela SABESP.

	$^{226}\text{Ra}(\text{mBq/L})$	$^{228}\text{Ra}(\text{mBq/L})$	$^{222}\text{Rn}(\text{Bq/L})$
Cmpp(Set/97)	7,7	27	9,5

A partir destes valores, foram calculadas utilizando-se a Equação 3, as respectivas doses efetivas comprometidas para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn . As doses efetivas comprometidas observadas foram $1,6 \times 10^{-6}$ mSv/ano para o ^{226}Ra , $1,3 \times 10^{-5}$ mSv/ano para o

^{228}Ra e $6,9 \times 10^{-5}$ mSv/ano para o ^{222}Rn . Estes valores são menores que aqueles determinados anteriormente para cada Unidade Regional de Negócio isoladamente. Entretanto, eles mostram que o ^{222}Rn é o radionuclídeo natural que mais contribui para a exposição à radiação decorrente do consumo destas águas.

Da mesma forma, foram estimadas as doses efetivas comprometidas coletivas para os indivíduos do público, levando-se em conta as concentrações médias ponderadas pela população de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn e a população total abastecida nas 8 Unidades Regionais de Negócio da SABESP. Os respectivos valores obtidos foram: 8,2 homem-Sievert para ^{226}Ra , 66 homem-Sievert para ^{228}Ra e 352 homem-Sievert para o ^{222}Rn . Isto demonstra mais uma vez que o ^{222}Rn é o radionuclídeo natural que mais contribui para a exposição à radiação decorrente do consumo destas águas.

7.7. Estimativa do risco de câncer devido à ingestão de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn presentes nas águas de abastecimento público estudadas no Estado de São Paulo

Neste trabalho, o risco decorrente da incorporação de rádio a partir da água potável foi estimado utilizando-se o modelo proposto por Rowland e Mays^(87,92), levando-se em consideração que a expectativa de vida média no Brasil é de 65 anos⁽¹²⁷⁾. Para a incidência de carcinomas no crânio, apenas a incorporação durante os primeiros 55 anos foi considerada efetiva, uma vez que o período de latência mínimo para a ocorrência deste tipo de câncer é de 10 anos⁽⁹²⁾. Para a incidência de osteosarcomas, assumiu-se que a incorporação ocorreu durante os primeiros 60 anos, pois neste caso, o período de latência mínimo é de 5 anos⁽⁹²⁾. A ingestão foi convertida em incorporação de rádio no sangue utilizando-se o fator de absorção gastrointestinal de 20%⁽⁹⁴⁾. A taxa de ingestão de água foi assumida ser de 2 L/dia por pessoa⁽²⁰⁾. Nestes cálculos, foram utilizadas as Equações 6 e 7 descritas no Capítulo 5 deste trabalho. Os resultados do excesso de incidência de casos de osteosarcoma e carcinomas no crânio por pessoa-ano, devido à ingestão de água de abastecimento no Estado de São Paulo, são apresentados na Tabela 31.

TABELA 27. Excesso de incidência de casos de osteosarcoma e carcinomas no crânio por pessoa-ano, obtidos a partir da ingestão de água de abastecimento no Estado de São Paulo.

Unidade de Negócio	Osteosarcomas por pessoa-ano	Carcinomas no Crânio por pessoa-ano
IV	$4,2 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-8}$
IT	$3,0 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-8}$
LB	$3,0 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-9}$
LR	$5,4 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-8}$
LN	$2,9 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-9}$
IM	$4,1 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-8}$
IB	$3,2 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-8}$
IA	$3,9 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-8}$

Estes resultados mostram que no pior caso, para a população que consome as águas de abastecimento público na Unidade de Negócio Vale do Ribeira, foram previstos 1 caso de osteosarcoma por milhão de pessoas expostas por ano, enquanto o nenhum caso de carcinomas no crânio por ano foi estimado por milhão de habitantes. A incidência natural deste tipo de câncer na região sudeste do país é $7 \times 10^{-6}/\text{ano}^{(127)}$, o que significa 455 casos por milhão de indivíduos, assumindo uma expectativa de vida de 65 anos. Portanto, um excesso de 0,2% na taxa de incidência natural de câncer devido à ingestão de rádio pode ser esperado em virtude do consumo das águas potáveis estudadas.

O risco de câncer devido à ingestão de radônio foi determinado levando-se em consideração a taxa de ingestão de água de 2L/dia durante toda a vida⁽²⁰⁾ e que 20% do radônio é perdido durante os processos de encher o copo e beber a água⁽⁹⁹⁾. Para tanto, utilizou-se o modelo dosimétrico estabelecido por Crawford-Brown⁽¹⁰⁴⁾, que foi baseado no comportamento biocinético do radônio determinado por Correia e colaboradores⁽¹⁰⁵⁾. Ambas as metodologias foram descritas no Capítulo 5. A probabilidade de um excesso de $0,4 \times 10^{-6}$ casos de incidência de cânceres fatais por toda a vida para cada pCi/L de ^{222}Rn ingerido foi empregada neste cálculo. Os resultados do excesso de incidência de cânceres

fatais por pessoa-ano, devido à ingestão de ^{222}Rn presente na água de abastecimento no Estado de São Paulo, são apresentados na Tabela 28.

TABELA 28. Excesso de incidência de casos de cânceres fatais por pessoa-ano, devido à ingestão de ^{222}Rn presente na água de abastecimento no Estado de São Paulo.

