



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DOS ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO DE MEIAS-VIDAS
LONGAS, ^{226}Ra e ^{228}Ra , EM ÁGUAS MINERAIS UTILIZADAS NOS
BALNEÁRIOS DE CAXAMBU (MG) E ÁGUAS DE LINDÓIA (SP)**

SERGIO GARCIA NEGRÃO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear
– Aplicações.

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Joselene de Oliveira

SÃO PAULO
2012

Dedico este trabalho ao eterno Deus Altíssimo, o Senhor, o Possuidor dos céus e da Terra, aos meus pais e todos os meus familiares, que sempre tem ajudado, colaborado, com carinho e compreensão em toda esta jornada.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Joselene de Oliveira, pela valiosa, dedicada colaboração, compreensão, acompanhamento e incentivo na realização deste trabalho.

Ao IPEN por fornecer toda infra-estrutura de suas instalações acadêmicas e laboratoriais que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Laboratório de Radiometria Ambiental da Gerência de Metrologia das Radiações, pela infra-estrutura fornecida que permitiu as realizações das análises radioquímicas e radiométricas no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca pela atenção e colaboração.

Às secretárias do departamento e da pós-graduação, pela colaboração e gentileza.

Aos meus colegas da sala de bolsistas do Laboratório de Radiometria Ambiental: Ademar Ferreira, Flávia Lapa, Alice Costa, Lívia Barros, Fabíola Pedroso e Reginaldo Aquino, e ex-bolsistas: Sueli de Jesus, Luciana Sousa, Lucas Costa, Lúcia Vieira, pela amizade, apoio e companheirismo durante esse tempo de convívio.

Ao pessoal do Laboratório de Radiometria Ambiental: Michelle de Sá, Sandra Damatto Moreira, Marcos Medrado de Alencar, pela colaboração e apoio.

Aos alunos, funcionários, professores, gerência de ensino do IPEN, pela colaboração e incentivo demonstrado.

À Dra. Jaqueline de Moraes Cunha, do “Serviço de Crenologia do Balneário de Caxambu, MG”, pela colaboração, que nos acompanhou em todos os momentos em Caxambu.

Aos colegas de trabalho: Daniel Hirata, Monique Moura, Cláudia Deccó, Beatriz Nunes, Lizandra Fonseca, Angela Nogueira, Camila Dantas, Jose Zambon, Cláudio Souza,

César Alves, Iramildo Silva, Cleber S. Cordovil, Maria Cecília Pereira, Erica L. Bezerra, e tantos outros pelas oportunas manifestações de companheirismo e de encorajamento.

À minha esposa, Marcia Fernandes de Castro Negrão, pela dedicação, compreensão, incentivo e colaboração.

Aos meus pais Nelson Garcia Negrão e Ires Martins Ferreira Negrão, pela dedicação e apoio.

Aos meus irmãos e irmãs: Carlos Alberto Negrão, Roberto Garcia Negrão, Nelson Francisco Garcia Negrão, Elisabete Garcia Negrão Watanabe, Celso Garcia Negrão, Célia Maria Garcia Negrão, pelo apoio, dedicação, colaboração e incentivo.

Aos meus sobrinhos e sobrinhas: Tatiane Terumi Negrão Watanabe, Camila Almeida Sampaio Negrão, Maria Fernanda Negrão de Sousa, Rodrigo Negrão de Sousa, Tiago Shigueo Negrão Watanabe e outros, pelo apoio e incentivo.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para meu aprendizado.

**DETERMINAÇÃO DOS ISÓTOPOS NATURAIS DE RÁDIO DE MEIAS-VIDAS
LONGAS, ^{226}Ra e ^{228}Ra , EM ÁGUAS MINERAIS UTILIZADAS NOS
BALNEÁRIOS DE CAXAMBU (MG) E ÁGUAS DE LINDÓIA (SP)**

Sergio Garcia Negrão

RESUMO

Este trabalho teve por objetivos estudar a distribuição das concentrações de atividade dos isótopos de rádio de meias-vidas longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra , em amostras de águas minerais coletadas no Balneário de Caxambu (MG) e no Balneário de Águas de Lindóia (SP). Foram observadas concentrações de atividade de ^{228}Ra relativamente aumentadas em relação às de ^{226}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário de Caxambu. As concentrações elevadas de carbonatos e bicarbonatos destas águas podem resultar em um conseqüente aumento da solubilidade dos isótopos de Ra e pode ter um papel importante para a distribuição do ^{228}Ra e para as reações de equilíbrio entre as fases sólida e líquida das soluções. No Balneário de Caxambu, as concentrações de atividade médias aritméticas variaram de 83 mBq L⁻¹ a 3599 mBq L⁻¹ e de 60 mBq L⁻¹ a 4481 mBq L⁻¹ para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. O maior valor de atividade de ^{226}Ra foi observado nas águas da Fonte Venâncio, enquanto que a concentração máxima de ^{228}Ra foi determinada na Fonte Ernestina Guedes. As razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ variaram de 0,079 (Fonte Conde D'Eau e Princesa Isabel) a 4,2 (Fonte Mairink II). Em Águas de Lindóia as concentrações de atividade médias aritméticas variaram de 4,6 mBq L⁻¹ a 41 mBq L⁻¹ e de 30 mBq L⁻¹ a 54 mBq L⁻¹ para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. O maior valor de atividade de ^{226}Ra foi observado nas águas da Fonte Engarrafada São Jorge, enquanto que a concentração máxima de ^{228}Ra foi determinada na Fonte Santa Filomena (torneira pública 2). As razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ variaram de 1,2 (Fonte Engarrafada São Jorge) a 9,1 (Fonte Engarrafada Jatobá 1). A exposição de indivíduos do público à radiação natural em virtude do consumo das águas minerais também foi avaliada neste trabalho. As doses efetivas foram estimadas utilizando-se um modelo dosimétrico conservativo, e integrando-se os

resultados ao longo de 70 anos de vida de um indivíduo adulto, após a incorporação de ^{226}Ra e ^{228}Ra . Os resultados desta avaliação radiossanitária demonstraram que o nível de referência de dose efetiva comprometida recomendado pela Organização Mundial de Saúde de $0,1 \text{ mSv a}^{-1}$ foi ultrapassado em quase todas as fontes de Caxambu, exceto para a Fonte Viotti, Fonte Dom Pedro e Fonte Dona Leopoldina. Em Águas de Lindóia e Lindóia as maiores doses efetivas comprometidas obtidas foram $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{226}Ra (Fonte engarrafada São Jorge) e $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{228}Ra (Fonte Santa Filomena – torneira pública 2). Estes valores são menores que o limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde. Doses efetivas comprometidas de até $7,4 \cdot 10^{-1} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{226}Ra (Fonte Venâncio, Caxambu) e $2,2 \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{228}Ra (Fonte Ernestina Guedes, Caxambu) foram estimadas no presente trabalho. No caso do ^{226}Ra , este valor representa menos que 31% da dose efetiva média anual atribuída a radioatividade natural. Contudo, no caso do ^{228}Ra , o limite anual de dose efetiva comprometida recomendado pela ICRP (considerando-se todas as fontes de exposição da população mundial à radiação) foi excedido não só na Fonte Ernestina Guedes, mas também na Fonte Beleza.

**DETERMINATION OF LONG-LIVED NATURAL Ra ISOTOPES, ^{226}Ra e ^{228}Ra ,
IN MINERAL AND SPRING WATERS FROM CAXAMBU (MG)
AND ÁGUAS DE LINDÓIA (SP) SPAS**

Sergio Garcia Negrão

ABSTRACT

The aim of this work was to study the long-lived Ra isotopes, ^{226}Ra and ^{228}Ra , natural distribution in mineral and spring waters from Caxambu (MG) and Águas de Lindóia (SP) waterparks. In Caxambu mineral waters it was observed ^{228}Ra activity concentrations slightly higher than those of ^{226}Ra . The elevated content of carbonates and bicarbonates of these waters can result in an increased solubility of the both Ra isotopes and may play an important role for the fate of ^{228}Ra and its equilibrium distribution between solid and liquid phases. In Caxambu Thermal Spa, arithmetic mean activities ranged from 83 mBq L^{-1} to 3599 mBq L^{-1} and from 60 mBq L^{-1} to 4481 mBq L^{-1} for ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively. The highest ^{226}Ra activity was found in Venancio Spring, while the maximum ^{228}Ra activity value was determined in Ernestina Guedes. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios varied from 0.079 (Conde D'Eau and Princesa Isabel Spring) to 4.2 (Mairink II Spring). In Águas de Lindóia, arithmetic mean activities ranged from 4.6 mBq L^{-1} to 41 mBq L^{-1} and from 30 mBq L^{-1} to 54 mBq L^{-1} for ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively. The maximum ^{226}Ra activity concentration was found in the bottled mineral water São Jorge, while the higher ^{228}Ra activity concentration was determined in Santa Filomena Spring (public station 2). $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios varied from 1.2 (bottled mineral water São Jorge) to 9.1 (bottled mineral water Jatobá 1). This work also performed the dose assessment due to the ingestion of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Caxambu and Águas de Lindóia mineral and spring waters. The committed effective doses were estimated by using a conservative dosimetric model and

taking into account the results over a lifetime (70 years) following intake of both long-lived Ra isotopes. The results from this radiological evaluation showed that the guidance committed effective dose level of 0.1 mSv y^{-1} recommended by World Health Organization was exceeded in almost all samples studied in Caxambu, except for Viotti Spring, Dom Pedro Spring and Dona Leopoldina Spring. In Águas de Lindóia and Lindóia, the highest committed effective doses estimated were $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ mSv y}^{-1}$ for the intake of ^{226}Ra (bottled mineral water São Jorge) and $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ mSv y}^{-1}$ for ^{226}Ra (Santa Filomena spring – station 2). Both values are below the limit recommended by World Health Organization. The maximum committed effective doses per year obtained in this work were $7.4 \cdot 10^{-1} \text{ mSv y}^{-1}$ for ^{226}Ra (Venancio Spring) and 2.2 mSv y^{-1} for ^{228}Ra (Ernestina Guedes Spring). Considering the case of ^{226}Ra intake via mineral water, the dose obtained represents less than 31 % of the average effective dose attributable annually from natural background radiation. However, in the case of ^{228}Ra the annual committed effective dose limit recommended by ICRP (considering all sources of radiation exposure for the world population) was exceeded not only in Ernestina Guedes Spring, but also in Beleza Spring.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	1
1.1 Considerações gerais da radioatividade natural em águas minerais naturais	1
1.1.1 Características das águas minerais e seus efeitos na saúde humana.	5
1.1.2 Classificação Crenoqueimioterápica	8
1.1.2.1 Terapias usadas em crenobalneários	9
1.1.3 Estudos que abordam algumas características e análises das águas minerais	9
1.2 Objetivos do presente trabalho	14
2. DESCRIÇÃO DAS REGIÕES DE ESTUDO	16
2.1 Descrição da região de Águas de Lindóia	16
2.1.1 Características gerais da região de Águas de Lindóia	20
2.2 Descrição da região de Caxambu	23
2.2.1 Características gerais da área de Caxambu	25
3. AVALIAÇÃO DAS DOSES EFETIVAS COMPROMETIDAS DEVIDO A INGESTÃO DE ÁGUAS MINERAIS	29
3.1 Padrões de qualidade da água utilizada para consumo humano: recomendações da Organização Mundial da Saúde quanto à presença de radioatividade (OMS, 2006)	29
3.1.1 Avaliação dos efeitos na saúde	31
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 Amostragem das águas minerais	33
4.1.1 Amostragem das águas minerais em Águas de Lindóia (SP)	33
4.1.2 Amostragem das águas minerais em Caxambu (MG)	33
4.2 Determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra pelas contagens alfa e beta total	34
4.3 Determinações das eficiências de contagens	38