Unidade de Negócio	Cânceres Fatais por pessoa-ano
IV	132×10^{-6}
IT	27×10^{-6}
LB	48×10^{-6}
LR	373×10^{-6}
LN	18×10^{-6}
IM	76×10^{-6}
IB	46×10^{-6}
IA	137×10^{-6}

Estes resultados mostram que no pior caso, novamente na Unidade de Negócio Vale do Ribeira, um total de 373 casos de cânceres fatais por milhão de pessoas expostas por ano foram previstos. A taxa de incidência natural de câncer no estômago na região sudeste do Brasil é $6,8 \times 10^{-5}$ /ano, o que significa 4.437 casos por milhão de pessoas, assumindo-se a expectativa de vida de 65 anos⁽¹²⁷⁾. Deste modo, um excesso de 8% na taxa de incidência natural de câncer devido a ingestão de ^{222}Rn pode ser esperado em virtude do consumo das águas de bastecimento analisadas.

A metodologia de avaliação de risco inclui diversas variáveis que podem contribuir para a incerteza global nas previsões finais. Entre elas, podemos citar a falta ou a inadequada descrição dos hábitos populacionais e os erros associados às medidas.

As incertezas associadas a avaliação dos efeitos carcinogênicos devido à exposição do homem a radiação, podem incluir aquelas pertinentes aos modelos metabólicos, aos cálculos dosimétricos e aos coeficientes de risco. Neste último caso, a principal fonte de incerteza é proveniente do conhecimento limitado das curvas dose-

resposta. A análise do risco é um processo matemático e probabilístico, sendo essencial a expressão quantitativa das incertezas.

A principal fonte de incerteza na avaliação do risco de câncer devido à ingestão de rádio é a forma da curva dose-resposta para a indução de câncer ósseo. A previsão do número de casos de câncer induzidos por isótopos de rádio foi baseada numa curva dose-resposta linear. Contudo, se a curva dose-resposta verdadeira para a indução de câncer devido à ingestão de rádio a baixas doses for quadrática, o risco verdadeiro será uma ordem de grandeza inferior ao valor calculado. Uma outra fonte de contribuição para a incerteza é a variabilidade dos parâmetros utilizados. Uma taxa de ingestão de água de 2L/dia foi utilizada, a incerteza deste valor pode variar de um fator de aproximadamente 2. A incerteza total na determinação dos radionuclídeos, incluindo as incertezas da técnica de medida e da variabilidade dos dados também contribui com um valor de duas ordens de grandeza. Estas considerações sugerem que o risco verdadeiro para o rádio está dentro de um intervalo 2 ordens de grandeza acima e 3 ordens de grandeza abaixo do valor encontrado. Portanto, no caso do rádio, nenhum caso de câncer pode ser esperado em consequência da ingestão dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nas águas de abastecimento público estudadas.

As principais fontes de incerteza envolvidas na estimativa dos efeitos carcinogênicos devido à ingestão de ^{222}Rn estão relacionadas ao formato da curva dose-resposta, à determinação das doses órgão-específicas por unidade de radônio ingerido nos modelos de Correia e colaboradores⁽¹⁰⁵⁾ e de Crawford-Brown⁽¹⁰⁴⁾, a variabilidade observada nas concentrações medidas e aquelas intrínsecas da metodologia radiométrica. No cálculo do risco para a ingestão de radônio assumiu-se a hipótese de que a curva dose-resposta é linear. Uma resposta linear devido à ingestão de radionuclídeos emissores alfa foi observada a partir de dados epidemiológicos consistentes em humanos e em animais⁽²⁶⁾. Contudo, como não existem dados epidemiológicos diretos da exposição de humanos ao radônio, a possibilidade da não-linearidade da curva dose-resposta pode contribuir para que o risco estimado seja menor por um fator de 2. Crawford-Brown⁽¹⁰⁴⁾ avaliou que as incertezas envolvidas no cálculo das doses por unidade de radônio incorporado variam num fator de 3. Uma taxa de ingestão de água de 2L/dia foi utilizada, a incerteza deste valor pode variar de um fator de aproximadamente 2. A variabilidade nas concentrações de

^{222}Rn observadas no Estado de São Paulo e aquelas relativas ao método analítico contribuem com 2 ordens de grandeza. Estas considerações sugerem que o verdadeiro risco para o radônio está dentro de um intervalo 3 ordens de grandeza acima e abaixo. Deste modo, assim como foi determinado para o rádio, no caso da ingestão de radônio presente nas águas de abastecimento público estudadas, nenhum caso de câncer deve ser esperado.

CAPÍTULO 8:

8. Conclusões

A determinação dos níveis de radioatividade natural nas águas de abastecimento público do Estado de São Paulo foi realizada com a finalidade de se estabelecer um banco de dados relativos às concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn nas águas potáveis consumidas no Brasil. É importante ressaltar que estes dados são praticamente inexistentes no Brasil. Neste âmbito, foram medidas principalmente, as concentrações dos radionuclídeos naturais ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , considerados os mais críticos quanto à ingestão das águas de abastecimento público, levando-se em consideração não somente a suas radiotoxicidades, mas também, a suas respectivas probabilidades de ocorrência nas mesmas. Além disso, foram determinadas nas mesmas amostras de água alguns parâmetros físico-químicos e alguns cátions e ânions considerados relevantes para se avaliar a composição química das águas analisadas.

Assim, foram estudadas 452 amostras de água destinada ao abastecimento público no Estado de São Paulo, fornecidas à população pela SABESP, no período de Setembro/94 a Agosto/96. Foram observadas concentrações de atividade de ^{226}Ra variando de $< 2,2$ a 235 mBq/L , concentrações de atividade de ^{228}Ra variando de $< 3,7$ a 131 mBq/L e concentrações de atividade de ^{222}Rn no intervalo de $0,40$ a 315 Bq/L . As maiores concentrações dos radionuclídeos naturais estudados foram determinadas na região do Vale do Ribeira.

O valor de referência para radioatividade alfa total estabelecido na portaria nº 36/GM foi excedido em apenas 4 locais, cujos códigos de amostragem foram respectivamente: IV-11 e IV-90(recoleta), IT-23, LR-52 e LR-214(recoleta), LR-218. O valor de referência para a radioatividade beta total de 1 Bq/L estabelecido na portaria nº 36/GM foi excedido em apenas um local, correspondente ao ponto de amostragem IB-240.

As concentrações de atividade de ^{226}Ra determinadas nas amostras de água potável foram excedidas quanto ao limite de potabilidade de 0,1 Bq/L nos seguintes locais: IV-11 e IV-90(recoleta), LR-62 e LR-218.

Dentre as 452 amostras de água de abastecimento público analisadas, em nenhum caso foi observada uma concentração de ^{228}Ra acima do limite de potabilidade estabelecido para a radioatividade beta total de 1 Bq/L.

Concentrações de atividade de ^{222}Rn consideravelmente altas foram observadas nos seguintes locais: IV-90, LR-54, LR-65, LR-214, LR-216, LR-218 e IA-363.

As seguintes boas correlações entre as concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn , atividade alfa total, os parâmetros físico-químicos e a composição química das águas estudadas foram determinadas:

- ^{226}Ra e atividade alfa total nas Unidades IV, LR, IA e IM;
- ^{226}Ra e ^{222}Rn nas Unidades IV e LR;
- ^{226}Ra e Mg^{2+} na Unidade IV;
- ^{226}Ra e SO_4^{2-} na Unidade IV;
- ^{228}Ra e Ca^{2+} na Unidade IV;
- ^{228}Ra e a condutividade da água na Unidade LR;
- ^{228}Ra e K^+ na Unidade LR;
- ^{228}Ra e F^- na Unidade LR;
- ^{228}Ra e Cl^- na Unidade LR;
- ^{226}Ra e Na^+ na Unidade IA;
- ^{228}Ra e Na^+ na Unidade IA.

Considerando-se as concentrações médias aritméticas dos radionuclídeos críticos e as respectivas concentrações médias ponderadas pela população abastecida pela SABESP nas Unidades Regionais de Negócio do Interior e do Litoral do Estado de São Paulo, foram avaliados a dose de radiação e o risco decorrentes da ingestão de água potável.

Verificou-se que as maiores doses efetivas comprometidas, para os indivíduos do público que consomem água potável nas Unidades Regionais de Negócio estudadas no Estado de São Paulo, foram observadas na região do Vale do Ribeira tanto para a ingestão de ^{226}Ra , quanto para a ingestão de ^{228}Ra e ^{222}Rn .

A partir dos valores das concentrações médias ponderadas pela população abastecida no Estado de São Paulo, as respectivas doses efetivas comprometidas para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn foram: $1,6 \times 10^{-6}$ mSv/ano, $1,3 \times 10^{-5}$ mSv/ano e $6,9 \times 10^{-5}$ mSv/ano. Estes valores são menores que aqueles determinados anteriormente para cada Unidade Regional de Negócio isoladamente. Entretanto, eles mostram que o ^{222}Rn é o radionuclídeo natural que mais contribui para a exposição à radiação decorrente do consumo destas águas.

As doses efetivas comprometidas coletivas para os indivíduos do público foram: 8,2 homem-Sievert para ^{226}Ra , 66 homem-Sievert para ^{228}Ra e 352 homem-Sievert para o ^{222}Rn . Isto demonstra mais uma vez que o ^{222}Rn é o radionuclídeo natural que mais contribui para a exposição à radiação decorrente do consumo destas águas.

Considerando-se a ingestão de ^{226}Ra e ^{228}Ra a partir da água potável, foram previstos 1 caso de osteosarcoma por milhão de pessoas expostas por ano, enquanto nenhum caso de carcinomas no crânio por ano foi estimado por milhão de habitantes. Um excesso de 0,2% na taxa de incidência natural de câncer devido à ingestão de rádio pode ser esperado em virtude do consumo das águas potáveis estudadas. A análise das incertezas pertinentes à estimativa de risco sugere que o risco verdadeiro para o rádio está dentro de um intervalo 2 ordens de grandeza acima e 3 ordens de grandeza abaixo do valor encontrado. Portanto, no caso do rádio, nenhum caso de câncer deve ser esperado em consequência da ingestão dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nas águas de abastecimento público estudadas.

Levando-se em conta a presença de ^{222}Rn nas águas de abastecimento consumidas no Estado de São Paulo, um total de 373 casos de cânceres fatais por milhão de pessoas expostas por ano foram previstos. Deste modo, um excesso de 8% na taxa de incidência natural de câncer devido a ingestão de ^{222}Rn pode ser previsto em virtude do consumo das águas de abastecimento analisadas. A análise das incertezas associadas à

previsão do risco sugere que o verdadeiro risco para o radônio está dentro de um intervalo 3 ordens de grandeza acima e abaixo deste valor. Deste modo, assim como foi determinado para o rádio, no caso da ingestão de radônio presente nas águas de abastecimento público estudadas, nenhum caso de câncer deve ser esperado.