4.3.1 Determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra	38
4.3.2 Determinação da eficiência de contagem beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra	39
4.3.3 Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6. CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Esquema de decaimento das séries radioativas naturais do ^{238}U e do ^{232}Th6	
FIGURA 2 – Localização da área de estudo em Águas de Lindóia (SP)17	
FIGURA 3 - Balneário Municipal João de Águia Pupo.....18	
FIGURA 4 - Mapa geológico-estrutural simplificado da área estudada e pontos de amostragem das águas.....19	
FIGURA 5- Representação no diagrama Piper em Águas de Lindóia20	
FIGURA 6 – Mapa geológico regional.....22	
FIGURA 7 - Localização de Caxambu (MG)24	
FIGURA 8 - Representação das fontes do Parque de Caxambu-MG, de acordo com o diagrama de Piper25	
FIGURA 9 - Balneário Parque das Águas na cidade de Caxambu (MG).....26	
FIGURA 10 – Mapa geológico da região de Caxambu-MG.28	
FIGURA 11 - Síntese das recomendações estabelecidas para a presença de radioatividade na água potável a partir do nível de referência de dose de $0,1 \text{ mSv ano}^{-1}$31	
FIGURA 12 - Esquema do procedimento para determinação radioquímica de ^{226}Ra e ^{228}Ra35	
FIGURA 13 - Detector proporcional de baixa radiação de fundo e fluxo gasoso, modelo Berthold LB 770.....36	

FIGURA 14 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas estudadas do Balneário de Caxambu, Março de 2011.....	45
FIGURA 15 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas estudadas do Balneário de Águas de Lindóia e engarrafadoras de Lindóia, Maio de 2011.....	46
FIGURA 16 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas estudadas do Balneário de Águas de Lindóia e engarrafadoras de Lindóia, Junho de 2011.....	46
FIGURA 17 - Distribuição das doses efetivas comprometidas devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário de Caxambu, Março de 2011.	50
FIGURA 18 - Distribuição das doses efetivas comprometidas devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia, Maio de 2011.....	51
FIGURA 19 - Distribuição das doses efetivas comprometidas devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia, Junho de 2011.	51

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1 - Eficiências de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra , eficiências beta total para os filhos do ^{226}Ra e beta total para ^{228}Ra determinadas no detector proporcional de fluxo gasoso Berthold LB 770.	41
TABELA 2 - Concentrações médias aritméticas de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (em $\text{mBq L}^{-1} \pm$ desvio padrão) das águas minerais do Balneário Municipal de Caxambu (MG), Março de 2011.	44
TABELA 3 - Concentrações médias aritméticas de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (em $\text{mBq L}^{-1} \pm$ desvio padrão) das águas minerais do Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia (SP), Maio de 2011.	44
TABELA 4 - Concentrações médias aritméticas de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (em $\text{mBq L}^{-1} \pm$ desvio padrão) das águas minerais do Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia (SP), Junho de 2011.	45
TABELA 5 - Doses efetivas comprometidas (mSv a^{-1}) devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário de Caxambu (Março/ 2011).	49
TABELA 6 - Doses efetivas comprometidas (mSv a^{-1}) devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia (Maio/ 2011).	49
TABELA 7 - Doses efetivas comprometidas (mSv a^{-1}) devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia (Junho/ 2011).	50

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

1.1 Considerações gerais da radioatividade natural em águas minerais naturais

A radioatividade ambiental se origina de várias fontes naturais e artificiais. O Comitê das Nações Unidas que estuda os efeitos da radiação atômica, cuja denominação em inglês é “The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation – UNSCEAR” estima que a exposição humana a fontes naturais de radiação contribui para aproximadamente 98% da dose de radiação normalmente recebida pela população (excluindo-se as exposições médicas) (UNSCEAR, 2000; ICRP, 2000). A contribuição da produção de energia nuclear e dos testes com armas nucleares representam uma fração muito pequena da dose total. A exposição média global da população a fontes naturais de radiação é cerca de $2,4 \text{ mSv a}^{-1}$ (UNSCEAR, 2000). Este valor pode variar amplamente de local para local em função de vários fatores, tais como a altura acima do nível do mar, as quantidades e tipo dos radionuclídeos presentes nos solos, rochas e sedimentos, e as quantidades incorporadas pelo homem em função dos hábitos regionais via ingestão de água, alimentos e inalação. A contribuição da água potável para a exposição total também é pequena e é proveniente da presença de radionuclídeos das séries radioativas naturais do urânio e do tório (UNSCEAR, 2000; WHO, 2006).

Existem algumas regiões, tais como, por exemplo, Kerala na Índia e o Planalto de Poços de Caldas no Brasil, aonde os níveis de radioatividade natural de fundo são aumentados, resultando em uma exposição da população local até 10 vezes acima do valor médio global de $2,4 \text{ mSv a}^{-1}$. Entretanto, efeitos deletérios na saúde humana decorrentes destas exposições aumentadas não foram estatisticamente evidenciados nestes locais (UNSCEAR, 2000; ICRP, 2000).

Estudos sobre a distribuição de radionuclídeos naturais em águas subterrâneas tem despertado interesse da comunidade acadêmica nas áreas de fisioterapia, geoquímica ambiental e hidrologia. As substâncias radioativas naturais em águas minerais e água potável originam-se da dissolução de gases e minerais presentes nas rochas que compõe os aquíferos. Os padrões de qualidade destas águas subterrâneas dependem das condicionantes hidrológicas, tais como: propriedades físico-químicas e características

geológicas do aquífero. A geologia tem grande influência na ocorrência de radionuclídeos naturais na água. Suas concentrações são variáveis e dependem da natureza e tipologia das rochas, assim como da litologia predominante em um dado cenário. Águas subterrâneas provenientes de aquíferos em rochas fraturadas do embasamento cristalino, por exemplo, podem apresentar concentrações relativamente aumentadas de radioatividade natural (Iyengar, 1990; Godoy & Godoy, 2006).

As águas minerais são águas subterrâneas apropriadas para o engarrafamento e consumo humano e geralmente apresentam mais que 1 g L^{-1} de sólidos totais dissolvidos (STD) (Kozłowska *et al.*, 2007). Outras águas potáveis engarrafadas e comercializadas são as águas consideradas medicinais, as quais podem ser classificadas de acordo com a concentração de sais dissolvidos, tanto em águas doces ($\text{STD} < 1 \text{ g L}^{-1}$) ou minerais, mas neste caso devem conter componentes benéficos ao organismo humano (Kozłowska *et al.*, 2007). Existem também vários tipos de águas subterrâneas engarrafadas comercialmente, as quais não são classificadas nem como minerais, nem como medicinais. Muitas vezes, estas águas também podem ser denominadas potáveis de mesa.

Em vários países, observa-se uma tendência aumentada em se substituir as águas de abastecimento público por águas minerais engarrafadas para consumo humano. Estas práticas aumentam a probabilidade de ingestão de altas concentrações de radionuclídeos naturais dissolvidos nas mesmas, principalmente de produtos de decaimento das séries radioativas do urânio e do tório (Desideri *et al.*, 2007a). Sabe-se que várias fontes de água mineral apresentam concentrações elevadas de rádio e radônio. As concentrações de ^{226}Ra em águas minerais podem atingir mais de $3,7 \text{ Bq L}^{-1}$, valores muitas vezes maiores que aqueles reportados normalmente na água de abastecimento público (Cothorn & Rebbers, 1990; Desideri *et al.*, 2007b).

O nível máximo de contaminação estabelecido pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) de 185 mBq L^{-1} (para a soma das concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra) e de 556 mBq L^{-1} para a atividade alfa total, excluindo-se nestes casos as contribuições dos isótopos de urânio e do radônio. Levando-se em conta sua radiotoxicidade, o rádio é considerado um dos mais importantes radionuclídeos de ocorrência natural. Devido sua similaridade química com o cálcio, quando dissolvido

das rochas, esse radionuclídeo torna-se parte integrante da cadeia biológica, e ao ingerir água potável por muitos anos pode aumentar o risco de cancer (Kitto *et al.*, 2005).