A partir destes resultados, concluiu-se que as águas estudadas neste trabalho podem ser consumidas sem que isto ocasione algum dano adicional à saúde da população.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP).
Recommendations of the International Commission on Radiological Protection.
ICRP Publication 60, Pergamon Press, Oxford, 1990.

- 2-UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC
RADIATION (UNSCEAR). *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*.
Report to the General Assembly. Sales n°88 IX.7. United Nations, New York,
1988.

- 3-INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiation versus radiation: nuclear
energy in perspective. *Bulletin*, 31(2): 21-31, 1989.

- 4-LAPPENBUSH, W.L. AND COTHERN, R.C. Regulatory development of the interim
and revised regulations for radioactivity in drinking water – Past and present issues
and problems. *Health Phys.*, vol.48(5):pp.535-551, 1985.

- 5-COTHERN, C.R. AND REBERS, P. *Radon, Radium and Uranium in Drinking
Waters*. 285p. Lewis Publishers, INC. 1990.

- 6-COWART, J.E. Concentrations of ^{210}Po in drinking water supplies in East-Central
Florida. *Proceedings of the Conference on Trace Substances in Environmental
Health XXI*, University of Missouri, Columbia, 1987.

- 7-KERNFORSCHUNGSZENTRUM KALSRUHE. *Nuklidkarte*. Germany, November,
1981.

- 8-ALEGRINI, M.; BORTOLI, M.; GANGLIONE, P.; LANZOLA, E.; MASTINU, G.;
SANTARONI, P. Natural radioactive levels in some drinking water in Italy and
related doses to the population. In: ADAMS, J.A.S.; LOWDER, W.M.; GESSEL,
T.F. *The natural radiation environment II*, 1974.

- 9-PIRES DO RIO, M.A.; GODOY, J.M.; AMARAL, E.C.S. ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb concentrations in brasilian mineral waters. *Radiat.Prot.Dosim.*, 24(1/4): 159-161, 1988.
- 10-BETTENCOURT, A.O.; TEIXEIRA, M.M.G.R.; FAISCA, M.C.; VIEIRA, A.; FERRADOR, G.C. Natural radioactivity in potuguese mineral waters. *Radiat.Prot.Dosim.*, 24(1/4): 139-142, 1988.
- 11-McCURDY, D.E.; MELLOR, R.A. The concentration of ^{226}Ra and ^{228}Ra in domestic and imported bottled waters. *Health Phys.*, 40(2): 250-253, 1981.
- 12-HAINBERGER, P.L.; PAIVA, I.R.D.; ANDRADE, H.A.S.; ZUNDEL, G.; CULLENT, T.L. Radioactivity in brazilian mineral waters. *Radiat.Data.Rep.*, pp.483-488, 1974.
- 13-SAMPA, M.H.O. Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de radioatividade natural em águas. Dissertação de Mestrado. São Paulo. Instituto de Energia Atômica. *IEA-DT-130*, 1979.
- 14- LAURIA, D.C.; GODOY, J.M. Determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{226}Ra em águas minerais do planalto de Poços de Caldas. *Cienc.Cult.*, (São Paulo). 40(9): 906-908, 1988.
- 15-JACOMINO, V.M.F.; BELLINTANI, S.A.; OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B.P.; FIELDS, D.; SAMPA, M.H.O. AND SILVA, B. Estimates of cancer mortality due to ingestion of mineral spring waters from a highly natural radioactive region of Brazil. *J.Environ.Radioact.*, 33: 319-329, 1996.
- 16-BOMBEN, A.M.; EQUILLOR, H.E. AND OLIVEIRA, A.A. ^{226}Ra and natural uranium in Argentinian bottled mineral waters. *Radiat.Prot.Dosim.*, 67(3): 221-224, 1996.

- 17-OLIVEIRA, J.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B. Natural radioactivity in mineral spring waters of a highly radioactive region of Brazil and consequent population doses. *Radiat. Prot. Dosim.*, 55: 57-59, 1994.
- 18-MINISTÉRIO DA SAÚDE. Normas e padrão da potabilidade da água destinada ao consumo humano. *Portaria n°36/GM*, 1990.
- 19-COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Diretrizes Básicas de Radioproteção, *CNEN NE 3.01*. Rio de Janeiro, 1988.
- 20-WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Guidelines for drinking water quality*. Recommendations. Vol.1. Geneva, 1993.
- 21-NATIONAL RADIOLOGICAL PROTECTION BOARD. *Committed equivalent organ doses and committed effective doses from intakes of radionuclides*. Chilton, Didcot, 1991.
- 22-ALLEGRE, C.J.; MICHARD, G. *Introduction à la géochimie*. Collection SUP, Presses Universitaires de France. Vendome, 1973.
- 23-WEIGEL, F. Uranium and uranium compounds. In: GRAYSON, M., ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.23, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, pp.502-547, 1983.
- 24-BROOKINS, D.G. *Geochemical aspects of radioactive waste disposal*, Springer-Verlag, Berlin(West), pp.27-37, 1984.
- 25-WILLIAMS, A.R.; KIRCHMANN, R.J. Radium: a historical introduction. In: *The environmental behaviour of Radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310. Vol 1. c.1-1. Vienna, 1990.