Além disso, outros radionuclídeos naturais tais como ^{238}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po e ^{228}Ra estão frequentemente dissolvidos nas águas potáveis e suas concentrações podem variar amplamente (Cothorn & Rebbers, 1990). Contudo, do ponto de vista de radioproteção, os resultados de várias pesquisas indicam que apenas ^{222}Rn , ^{226}Ra e ^{228}Ra tem sido detectados em concentrações que podem ser preocupantes do ponto de vista da saúde humana (Desideri *et al.*, 2007b; Jia *et al.*, 2009). Neste contexto, ^{226}Ra e ^{228}Ra são os isótopos de rádio mais críticos devido suas meias-vidas longas, 1.600 anos e 5,75 anos, respectivamente. Como o comportamento químico do rádio no ser humano é similar ao do cálcio, os isótopos de rádio tendem a se acumular no esqueleto após a sua ingestão. Embora as atividades de ^{232}Th sejam maiores que as de ^{238}U na natureza (Lasheen *et al.*, 2007), em alguns cenários processos geoquímicos podem ocasionar a concentração de urânio e resultar em um aumento das concentrações de ^{226}Ra em relação ao ^{228}Ra nestas águas naturais, justificando a realização de estudos dos níveis de radioatividade natural nas águas envasadas para consumo humano, com a finalidade de garantir alta qualidade das águas potáveis adquiridas.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) produz as normas internacionais que regulamentam os padrões de qualidade da água e da saúde humana, os quais são adotados por vários países desenvolvidos e em desenvolvimento. No documento “Guidelines for Drinking Water Quality”, 2nd ed., 1993 (WHO, 1993), são recomendados como padrões de qualidade para a presença de radioatividade na água potável, as atividades alfa total e beta total. Estes valores foram fixados como $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ e $1,0 \text{ Bq L}^{-1}$ para as atividades alfa total e beta total, respectivamente. Na edição mais recente deste documento (3rd ed.) (WHO, 2006), os limites recomendados para radionuclídeos naturais ou liberados no meio ambiente foram revistos, e o valor da radioatividade alfa total foi elevado para $0,5 \text{ Bq L}^{-1}$. Em ambos os documentos, a estimativa adequada da dose total advinda da ingestão de água para consumo humano pressupõe a dose de $0,1 \text{ mSv ano}^{-1}$. Este valor compreende 10% do nível de isenção recomendado pela “International Commission on Radiological Protection” (ICRP) para a presença de radioatividade na água e alimentos, considerando-se situações de exposições prolongadas dos indivíduos do público (ICRP, 2000; WHO, 2006). Este

valor é adotado pela maior parte dos Estados-Membro da OMS, pela Comunidade Européia e pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO). Desta forma, nenhum efeito adverso à saúde humana advindo da presença de radioatividade na água potável é esperado se as concentrações dos radionuclídeos presentes estiverem abaixo do nível recomendado de dose (equivalente a dose efetiva comprometida menor que $0,1 \text{ mSv ano}^{-1}$).

Como as doses totais advindas da ingestão devem ser estimadas, os valores brutos das medidas alfa total e beta total não podem ser utilizados nesses cálculos. Neste caso, as dose total decorrente da ingestão é calculada pela somatória das doses atribuídas aos radionuclídeos presentes na água, principalmente os emissores de partículas alfa, considerados os mais perigosos quando ingeridos pelo homem.

As recomendações da OMS podem ser aplicadas às águas de abastecimento e águas engarrafadas, definidas no documento, como água potável. Porém, é importante esclarecer que não existem limites oficiais para a presença de radioatividade que se apliquem as águas minerais engarrafadas e às fontes minerais. No entanto, atualmente, um percentual não-negligenciável da população consome regularmente as águas minerais engarrafadas e bebidas fabricadas a partir das mesmas (Kovács *et al.*, 2005), tornando a ingestão destas águas um elemento importante da dieta humana. Conseqüentemente, a monitoração dos níveis de radioatividade natural em águas minerais tem despertado grande interesse da comunidade científica (Baradacs *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2001). A produção Brasileira de águas minerais engarrafadas cresceu de $1,8 \cdot 10^9 \text{ L ano}^{-1}$ em 1997 para cerca de $5,0 \cdot 10^9 \text{ L ano}^{-1}$ em 2009 (DNPM, 2009), a região sudeste sendo responsável por mais de 65% da produção do país.

No Brasil, a Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde (MS, 2004) estabeleceu, entre outros parâmetros, os níveis de triagem que conferem a potabilidade da água do ponto de vista radiológico os valores de concentrações de atividade que não excedem a $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ para alfa total e 1 Bq L^{-1} para beta total. Em dezembro de 2011, o Ministério da Saúde (MS, 2012), na portaria nº 2914 de 12/12/2011, alterou o limite de 0,1 para $0,5 \text{ Bq L}^{-1}$ para alfa total, e mantendo inalterado o limite para beta total. Essa mesma portaria determina que, se os limites estabelecidos forem ultrapassados, deve ser realizada análise específica para os radionuclídeos possivelmente presentes (MS, 2012).

1.1.1 Características das águas minerais e seus efeitos na saúde humana

A qualidade das águas subterrâneas depende em grande parte da hidrologia, das condições físico-químicas e das características geológicas dos aquíferos (Labidi *et al.*, 2010). Estas águas subterrâneas que apresentam alto valor de sólidos totais dissolvidos (STD), podem conter concentrações aumentadas de isótopos radioativos emissores de partículas alfa e beta que são indesejáveis ao envase das mesmas.

O termo “água mineral natural” é definido pela legislação Européia e por um código padrão internacional (Codex International Standard) como águas que se originam de um aquífero ou depósito, que diferem de água tratada quanto à sua pureza original e seu conteúdo de sais minerais, traços de minerais e outros constituintes, cuja composição deve permanecer constante ao longo do tempo (Cemek *et al.*, 2007). As águas minerais naturais fornecem uma fonte essencial de íons benéficos à saúde humana, tais como fluoreto, cloreto, cálcio, magnésio, potássio, sódio, iodo, bromo, boro, ferro, manganês, zinco, selênio e silício, dentre muitos outros (Dušan *et al.*, 2010).

Alguns países como a Alemanha, avaliam os efeitos da ingestão de água na saúde humana pela composição química das águas minerais, baseando-se na concentração mínima de sais minerais dissolvidos (Misund *et al.*, 1999).

A maioria das águas termais e águas minerais são provenientes de regiões vulcânicas no mundo, surgem tanto como resultado de eventos eruptivos, quanto como de manifestações hidrotermais. Em vários destes locais desenvolveram-se balneários e estâncias hidrotermais, conhecidos como Spas (*salute per acqua*), melhorando o bem estar social, econômico, devido a aplicações úteis das fontes geotermiais tais como: produção de calor para uso doméstico, fornecimento de gás quente, e a produção de energia (Cruz & França, 2006).

Quanto aos efeitos benéficos à saúde humana, as águas minerais podem ser classificadas como: águas diuréticas, águas catárticas (com propriedades de limpeza, purificação, facilitando as funções hepato-biliares e estimulando funcionalidade do

intestinal diretamente ou indiretamente), águas com propriedades antiflogísticas (antiinflamatórias).

Os radionuclídeos das séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th são elementos radioativos naturais e também podem ser encontrados nas águas minerais naturais. O isótopo ^{226}Ra é um elemento intermediário da série do ^{238}U , está presente na crosta terrestre e após decaimentos sucessivos forma o ^{206}Pb , estável. O isótopo do ^{228}Ra , é um elemento da série de decaimento radioativo natural do ^{232}Th , que após vários decaimentos forma o ^{208}Pb estável (FIG. 1).

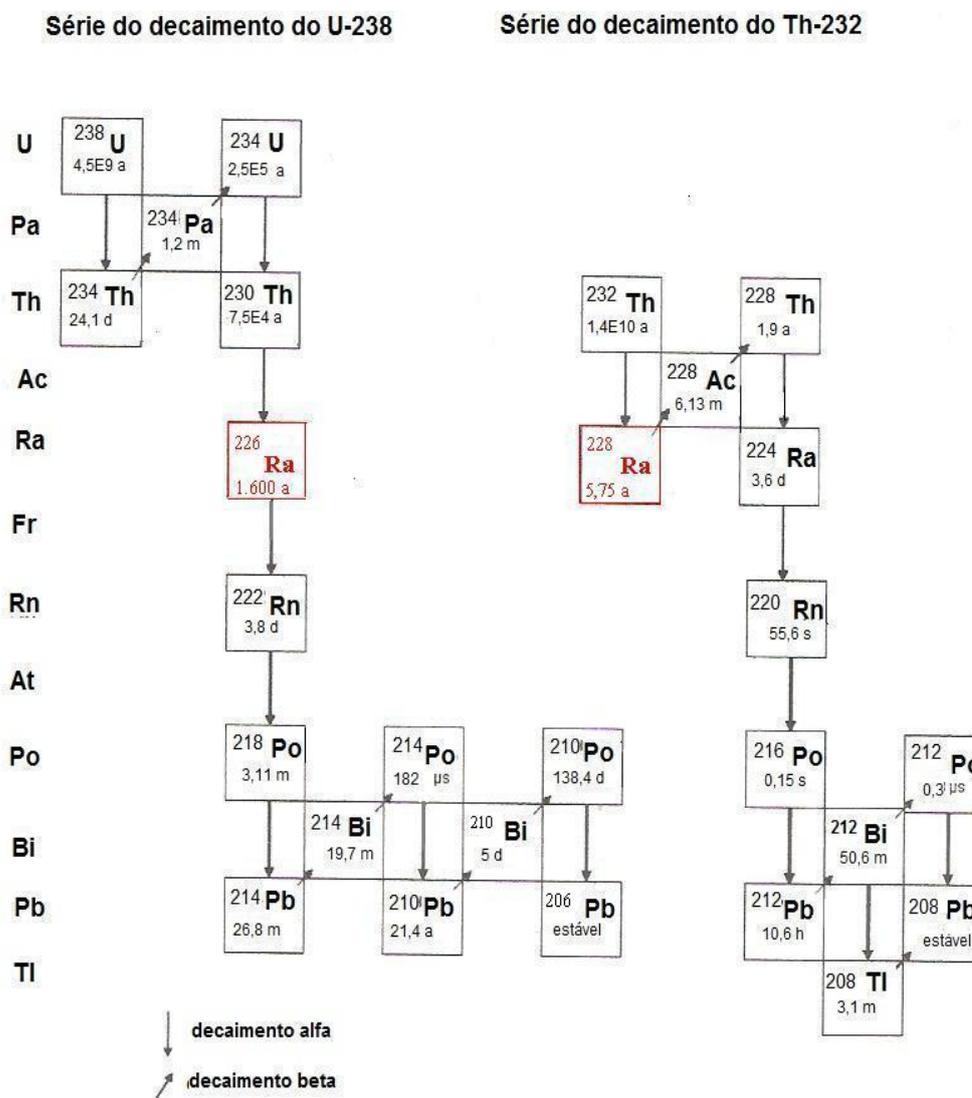


FIGURA 1 – Esquema de decaimento das séries radioativas naturais do ^{238}U e do ^{232}Th (Adaptado de Bonotto & Silveira, 2006).