- 26-NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES (NAS). *Health Risks of Radon and Other Internally Deposited Alpha-Emitters*. Report of the Committee on Biological Effects of Ionizing Radiations (BEIR IV). National Academy of Sciences, Washington, DC, 1988.
- 27-MOORE, W.S. Radium: element and geochemistry. In: FAIRBRIDGE, R.W.; ed. *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. NJ, Van Nostrand Reinhold. pp.1006-1007. (Encyclopedia of Earth Sciences Series, Vol IVA), 1972.
- 28-DYCK, W. AND JONASSON, I.R. *Geochemistry of radon and its application to prospecting from minerals*. Ottawa, Geological Survey of Canada, 1986. (Internal report).
- 29-BENES, P.; OBDZALEK, M.; CEJCHANOVA, M. The physicochemical forms of traces of radium in aqueous solutions containing chlorides, sulphates and carbonates. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 50(4): 277, 1982.
- 30-MOORE WS, REID DF. Extraction of radium from natural water using manganese impregnated acrylic fibres. *J. Geophys. Res.*, 78. pp. 8880-8886, 1976.
- 31-DICKSON, B.L.; SNELLING, A.A. Movements of uranium and daughter isotopes in the Koongarra uranium deposit. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Uranium in the Pine Creek Geosyncline*: Proc.Int.Symp. held in Sydney, 1979. Vienna. pp.499-508, 1980.
- 32-HESS, C.T.; MICHEL, J.; HORTON, T.R.; PRICHARD, H.M. AND CONIGLIO, W.A.. The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. *Health Phys.*, 48: 553-586, 1985.
- 33-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Final Draft for the Drinking Water Criteria Document on Radium. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC. *TR-1241-85*, 1991.

- 34-KAUFMAN, R.F.; BLISS, J.D. Effects of phosphate mineralization and phosphate industry on Ra-226 in groundwater of central Florida. United States Environmental Protection Agency. Las Vegas, NV. *EPA/520-6-77-010*, 1977.
- 35-GILKESON, R.H.; CARTWRIGHT, K.; COWART, J.B.; HOLTZMAN, R.B.
Hydrogeologic and geochemical studies of selected natural radioisotopes and barium in groundwater in Illinois. University of Illinois, Waters Resources Centre. *PB-83-258426*, 1983.
- 36-CADIGAN, R.A.; FELMLEE, J.K. Radioactive springs geochemical data related to uranium exploration. *J.Geochem.Explor.*, 8: 381-395, 1977.
- 37-CHUNG, Y. Radium-226 and Radon-222 in southern California groundwater: spatial variations and correlations. *Geophys.Res.Lett.*, 8: 457-460, 1981.
- 38-HAVLIK, B.; NYCOVA, B.; GRAFOVA, J. Radium-226 liberation from uranium ore processing mill waste solids and uranium rocks into surface streams-II. The effect of different chemical compositions of surface waters. *Health Phys.*, 14: 423-430, 1968.
- 39-LEVINS, D.M.; RYAN, R.K.; STRONG, K.P. Leaching of radium from uranium taillings. In: *Management, stabilization and environmental impact of uranium mill taillings*. Proc. OECD/NEA Sem., held in Albuquerque, 1978, p.271-286. Paris, OECD, 1978.
- 40-DICKSON, B.L. AND DAVIDSON, M.R. Interpretation of U-234/U-238 activity ratios in groundwaters. *Chem.Geol.(Isotope Geosci.Sect.)*, 58: 83-88, 1985.
- 41-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Final Draft for The Drinking Water Criteria Document on Radon. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC. *TR-1242-86*, 1991.

- 42-UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*. Report to the General Assembly, with Annexes. Sales n°E.94.IX.2. United Nations, New York, 1993.
- 43-SZIKSZAY, M.; SAMPA, M.H.O. Variação de radioatividade nas águas das fontes da estância de Águas da Prata. *Bol.Inst.Geocien.*, 13: 25-42, 1982.
- 44-MOLINARI, J.; SNODGRASS, W.J. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series. In: *The environmental behaviour of Radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310. Vol.1.c.1-2. Vienna, 1990.
- 45-IYENGAR, M.A.R. The natural distribution of radium. In: *The environmental behaviour of Radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310. Vol.1.c.2-1. Vienna, 1990.
- 46-MIYAKE, Y.; SUGIMURA, Y.; TSUBOTA, H. Content of uranium, radium and thorium in river waters in Japan. In: ADAMS, J.H.S.; LOWDER, W.M. eds. *Natural radiation environment*, p.219-225, University of Chicago Press, Chicago, 1964.
- 47-PASCHOA, A.S.; BAPTISTA, G.B.; MONTENEGRO, E.C.; MIRANDA, A.C.; SIGAUD, G.M. *Radium-226 concentrations in the hydrographic basins near uranium mining and milling in Brazil*. Low Level Radioactive Waste Management (Proc. Mid-Year Topical Symp. Williamsburg, VA). Health Physics Society, East Weymouth, MA, p.337, 1979.
- 48-KOBAL, I.; KRISTAN, J.; SKOFLJANEC, M.; JERANCIK, S.; ANCIK, A. Radioactivity of spring and surface waters in the region of the uranium ore deposit at Zirovski Vrh. *J.Radioanal.Chem.*, 44: 307-315, 1978.