A classificação das águas minerais segundo a composição iônica predominante, pode ser subdividida em: águas bicarbonatadas, águas sulfatadas, águas salgadas ou cloretadas, e águas sulfurosas. Se na composição química da água existe mais que um ânion predominante, podemos ter águas cloretadas-sulfatadas, bicarbonatadas-sulfatadas, dentre outras. A caracterização química é completada por cátions de metais alcalinos tais como lítio, sódio, potássio, ou cátions alcalino-terrosos tais como cálcio, magnésio, estrôncio e berílio (Petraccia *et al.*, 2006).

Quanto ao resíduo seco a 180 °C (expresso em sais totais em gramas após evaporação de 1 L de água mineral a 180 °C), as águas minerais podem ser classificadas em (Petraccia *et al.*, 2006):

- águas com muito baixo conteúdo mineral (resíduo seco $< 50 \text{ mg L}^{-1}$);
- águas com baixo conteúdo mineral (resíduo seco > 50 e $< 500 \text{ mg L}^{-1}$);
- águas com médio conteúdo mineral (resíduo seco > 500 e $< 1500 \text{ mg L}^{-1}$); e
- águas ricas em minerais (resíduo seco $> 1500 \text{ mg L}^{-1}$).

Dentre as inúmeras aplicações das águas minerais, podemos citar:

a) as águas com conteúdo mineral muito baixo, representam cerca de 9% das águas engarrafadas que estão no mercado; estas águas tem efeito diurético e são indicadas para cálculos urinários; remoção do ácido úrico e são utilizadas para hipertensão, uma vez que tem baixo conteúdo de sódio;

b) as águas com conteúdo mineral baixo, representam cerca de 65% das águas engarrafadas no mercado, tem efeito diurético e são utilizadas para cálculos urinários e gota, porque facilitam a remoção do ácido úrico e nitrogênio ureico;

c) as águas com conteúdo mineral médio, representam cerca de 20% das águas disponíveis no mercado, são similares às de conteúdo mineral baixo quanto na ação, mas seu efeito diurético é inversamente proporcional a quantidade de resíduos secos;

d) as águas ricas em sais minerais, cerca de 6% das águas no mercado e são classificadas como águas medicinais. Estas águas podem ainda ser subdivididas em:

- Águas bicarbonatadas neutralizam o pH ácido de secreção estomacal, aceleram o esvaziamento gástrico, provocam a liberação dos peptídeos gástricos, são utilizadas na hipersecreção clorídrica-péptica e refluxo gastroesofágico. Durante períodos de atividade física intensa, elas restauram os líquidos e sais, facilitam a perda e remoção de nitrogênio, compensam a acidose metabólica.

- Águas sulfatadas estimulam a motilidade intestinal e são principalmente indicadas nas constipações crônicas.

- Águas sulfatadas-bicarbonatadas são utilizadas para tratar a vesícula biliar e cálculos biliares. São geralmente ricas em magnésio, que facilitam ação colagoga.

- Águas sulfurosas e bicarbonatadas são indicadas para diabetes.

- Águas sódio cloretadas (águas salgadas) estimulam o peristaltismo intestinal e a secreção intestinal de água e eletrólitos, tem ação colagoga. São usadas na constipação, intestino irritado e patologias biliares.

- Águas minerais ricas em cálcio são indicadas quando se requer cálcio (indicadas para as crianças, mulheres grávidas, menopausa, idosos, e tratamento da osteoporose). Estudos recentes indicam prevenir a hipertensão.

- Águas magnesianas são principalmente catárticas, estudos recentes indicam que elas podem prevenir arteriosclerose, são úteis em patologias ginecológicas tais como a síndrome pré-menstrual, climaterium, e osteoporoses pós-menopausa.

- Águas ferruginosas são indicadas em anemias e hipertiroidismo.

- Águas sulfurosas, iodatadas são usadas principalmente em usos externos (banhos e lamas), para inalação e doenças no sistema respiratório e dermatológico.

- Águas carbonatadas (carbogasoso) são usadas principalmente em banhos, no tratamento da vasculopatia periférica (Petraccia *et al.*, 2006).

1.1.2 Classificação Crenoquimioterápica

Segundo Mourão (1992), a classificação crenoquimioterápica das águas minerais com ação terapêutica é baseada na concentração aniônica predominante, que formam as respectivas divisões terapêuticas, onde cada divisão apresenta características físico-químicas e químicas semelhantes ou próximas, com indicações clínicas também semelhantes ou próximas. Existem quatro divisões químicas aniônicas, com as seguintes medicações:

I - Medicação oligomineral - Sem ânion dominante, águas energéticas termais (rádio e torioativas) e diuréticas (radioativas e oxigenogosas);

II - Medicação sulfetada – ânion hidrogenossulfeto (hidrossulfídrico-SH), águas sulfurosas, estimulantes e modificadoras da nutrição;

III - Medicação alcalina – carbonatos (CO_3^{-2}), águas alcalinizantes diuréticas (carbogosas) e digestivas (bicarbonatadas); e

IV - Medicação cloretada – cloreto (Cl^-), águas cloretadas mistas, estimulantes, diuréticas e digestivas.

1.1.2.1 Terapias usadas em crenobalneários

Os tratamentos preventivos e curativos das águas mineromedicinais em usos internos e externos, incluem:

- Banhos de imersão-carbogosos, de ar comprimido ou banho de pérolas, banho de espuma (hidromassagem);

- Duchas de jato frias, mornas, quentes, escocesa, duchas com massagem (banho de Vichi);

- Exercícios subaquáticos: massagens e exercícios subaquáticos, ginásticas subaquática;

- Inaloterapia: inalação, nebulização, duchas gasosas;

- Termoterapia: banhos de vapor (vapores da própria água mineral), sauna, e forno de Bier. São utilizados para reumatismos, afecções dos nervos periféricos, afecções do sistema nervoso, estados psíquicos, lesões cirúrgicas gerais (ortopédicas e traumáticas), dermatologia, e convalescença (<http://www.cprm.gov.br/19-01-2012>).

1.1.3 Estudos que abordam algumas características e análises das águas minerais

Devido à importância da água para vida humana, sua qualidade deve ser controlada rigorosamente. Por esta razão, os estudos da água envasada para o consumo

humano devem ser efetuados afim de se garantir que elas tenham um baixo nível de radioatividade (Sánchez *et al.*, 2009).

Em vários países, a concentração de ^{226}Ra em água potável é limitada a 100 mBq L^{-1} (Somlai *et al.*, 2002). Em um trabalho de pesquisa realizado na Espanha por Sánchez *et al.*, (2009), foram analisadas 43 marcas de águas minerais engarrafadas de diversas procedências: França (2), Portugal (13) e Espanha (28). Os resultados mostraram que para as amostras analisadas, 14 estavam acima do limite de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ estabelecido para a concentração de atividade alfa total. Valores elevados para a concentração de atividade alfa total não são inesperados em amostras de águas subterrâneas, as quais apresentaram níveis de alfa e beta total maiores que os observados em águas de superfície, devido a sua maior mineralização. Das 14 amostras, quatro amostras apresentaram concentrações de atividade beta total maior que o limite de 1 Bq L^{-1} . Os resultados revelaram uma forte correlação entre o conteúdo radioativo e o resíduo seco, levando-se a concluir que a alta radioatividade está relacionada principalmente com o grau de mineralização da água subterrânea.

Em Portugal, a maioria das águas minerais apresentam baixa mineralização em comparação com outras águas envasadas e comercializadas na Europa, revelando grande diferença no sabor das águas minerais das fontes portuguesas. Isto se deve a geologia e as características físico-químicas específicas, que distinguem as águas subterrâneas, quanto a mineralização total ou outros parâmetros físicos-químicos (tais como: pH, CO_2 , sílica), e superam os níveis normalmente observados na água superficial com temperaturas mais altas que a temperatura média do ambiente (Lourenço *et al.*, 2010).

Na Hungria, o consumo de águas minerais envasadas tornou-se mais popular, sua taxa de consumo aumentou de $28 \text{ L pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ em 1999, para cerca $40 \text{ L pessoa}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ em 2000 (Somlai *et al.*, 2002). Em um trabalho realizado por Somlai *et al.*, (2002), os resultados mostraram que das 28 amostras analisadas, em seis amostras as concentrações de atividade de ^{226}Ra excederam o limite de 100 mBq L^{-1} , estabelecido para radioatividade alfa total. Entretanto, uma das amostras estudadas apresentou concentração de atividade alfa total de cerca de 3 Bq L^{-1} , e neste caso a recomendação foi a redução ou moderação do consumo desta fonte, assumindo-se a taxa de ingestão de 1 L d^{-1} para adultos e adolescentes de 12-17 anos de idade .

As águas geotérmicas na Hungria são utilizadas em larga escala para banhos, como águas potáveis e para finalidades médicas. As águas minerais envasadas e termiais desta região foram analisadas por diferentes métodos radioanalíticos e radioquímicos. Verificou-se que nas fontes termiais que alimentam os famosos banhos em Budapeste, ao longo das margens do Danúbio, foram determinadas concentrações de atividade para o ^{222}Rn de até 100 Bq L^{-1} e para o ^{226}Ra de até $1,0 \text{ Bq L}^{-1}$. No caso das águas minerais envasadas comercialmente o valor mais alto da concentração de ^{226}Ra excedeu a $2,0 \text{ Bq L}^{-1}$ observado na água mineral Apenta, uma marca popular na Hungria (Baradács *et al.*, 2001).

Na Europa, aonde tem aumentado o consumo de água mineral, foram analisadas 56 amostras de diversas marcas e procedências (Misund *et al.*, 1999), nas quais determinou-se a distribuição de 66 elementos químicos. O estudo mostrou que há uma grande variação na composição química das águas minerais, e que essas diferenças na composição química observada entre os países e regiões são devidas ao diferentes ambientes geológicos. Há indicações de que as concentrações dos elementos indesejáveis (como por exemplo, Pb) são mais altas em águas vendidas em garrafas de vidro do que em garrafas plásticas. Estudando-se a grande variação da distribuição destes elementos e as suas respectivas concentrações, evidenciou-se que se conhece muito pouco a respeito da ocorrência dos efeitos adversos à saúde humana (Misund *et al.*, 1999). Esta pesquisa demonstrou ainda, a partir da distribuição de vários elementos na água potável, que os dados não eram homogêneos, provavelmente em decorrência da composição das águas analisadas provenientes de diferentes estruturas geológicas, locais e tipos de aquíferos. Os resultados desses estudos sugeriram a necessidade de se analisar uma vasta faixa de elementos naturais e produzir uma base de dados da composição química da água em toda a Europa. A partir deste banco de dados, pode-se estabelecer ações eficazes quanto a presença de elementos críticos a saúde pública baseada na avaliação toxicológica dos mesmos (Misund *et al.*, 1999).

Na Jordânia, as fontes de águas minerais termiais são muito atrativas para pessoas que procuram restabelecimento físico. Um trabalho de pesquisa realizado por Saqan *et al.*, (2001), determinou as atividades de isótopos radioativos naturais nestas águas. Os radionuclídeos estudados foram ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{228}Ac , ^{228}Th , ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl . As atividades de ^{235}U e ^{40}K também foram medidas. As concentrações de atividade obtidas de todos os isótopos analisados variaram de 0,14 a $34,8 \text{ Bq L}^{-1}$,

enquanto que as concentrações dos isótopos do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e ^{40}K variaram de $3,0 \times 10^{-3}$ a $0,59 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados obtidos foram comparados com os níveis frequentemente observados a água potável.

Na Polônia, nos arredores do Carpatos, foram estudadas e analisadas 28 amostras de água mineral engarrafadas e de águas medicinais acessíveis no mercado (Kozłowska *et al.*, 2007). Os resultados das concentrações de atividade dos isótopos de ^{226}Ra variaram de 10 a 335 mBq L^{-1} , de ^{228}Ra variaram de 30 a 268 mBq L^{-1} , de ^{234}U variaram de $0,5 \text{ mBq L}^{-1}$ a $13,6 \text{ mBq L}^{-1}$ e de ^{238}U variaram de $0,5$ a $7,7 \text{ mBq L}^{-1}$. As razões de atividade dos isótopos $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ variaram na faixa de 1,6 a 7,0. A dose efetiva devido a ingestão dos isótopos de Ra foi igual a $4,26 \mu\text{Sv ano}^{-1}$, valor muito abaixo do limite de $100 \mu\text{Sv ano}^{-1}$ estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2004). A dose efetiva devido a incorporação de urânio foi considerada insignificante. A somatória das doses efetivas dos isótopos de rádio e urânio foi igual a $4,3 \mu\text{Sv ano}^{-1}$ (considerando-se uma taxa de 58 L ano^{-1} de água consumida por indivíduo adulto) e não excederam também o limite permissível igual a $100 \mu\text{Sv ano}^{-1}$. Assumindo-se $0,5 \text{ L}$ de consumo de água por dia, isto é, $182,5 \text{ L ano}^{-1}$, a dose efetiva seria igual a $13,4 \mu\text{Sv ano}^{-1}$. Para uma taxa de 730 L ano^{-1} a dose efetiva estimada seria de $54 \mu\text{Sv ano}^{-1}$. Estes valores não excederam o limite de $100 \mu\text{Sv ano}^{-1}$.

No México, foram feitas medições das concentrações de atividade alfa e beta total em 21 amostras (Rangel *et al.*, 2002), de águas minerais envasadas de origem local e importadas para se avaliar sua qualidade radiológica. As concentrações de atividade alfa e beta total, foram determinadas utilizando detectores líquidos de cintilação com técnica “Pulse Shape Analysis” (PSA). Os resultados mostraram que a atividade beta total excedeu o limite recomendado de $1,0 \text{ Bq L}^{-1}$ para uma amostra, cujo valor foi de $1,573 \text{ Bq L}^{-1}$. Os limites para atividade alfa de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ foram excedidos em três amostras, as concentrações de atividade alfa total variaram de $0,114$ a $0,601 \text{ Bq L}^{-1}$. Para estas três amostras os resultados mostram uma boa correlação entre teor de radioatividade e o conteúdo de sais minerais, os quais foram relacionados com a origem e forma de tratamento destas águas. Portanto, para avaliar o risco à saúde do consumidor, recomendou-se monitorar periodicamente e avaliar as doses efetivas da ingestão destas águas envasadas.

Nos Estados Unidos, foram analisadas oito fontes de águas subterrâneas naturais, rotuladas como águas minerais de Saratoga, nas proximidades de Nova York (Kitto *et al.*, 2005). As águas minerais analisadas eram altamente enriquecidas em elementos alcalinos e alcalino-terrosos, bem como íons cloreto. Foram detectados três isótopos de rádio (^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra), e as concentrações de atividades obtidas foram: para o ^{224}Ra de 1 Bq L^{-1} , para o ^{226}Ra de 20 Bq L^{-1} e para o ^{228}Ra de 2 Bq L^{-1} . O estudo mostrou alta concentração dos isótopos de rádio, aonde o ^{226}Ra representou cerca de 80% da radioatividade medida nas amostras. As concentrações de urânio dissolvido nas águas minerais foram muito baixas, aproximadamente de 50 mBq L^{-1} . Observou-se que os níveis dos isótopos de rádio estavam diretamente relacionados com a concentração dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos.

A Itália é o principal produtor e consumidor de água mineral no mundo (Desideri *et al.*, 2007b). Em um trabalho de pesquisa foram analisados os níveis de radioatividade natural em 51 amostras de águas engarrafadas. As concentrações de atividade alfa total, beta total, de ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra e ^{210}Po foram determinadas. Os resultados mostraram que as concentrações de atividade de ^{226}Ra variaram de 10 a $52,50 \text{ mBq L}^{-1}$, de ^{238}U variaram de 0,17 a $89,00 \text{ mBq L}^{-1}$, de ^{234}U variaram de 0,17 a $79,00 \text{ mBq L}^{-1}$, e de ^{210}Po variaram de 0,04 a $21,01 \text{ mBq L}^{-1}$. As concentrações de atividade determinadas tanto para o urânio quanto para o rádio estiveram abaixo do limite recomendado de 100 mBq L^{-1} (WHO, 2004). Devido à importância da água mineral engarrafada na dieta humana, particularmente na preparação do leite em pó, para crianças em lactação, a sua qualidade deve ser estritamente controlada e os níveis de radioatividade nestas águas devem ser monitorados.

Na Tunísia, foram analisadas 26 amostras de águas subterrâneas, e foram determinadas as concentrações de atividade do ^{238}U , ^{234}U , ^{228}Ra e ^{226}Ra (Labidi *et al.*, 2010). Os resultados mostraram que as concentrações de atividade de ^{238}U variaram de 1,2 a $69,1 \text{ mBq L}^{-1}$, de ^{234}U variaram de 1,3 a $153,4 \text{ mBq L}^{-1}$, de ^{226}Ra variaram de 2,0 a $1630,0 \text{ mBq L}^{-1}$ e de ^{228}Ra variaram de 2,0 a $1032,0 \text{ mBq L}^{-1}$. Os isótopos de rádio foram os que mais contribuíram para as pesquisas de radioatividade. A dose efetiva anual estimada esteve no intervalo de 0,006 e $0,091 \text{ mSv a}^{-1}$. Estes valores são menores que o limite recomendado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 1993).

No Brasil, foram pesquisadas 8 regiões do Estado de São Paulo, analisadas 452 amostras de água potável, foram determinadas as atividades de concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn . A atividade de concentrações para o ^{226}Ra variaram de 2,2 a 235 mBq L^{-1} , para o ^{228}Ra as concentrações variaram de 3,7 a 131 mBq L^{-1} e para o ^{222}Rn as concentrações variaram de 0,40 a 315 Bq L^{-1} . A dose estimada para órgãos críticos para o ^{226}Ra foi de 0,3 mSv ano^{-1} , para o ^{228}Ra foi de 0,6 mSv ano^{-1} e para o ^{222}Rn foi de 3,2 mSv ano^{-1} . A dose efetiva comprometida devido a ingestão de ^{226}Ra foi de $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mSv ano}^{-1}$, de ^{228}Ra $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mSv ano}^{-1}$ e de ^{222}Rn $3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mSv ano}^{-1}$. Os resultados indicam que o ^{222}Rn que mais contribuiu para a dose efetiva total (Oliveira *et al.*, 2001).

Em Araxá, Minas Gerais, as concentrações dos radionuclídeos naturais (^{40}K , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn) foram determinadas em amostras de água mineral radioativa, água mineral sulfurosa, lama sulfurosa e ar coletadas nas Termas de Araxá-MG. Nas águas minerais utilizadas em terapia termal, foram observadas concentrações de ^{222}Rn de até 657 Bq L^{-1} . As concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidas nas mesmas amostras variaram de 54 a 99 mBq L^{-1} e de 87 a 173 mBq L^{-1} , respectivamente. No banho de lama sulfurosa as concentrações de ^{232}Th variaram de 0,7 a 1,0 Bq kg^{-1} , as de ^{226}Ra variaram de 0,3 a 1,0 Bq kg^{-1} e as de ^{40}K estiveram no intervalo de 2,3 a 11 Bq kg^{-1} . As concentrações de ^{222}Rn nas amostras de ar alcançaram 3.153 Bq m^{-3} na seção balneológica da piscina emanatória coletiva. Estes resultados foram utilizados para se avaliar a exposição ocupacional e dos indivíduos do público que se utilizam dos banhos termais e da ingestão de águas minerais. Doses efetivas comprometidas de até $2,3 \cdot 10^{-1} \text{ mSv a}^{-1}$ foram estimadas para os pacientes considerando-se a vias de irradiação interna, enquanto que as doses efetivas comprometidas ocupacionais alcançaram $0,9 \text{ mSv a}^{-1}$ (Oliveira *et al.*, 1999).

1.2 Objetivos do presente trabalho

Este trabalho teve por objetivos estudar a distribuição das concentrações de atividade dos isótopos de rádio de meias-vidas longas, ^{226}Ra e ^{228}Ra , em amostras de águas de minerais coletadas no Balneário de Caxambu (MG) e no Balneário de Águas de Lindóia (SP).