- 49–PAUL, A.C.; LONDHE, V.S.; PILLAI, K.C. Radium-228 and radium-226 levels in a river environment and its modification by human activities. In: GESELL, T.F.; LOWDER, W.M.; eds. *Natural Radiation Environment III*, Vol.2, p.1633-1654, Oak Ridge, TN, 1980.
- 50–IYENGAR, M.A.R.; MARKOSE, P.M. Monitoring of aquatic environment in the neighbourhood of the uranium mill at Jaduguda, Bihar. *Radiation Physics*, p. 473-485. (Proc.Symp.Bombay). Bhabha Atomic Research Centre, Bombay, 1970.
- 51–HOLTZMAN, R.B. Lead-210 (Ra-D) and polonium-210(Ra-F) in potable waters in Illinois. In: ADAMS, J.H.S.; LOWDER, W.M. eds. *Natural radiation environment*, p.227-237, University of Chicago Press, Chicago, 1964.
- 52–MICHEL, J.; MOORE, W.S. Radium-228 and radium-226 content of groundwater in fall line aquifers. *Health Phys.*, 38: 663-671, 1980.
- 53–ASIKAINEN, M. Natural radioactivity of groundwater and drinking water in Finland. *Rep.STL-A39*, p.1-24, Intitute of Radiation Protection, Helsinki, 1982.
- 54–ASIKAINEN, M.; KAHLOS, H. Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochim. Cosmochim.Acta*, 43: 1681-1686, 1979.
- 55–ASIKAINEN, M. Radium content and the radium-226/radium-228 activity ratio in groundwater from bedrock. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 45: 1375-1381, 1981.
- 56–PHILIPPE, M. On the natural radioactivity of potable waters in Saudi Arabia. *Health Phys.*, 46(4): 947-949, 1984.
- 57–KELKAR, D.N.; JOSHI, P.V. A rapid method for estimating radium and radon in water. *Health Phys.*, 17: 253-257, 1969.

- 58-TSAI, C.M.; WENG, P.S. Radium-226 concentrations in Taiwan hot spring and river waters. *Health Phys.*, 24: 429-430, 1973.
- 59-O'CONNEL, M.F.; KAUFMANN, R.F. Radioactivity associated with geothermal waters in the western United States. *Rep. ORP/LV-75-8A*, p.11-15. United States Environmental Protection Agency, Las Vegas, NV, 1976.
- 60-DENHAM, D.H.; WAITE, D.A. *Some practical applications of the lognormal distribution for interpreting environmental data*. (Proc.20th Annu.Health Phys.Soc. Mtg Buffalo, NY). Health Physics Society, East Weymouth, MA, 1975.
- 61-KAUFMANN, R.F.; BLISS, J.D. Effects of phosphate mineralization and phosphate industry on radium-226 in groundwater of central Florida. *Rep. EPA/520-6-77-010*. United States Environmental Protection Agency, Las Vegas, NV, 1977.
- 62-BROWNSCOMBE, A.J.; DAVY,D.R.; GILES, M.S.; WILLIAMS, A.R. Groundwater quality in the general area of the Yeelirrie uranium deposit, three baseline studies in the environment of the uranium deposit at Yeelirrie, western Australia. *Rep.AAEC/E-422*. Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Lucas Heights, 1978.
- 63-SALONEN,L. Natural radionuclides in groundwater in Finland. *Radiat.Prot.Dosim.*, 24: 163-166, 1988.
- 64-VON DÖBELN, W.; LINDELL, B. Some aspects of radon contamination following ingestion. *Arkiv för Fysik*, Bd 27(32):pp.531-572, 1964.
- 65-SOTO, J.; QUINDOZ,L.S.; DIAZ-CANEJA,N.; GUTIERREZ,I.; FERNANDEZ, P.L. ²²⁶Ra and ²²²Rn in natural waters in two typical locations in Spain. *Radiat.Prot.Dosim.*, 24(1/4):109-111, 1988.

- 66-YU, K.N.; GUAN,Z.J.; STOKES,M.J.; YOUNG, E.C.M. A preliminary study on the radon concentrations in water in Hong Kong and the associated health effects. *Appl.Radiat.Isot.*, Vol.45, n° 7, pp.809-810, 1994.
- 67-OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B.P.; SAMPA,M.H.O.; SILVA, B.L.R. Determinação de ^{226}Ra e ^{222}Rn em águas minerais da região de Águas da Prata. *Anais do III Encontro de Aplicações Nucleares*, Vol.1, pp. 235-239, Águas de Lindóia, 7-11 de Agosto, 1995.
- 68-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY,ATSDR. *CDC Subcommittee Report on Biological Indicator of Organ Damage*. U.S. Public Health Service, 1990.
- 69-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Risk Assessments Methodology. Environment Impact Statement, NESHAPS for Radionuclides. Background Information Document. Vol.1. *EPA/520/1-89-005*, 1989.
- 70-NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES (NAS). The effects on population of exposures to low levels of ionizing radiation. Report of the Committee of the Biological Effects of Ionizing Radiation (*BEIR I Report*), Washington, DC, 1972.
- 71-UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). *Genetic and Somatic Effects of Ionizing Radiation to the General Assembly*. Sales n° 86 IX.9. United Nations, New York, 1986.
- 72-HOBBS, C.; McCLELLAN, R. Radiation and radioactive materials. In: DOULL, J. et al., eds. *Casarett and Doull's Toxicology*. 3rd ed. Macmillan Publishing Co., Inc., New York, NY. pp.497-530, 1986.
- 73-RUBIN, P.; CASARETT, G. *Clinical Radiation Pathology*. W.B. Sanders Company, Philadelphia. p.33, 1968.