O turismo da saúde é um segmento importante e em contínua expansão no Brasil, mercado que também tem sido explorado em vários outros países. Apesar de no Brasil existirem vários parques termais, os estudos científicos nesta área são escassos, com exceção de poucos trabalhos versando em técnicas terapêuticas fundamentadas na hidroterapia. Um estudo preliminar a respeito do levantamento dos níveis de radioatividade natural em águas subterrâneas brasileiras indicou que as maiores concentrações de U_{nat} , ^{226}Ra e ^{228}Ra foram observadas em águas minerais engarrafadas produzidas na região do “Circuito das Águas” (Godoy & Godoy, 2006).

Com o objetivo de avaliar riscos potenciais à saúde humana, e estimar as doses efetivas comprometidas devido à ingestão das águas minerais estudadas em Caxambu e Águas de Lindóia para verificar a contribuição destes radionuclídeos para a exposição dos indivíduos do público à radioatividade natural.

2. DESCRIÇÃO DAS REGIÕES DE ESTUDO

2.1 Descrição da região de Águas de Lindóia

Águas de Lindóia é um município do “Circuito das Águas” paulista e é reconhecida como um dos mais importantes centros hidroclimáticos do mundo. Além do turismo, o engarrafamento de água mineral destaca-se como importante fonte econômica da cidade.

As águas minerais de Águas de Lindóia, localizadas no Estado de São Paulo (FIG. 2), são conhecidas desde o século XVIII, quando a região foi batizada pelo nome de “Terra das Águas Quentes”, pois por estas terras passavam bandeirantes e tropeiros em busca de descanso nas águas que brotavam a uma temperatura de aproximadamente 28°C (Bonotto & Silveira, 2006). Águas de Lindóia localiza-se a 180 km de São Paulo e faz limite ao norte com Monte Sião (MG), ao sul com Lindóia (SP), ao leste com Socorro (SP) e a oeste com Itapira (SP). As principais unidades litológicas da área de estudo compreendem seqüências infra-crustais de alto grau de metamorfismo (migmatitos, granulitos, granitos tonalíticos e ortognaisses), seqüências supra-crustais (paragnaisses e anfibolitos) e outras rochas ígneas intrusivas de idades Paleo e Neoproterozóicas. O aquífero fraturado se desenvolve em descontinuidades originadas em rochas fraturadas. O clima da região é classificado como sub-tropical úmido, e a precipitação média anual é de 1.400 mm. O relevo apresenta elevações variando de 700 m a 1.100 m de altitude. Sua população foi estimada em 17.266 habitantes em 2010 (<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1> - 30-01-2012).

O balneário foi construído no século XIX, mas a fama dessas águas ultrapassou as fronteiras brasileiras quando em 1928, a renomada cientista Madame Curie, Prêmio Nobel de Química, muito conhecida por seus trabalhos no campo da física radioativa, esteve em visita ao Brasil. Os relatos desta visita enaltecem os valores terapêuticos destas águas, tornando-as conhecidas na Europa, principalmente na França, em razão da publicação de seus trabalhos. O Balneário Municipal João de Águia Pupo é um centro de hidroterapia (FIG. 3), com fontes de águas oligometálicas, hipossódicas e hipotermiais, utilizadas no tratamento de cálculos renais, eczemas, artrite e problemas circulatórios. Dentro do balneário, três fontes se destacam: as Fontes São Roque e Santa Filomena, oligominerais, tóricas e hipotermiais na fonte e a Fonte Glória,

oligomineral e hipotermal. As águas destas fontes são empregadas em hidroterapia, fisioterapia e balneoterapia.

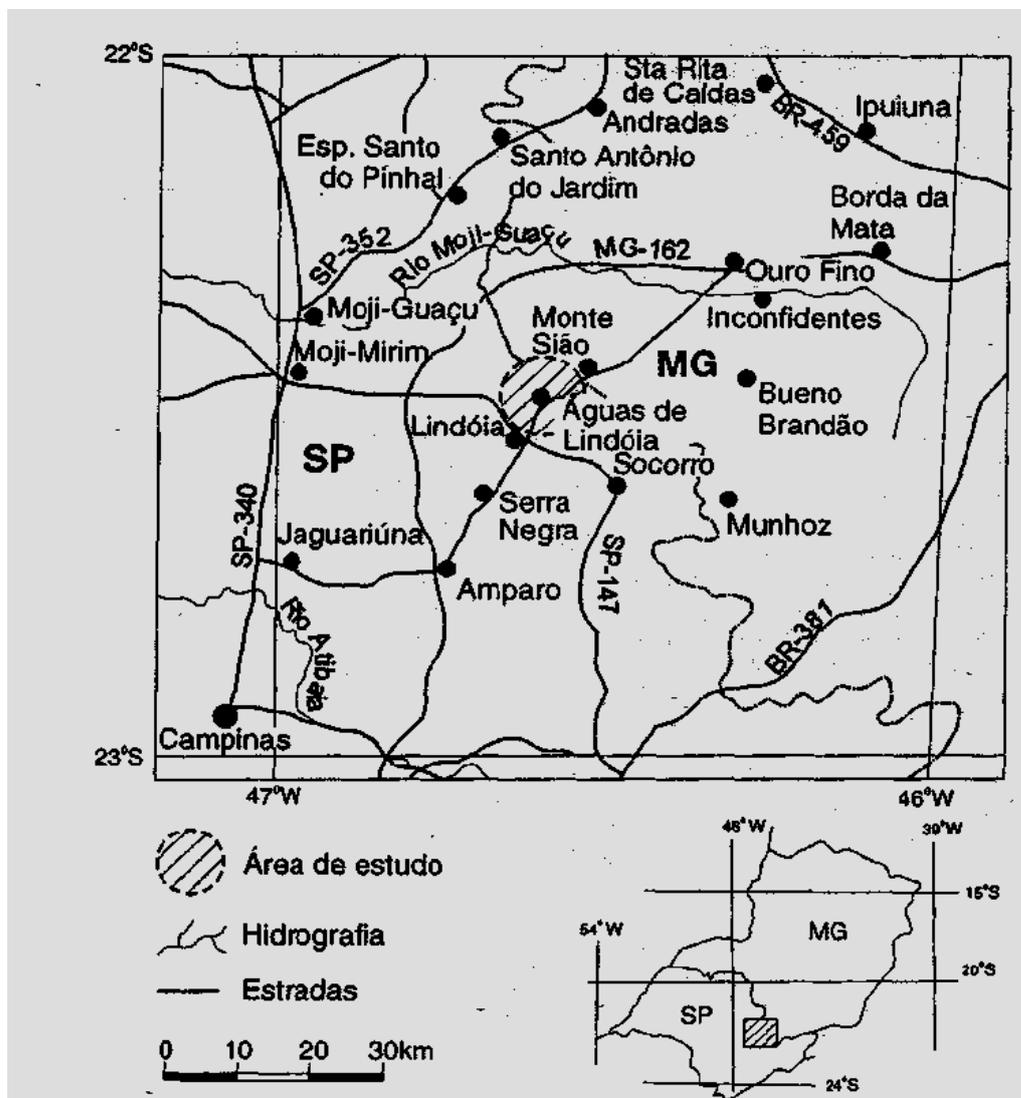


FIGURA 2 – Localização da área de estudo em Águas de Lindóia (SP) (Bonotto & Silveira, 2006).



FIGURA 3 - Balneário Municipal João de Águia Pupo de Águas de Lindóia (http://www.aguasdelindóia.com/lindóia_balneario.html - 30-01-2012).

Segundo Yoshinaga (1990) e Bonotto & Silveira (2006), a maioria das águas subterrâneas nesta região consiste de surgências naturais em quartzito, um dos grupos litológicos de maior representatividade na área (FIG. 4). Tal é o caso para as fontes Filomena, São Roque, Beleza e Glória. A fonte Filomena localiza-se fora do Balneário, já foi engarrafada e comercializada pelo Governo do Estado de São Paulo, atualmente encontra-se desativada, atendendo apenas a população local; a fonte São Roque, abastece o Balneário (como piscina termal) e bebedouro público; a fonte Beleza localiza-se dentro do Balneário e atende a população local, e a fonte Glória com nascente situada dentro do Balneário, atualmente abastece o Hotel Glória.

Embora a fonte Santa Isabel tenha sido referida como fonte, na realidade trata-se de poço tubular profundo perfurado pelo método de percussão, cuja profundidade é de 72 m. Esta fonte é comercializada pela concessionária Água Mineral Legítima Lindóia Ltda.

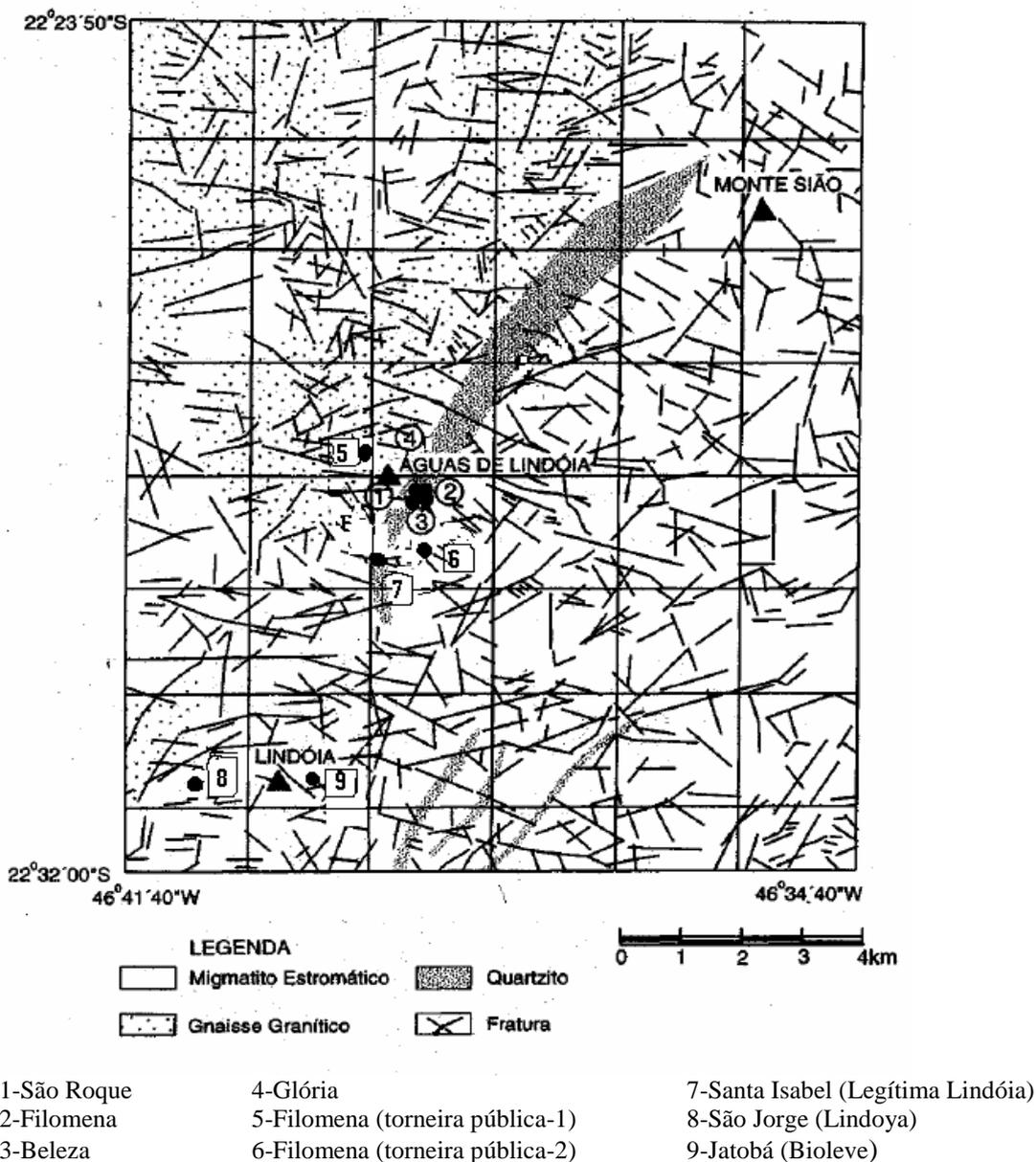


FIGURA 4 - Mapa geológico-estrutural simplificado da área estudada e pontos de amostragem das águas. Adaptado de Bonotto & Silveira, 2006.

Para a classificação química das águas foi escolhido o diagrama de Piper (1944) para a representação gráfica, por fornecer uma boa visualização da fácies química e por se constituir no diagrama mais comumente utilizado. Assim, de acordo com o diagrama de Piper (FIG. 5) as águas podem ser classificadas da seguinte maneira: bicarbonatada cálcio-potássica (Beleza), bicarbonatada magnésiana (Santa Isabel), e bicarbonatada cálcica (Glória, Filomena e São Roque) (Bonotto & Silveira, 1995).

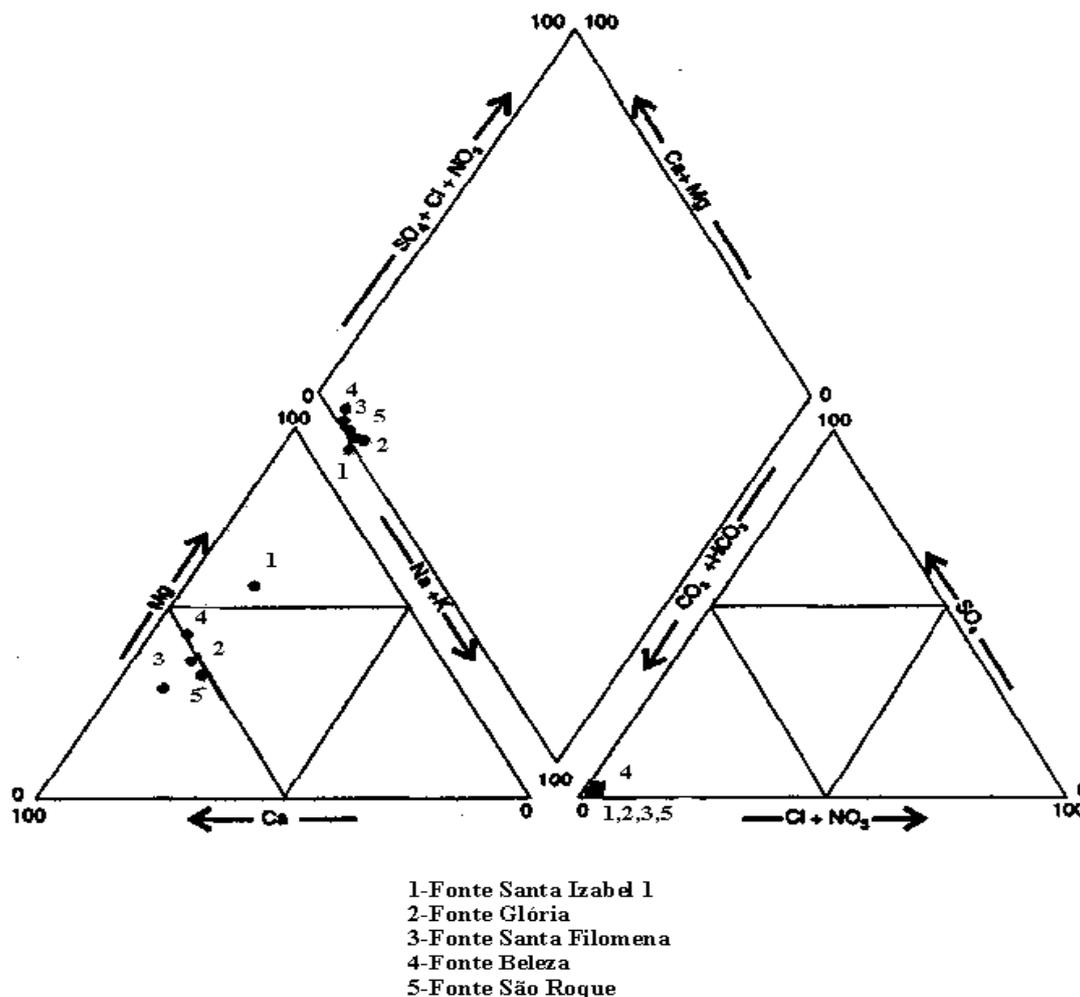


FIGURA 5 – Representação no diagrama de Piper das fontes em Águas de Lindóia. Adaptado de Bonotto & Silveira, 1995.

2.1.1 Características gerais da região de Águas de Lindóia

As formas do relevo na região de Águas de Lindóia são separáveis em: cristas alongadas NE-SW, de escarpas abruptas, em quartzitos, milonitos e gnaisses; morros arredondados ou ovalados de encosta íngreme, em gnaisses e migmatitos; morros arredondados de encostas suaves e forma de meia laranja, em granitos e outros litotipos; vales curtos, retilíneos, adaptados a falhas verticalizadas (Bonotto & Silveira, 2006).

O sistema de relevo e a altitude (variando de 945 a 1.2000 m) da região de Águas de Lindóia condicionam o clima e a pluviosidade, sendo a temperatura média em torno de 20°C. Segundo a classificação de Köppen (Bonotto & Silveira, 2006), o clima da área é do tipo Cwa: mesotérmico (clima tropical / clima subtropical de altitude) com inverno

seco e verão quente. A pluviosidade média anual varia de 1143 a 2023 mm, com máximas durante a primavera e verão.

O sistema de drenagem da área de Águas de Lindóia não se mostra condicionado aos alinhamentos estruturais. Pode ser classificado como dentrítico, uma vez que se observa que os vales encaixados e as planícies aluvionares são pouco freqüentes; as quedas d'água e ou corredeiras são freqüentes devido à grande variação topográfica, em concordância com o relevo (Bonotto & Silveira, 1995 e 2006).

A região sofreu, ao longo do tempo, evolução polifásica e policíclica em seus aspectos metamórficos, deformativos, magmáticos e migmatíticos, tornando difícil sua delimitação, reconstituição das sequências e caracterização primária das rochas. Esses eventos atuaram na região desde o Arqueano até o Proterozóico Superior, englobando rochas caracterizadas por metamorfismo de alto grau, geralmente de fácies granulito e anfibolito.

Essas rochas apresentam variação na composição e granulometria, sendo os quartzitos, de granulação fina a média, mais quebradiços que os migmatitos e gnaisses, de granulação média. Uma vez que a capacidade de se fraturar de um litotipo cristalino está relacionada com sua melhor ou pior qualidade como aquífero, verifica-se que esta propriedade na área, os quartzitos são unidades litológicas que apresentam as melhores fontes produtoras de água (vazões mais elevadas) (Bonotto & Silveira, 1995 e 2006).

As áreas de Águas de Lindóia e Lindóia são constituídas por rochas do embasamento cristalino cuja idade varia do Paleoproterozóico ao Neoproterozóico. A região sofreu uma evolução geológica policíclica que modificou as rochas de origem por metamorfismo, cisalhamento, migmatização e intrusões ígneas.

Regionalmente a área está inserida num domínio de zonas de cisalhamento dúctil a dúctil-rúptil (pré-cambrianas), de direção regional NE-SW. Em Lindóia localiza-se a zona de cisalhamento Monte Sião (de caráter transcorrente dextral). No município de Lindóia predominam a noroeste desta zona de cisalhamento exposições de rochas pertencentes ao Complexo Itapira (Neoproterozóico), representado por gnaisses e migmatitos, muitas vezes intercalados com xistos, quartzitos e rochas miloníticas, e ao sudeste desta zona de cisalhamento, predominam rochas pertencentes ao Complexo Amparo (Paleoproterozóico), representado por gnaisses, migmatitos, quartzito e intercalações de gnaisses e migmatito, gnaisses e anfibolito (FIG. 6).

As rochas dessa região apresentam-se intensamente tectonizadas, com a presença de foliação metamórfica, com proeminente bandamento deformacional e composicional.

Além disso, essa região é caracterizada por intenso fraturamento resultante das reativações das linhas de fraqueza crustal pré-cambrianas por esforços tectônicos posteriores. Por consequência, essas rochas possuem alta densidade de superfícies planares que, por se constituírem em planos de fraqueza e discontinuidades estruturais características, as tornam propícias à infiltração, circulação e armazenamento de água, com potencial para a existência de bons aquíferos subterrâneos (Madrucci *et al.*, 2005).