- 74-INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP).
The Compilation of Major Concepts and Quantities in use by ICRP. **ICRP Publication 42**, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- 75-METTLER, F.; MOSELEY, R. **Medical Effects of Ionizing Radiation**. New York, 1985.
- 76-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Drinking Water Criteria Document for Beta and Gamma Emitting Radionuclides**. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1991.
- 77-DUNNING, D.E.; LEGGET, R.W.; SULLIVAN, R.E. An assessment of health risks from radiation exposures. **Health Phys.**, 46: 1035-1051, 1984.
- 78-NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES (NAS). The effects on populations of exposure to low levels of ionizing radiation. Report of the Committee on Biological Effects of Ionizing Radiations (**BEIR III**). National Academy of Sciences, Washington, DC, 1980.
- 79-STEHNEY, A.F.; LUCAS, H.F. Studies on the radium content of humans arising from the natural radium of their environment. In: **Proc.First Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy**. Vol II. pp.49-54. Geneva. United Nations, 1956.
- 80-INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2. Ingestion dose. **ICRP Publication 67**. Pergamon Press, Oxford, 1993.
- 81-INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). Alkaline earth metabolism in adult man. **ICRP Publication 20**. Pergamon Press, Oxford, 1973.
- 82-CRAWFORD-BROWN, D.J. Cancer fatalities from waterborne radon (Rn-222). **Risk Analysis**, Vol.11, n°1, pp.135-143, 1991.

- 83-HURSH, J.; MORKEN, D.; DAVIS, T.; LOOVAS, A. The fate of Rn-222 ingested by man. *Health Phys.*, 11: 465-476, 1965.
- 84-UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). *Ionizing radiation: sources and biological effects*. United Nations, New York, 1982.
- 85-UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). *Exposures from natural sources of radiation*. United Nations, New York, 1984.
- 86-KENDALL, G.M.; FELL, T.P.; PHIPPS, A.W. A model to evaluate doses from radon in drinking water. *Radiological Prot.Bulletin*, 97: 7-8, 1988.
- 87-MAYS,C.W.; ROWLAND, R.E.; STEHNEY, A.F. Cancer risk from the lifetime intake of Ra and U isotopes. *Health Phys.*, 48(5): 635-647, 1985.
- 88-ROWLAND, R.E.; STEHNEY, A.F.; LUCAS, H.F. Dose-response relationships for radium-induced bone sarcomas. *Health Phys.*, 44(Supplement 1): 15-31, 1983.
- 89-FINKEL, A.J.; MILLER, C.E.; HASTERLIK, R.J. Radium-induced malignant tumors in man. In: MAYS, C.W.; JEE, W.S.S.; LLOYD, R.D.; STOVER, B.J.; DOUGHERTY, J.H. AND TAYLOR, G.N. eds.*Delayed Effects of Bone-Seeking Radionuclides*. pp.195-225. University of Utah Press, Salt Lake City, UT, 1969.
- 90-WRENN, M.E.; LIPSTEIN, J.; DURBIN, P.W.; STILL, E.; WILLIS, D.L.; HOWARD, B.; RUNDO, J. Uranium and radium metabolism. *Health Phys.*, 48: 601-633, 1985.
- 91-MAYS, C.W.; SPIESS, H.; TAYLOR, G.N.; LLOYD, R.D.; JEE, W.S.S. et al. Estimated Risk to Human Bone from ²³⁹Pu. In: JEE, W.S.S. ed.*Health Effects of Plutonium and Radium*. pp.343-362. J.W.Press. Salt Lake City, UT, 1976.

- 92-ROWLAND, R.E.; STEHNEY, A.F.; LUCAS, H.F. Dose-response relationships for female radium dial workers. *Rad.Res.*, 76: 368-383, 1978.
- 93-NORRIS, W.P.; SPECKMAN, T.W.; GUSTAFSON, P.F. Studies on the metabolism of radium in man. *Am.J.Roentgenol.Radium Ther.Nucl.Med.*, 73: 785-802, 1955.
- 94-MALETSKOS, C.J.; KEANE, A.T.; TELLES, N.C.; EVANS, R.D. Retention and absorption of ^{224}Ra and ^{232}Th and some dosimetric considerations of ^{224}Ra in human beings. In: MAYS, C.W.; JEE, W.S.S.; LLOYD, R.D.; STOVER, B.J.; DOUGHERTY, J.H.; TAYLOR, G.N. eds. *Delayed Effects of Bone-Seeking Radionuclides*. pp.29-49. University of Utah Press. Salt Lake City, UT, 1969.
- 95-SPIERS, F.W.; LUCAS, H.F.; RUNDO, J.; ANAST, G.A. Leukemia incidence in the U.S. dial painters. *Health Phys.*, 44(Supplement 1): 65-72, 1983.
- 96-FISENNE, I.M.; KELLER, H.W. The world wide distribution of radium-226 in ashed human bone. In: *U.S.Department of Energy Environmental Measurements Laboratory Report EML-356*, Environmental Measurements Laboratory, 376. Hudson Street, New York, NY. pp.I-47-I-58, 1979.
- 97-RAJEWSKY, B.; BELLOCH-ZIMMERMANN, V.; LOHR, E.; STAHLHOFEN, W. ^{226}Ra in human embryonic tissue, relationship of activity to the stage of pregnancy, measurement of natural ^{226}Ra occurrence in the human placenta. *Health Phys.*, 11: 161-169, 1965.
- 98-MUTH, H.; GLOBEL, B. Age dependent concentration of ^{226}Ra in human bone and some transfer factors from diet to human tissues. *Health Phys.*, 44(Supplement 1): 113-121, 1983.
- 99-CROSS, F.T.; HARLEY, N.H.; HOFMANN, W. Health effects and risk from ^{222}Rn in drinking water. *Health Phys.*, 48: 649-670, 1985.

- 100—CRAWFORD-BROWN, D.J.; COTHERN, C.R. A Bayesian analysis or scientific judgement of uncertainties in estimating risk due to ^{222}Rn in U.S. Public Drinking Water Supplies. *Health Phys.*, 53(1): 11-21, 1987.
- 101—ANDERSSON, I.; NILSSON, I. Exposure following ingestion of water containing ^{222}Rn . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Assessment of radioactivity in man*. p.317. Vienna, 1964.
- 102—ANDREEV, C. The techniques of determining the radiation doses absorbed during whole body alpha therapy and some results for peroral administration of ^{222}Rn water. *Med. Radiol.*, 8: 69-76, 1963.
- 103—SUOMELA, M.; KAHLOS, M. Studies on the elimination rate and radiation exposures following ingestion of ^{222}Rn rich water. *Health Phys.*, 23: 641-652, 1972.
- 104—CRAWFORD-BROWN, D.J. The biokinetics and dosimetry of radon-222 in the human body following ingestion of groundwater. *Env. Geochem. Health*, 11: 10-17, 1989.
- 105—CORREIA, J.A.; WEISE, S.B.; CALLAHAN, R.J.; STRAUSS, H.W. *The kinetics of ingested ^{222}Rn in humans determined from measurements with ^{133}Xe* . Massachusetts General Hospital, Boston, MA, unpublished report, 1987.
- 106—INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). Reference man: anatomical, physiological and metabolic characteristics. *ICRP Publication 23*. Oxford, Pergamon Press, 1975.
- 107—INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). Recommendations of the ICRP. Annals of the ICRP1(3). *ICRP Publication 26*. Oxford, Pergamon Press, 1977.

- 108-INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. *Mapa geológico do Estado de São Paulo (escala 1:500 000)*/Coord. FERNANDO FLÁVIO MARQUES DE ALMEIDA et al. Vol.I. São Paulo, 1981.
- 109-ROSS, J.L.S; MOROZ, I.C. *Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo (escala 1:500 000)*. Vol.I. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- 110-COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (Cetesb). *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo*. São Paulo, 1993.
- 111-FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. *Brasil em números 1995/1996*. Centro de Documentação e Disseminação de Informações. Rio de Janeiro, 1996.
- 112-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 16ed. New York, 1985.
- 113-COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (Cetesb). *Manual de Coleta e Preservação de Amostras de Água*/ Coord. EDMUNDO GARCIA AGUDO et al. São Paulo, 1987.
- 114-OLIVEIRA, J. *Determinação de ^{226}Ra e de ^{228}Ra em águas minerais da região de Águas da Prata*. Dissertação de Mestrado. São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1993.
- 115-GODOY, J.M. Methods for measuring radium isotopes: gross alpha and gross beta counting. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The environmental behaviour of Radium*. Technical Report Series,310. Vol.1. c.3-5. Vienna, 1990.

- 116-INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA. Departamento de Proteção Radiológica Ambiental. *Manual de Procedimentos Analíticos*. Rio de Janeiro, 1987.
- 117-GODOY, J.M.; SCHUTELKOPF, H. Considerations about the ^{226}Ra gross alpha counting determination. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, 3(2): 329-335, 1987.
- 118-JEFFERY, G.H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5ed. Longman Group, United Kingdom, 1992.
- 119-MATHESS, G. *The properties of groundwater*. John Willey & Sons, New York, 1982.
- 120-PECEQUILO, B.R.S.; ASSUNÇÃO, S.P.P. *Análise de Radioatividade em Mananciais Utilizados para Abastecimento Público (Relatórios das Análises Alfa e Beta Total/ Relatórios Internos)*. Departamento de Radioproteção Ambiental, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Termo de Cooperação Técnico-Científica Multidisciplinar nº 0004/92 - CNEN/SP - IPEN - SABESP, 1995.
- 121-PECEQUILO, B.R.S.; ASSUNÇÃO, S.P.P. *Análise de Radioatividade em Mananciais Utilizados para Abastecimento Público (Relatórios das Análises Alfa e Beta Total/ Relatórios Internos)*. Departamento de Radioproteção Ambiental, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Termo de Cooperação Técnico-Científica Multidisciplinar nº 0004/92 - CNEN/SP - IPEN - SABESP, 1996.
- 122-PECEQUILO, B.R.S.; PERES, A.C. *Análise de Radioatividade em Mananciais Utilizados para Abastecimento Público (Relatórios das Análises Alfa e Beta Total/ Relatórios Internos)*. Departamento de Radioproteção Ambiental, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Termo de Cooperação Técnico-Científica Multidisciplinar nº 0004/92 - CNEN/SP - IPEN - SABESP, 1997.

- 123-AIETA, E.M.; SINGLEY, J.E.; TRUSSELL, A.R.; THORBJARNARSON, K.W.; MCGUIRRE, M.J. Radionuclides in drinking water. *J.Am. Water Works Assoc.*, 79(4): 144, 1987.
- 124-DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). *Código de Águas Minerais*. Decreto-Lei nº 7.841, de 8 de Agosto de 1945.
- 125-SZIKSZAY, M. *Geoquímica das águas*. Boletim IG-USP, série didática nº5. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1993.
- 126-ANDRADE LIMA, R. *Avaliação da dose na população da região urano-fosfática do nordeste que utiliza os recursos hídricos da região*. Tese de Doutorado. São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1996.
- 127-BRUMINI, R. *Câncer no Brasil: dados histopatológicos*. Ministério da Saúde. 1982.