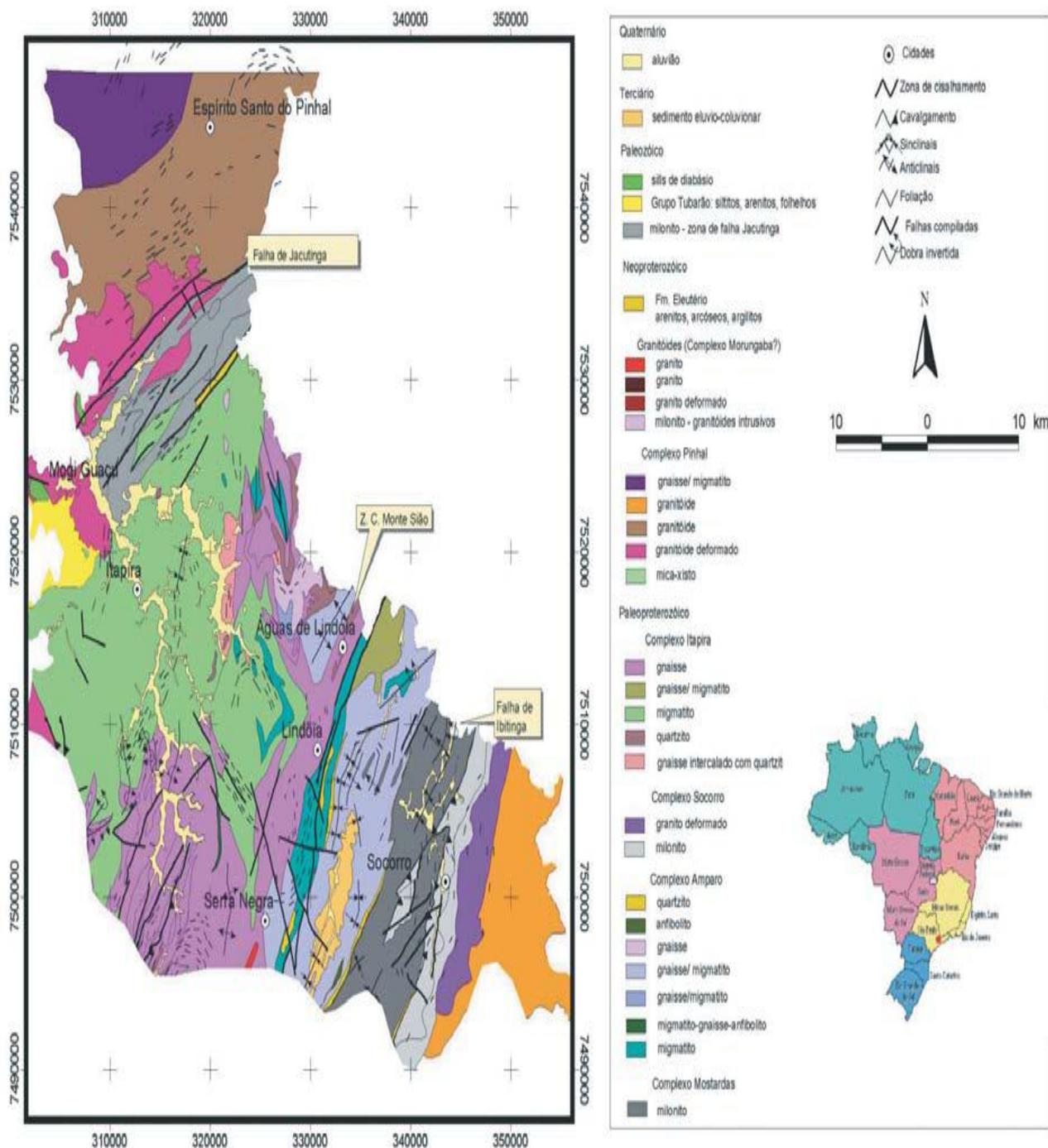


FIGURA 6 – Mapa geológico da região de Águas de Lindóia (Madrucci *et al.*, 2005).

2.2 Descrição da região de Caxambu

Caxambu é um município que pertence ao “Circuito das Águas” mineiro, uma província classificada de acordo com a hidrogeologia das águas minerais e termais que ocorrem nesta região, que também inclui os municípios de Cambuquira, Lambari e São Lourenço, com fontes que atraem turistas para o tratamento de saúde desde o século XIX.

Caxambu é uma estância hidromineral localizada no extremo sul de Minas Gerais, a 370 km de Belo Horizonte (FIG. 7). A cidade situa-se em uma região montanhosa com temperaturas agradáveis que variam de 15°C a 25°C, e foi um balneário muito favorecido pela Família Real no século XIX. Caxambu em Tupi-Guarani significa “água que borbulha”. Possui um parque termal reconhecido, com uma área aproximada de $210 \cdot 10^3 \text{ m}^2$, que apresenta 12 fontes de águas minerais utilizadas em tratamentos estomacais, renais e de doenças do fígado, entre diversas outras. Sua população foi estimada em 21.705 habitantes em 2010 (<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1> - 30-01-2012; CPRM, 1999). As fontes de águas subterrâneas estudadas são provenientes de arenitos, argilas e conglomerados de idades Mesozóica-Cenozóica. As águas apresentam diferentes tipologias, são principalmente de origem meteórica, mas há também casos de águas paleoinfiltradas, de origens metamórficas e diagenéticas. As águas subterrâneas são exploradas em diferentes profundidades e suas idades (tempos de residência) variam consideravelmente, assim como, seus teores de CO₂.

A composição química das águas minerais do Balneário de Caxambu varia bastante entre si; a Fonte Beleza, por exemplo, é uma água hipotermal salina, enriquecida em bicarbonatos e ferro, muito indicada para problemas estomacais; a Fonte Dona Leopoldina é uma água termal enriquecida em sais de cálcio, magnésio, bicarbonato e enxofre; a Fonte Conde D’Eau e Princesa Isabel é alcalino gasosa, altamente enriquecida em sais de ferro; a Fonte Duque de Saxe também é alcalina, bicarbonatada e sulfurosa; a Fonte Dom Pedro é ligeiramente radioativa na fonte e carbogasosa; as Fontes Mairink II e Mairink III, além de serem utilizadas para tratamentos e como água potável pelos residentes locais, são engarrafadas comercialmente com a marca Caxambu.

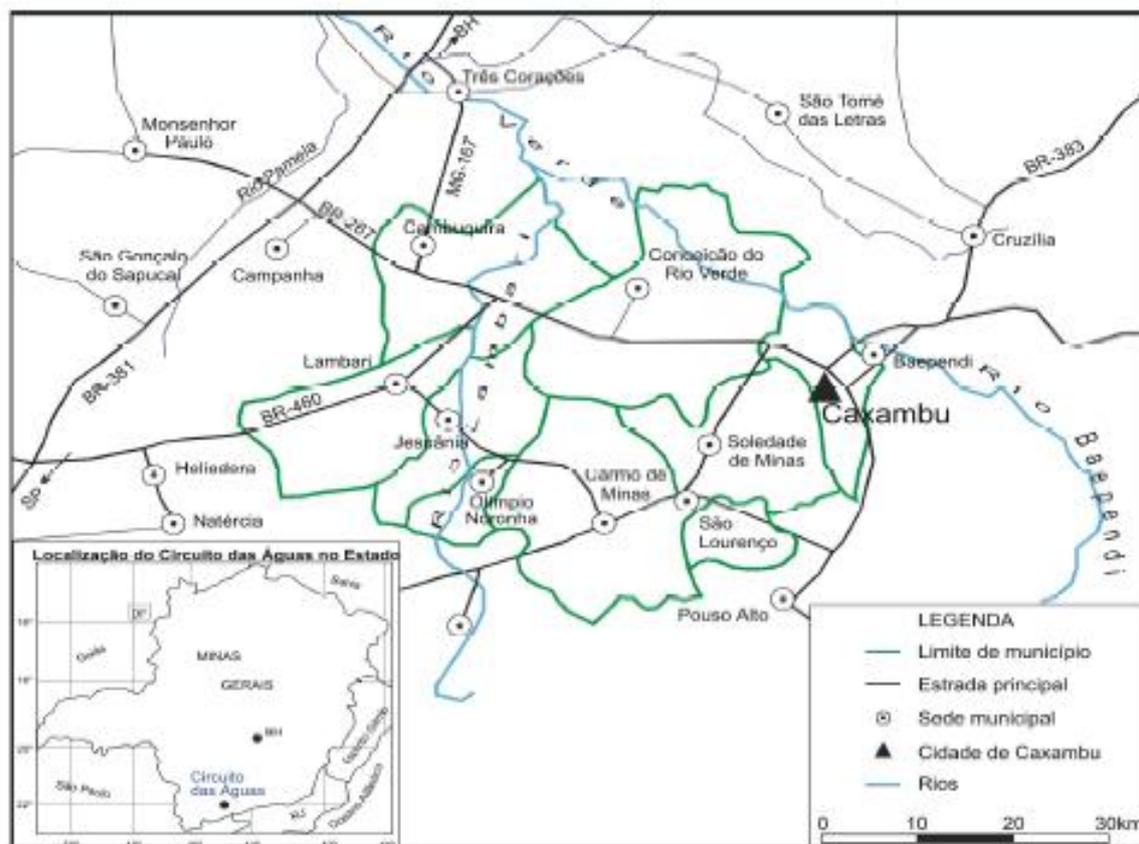


FIGURA 7 - Localização de Caxambu-MG (CPRM, 1999).

As águas minerais do parque são do tipo bicarbonatadas cálcicas com variados teores de mineralização dos seus principais componentes (FIG. 8). Estas águas são classificadas como águas frias (temperatura entre 23,5 a 25,5 °C), exceto a do poço intermitente (Gêiser), que é considerada hipotermal (27 °C). As fontes apresentam elevados teores de anidrido carbônico dissolvido ($> 875,3 \text{ mg L}^{-1}$), elevados teores de ferro ($> 3,76 \text{ mg L}^{-1}$) e manganês ($> 0,26 \text{ mg L}^{-1}$) nas fontes Princesa Isabel, Duque de Saxe, Beleza, Venâncio, Ernestina Guedes. Os ânions predominantes são os bicarbonatados (48,80 a 1.586 mg L^{-1}) e os sulfatos (até $10,86 \text{ mg L}^{-1}$), e dentre os cátions o cálcio (15 a 310 mg L^{-1}), o sódio (7 a 123 mg L^{-1}), o potássio (9,20 a 142 mg L^{-1}), e o magnésio (2,20 a 42 mg L^{-1}) (CPRM, 1999).

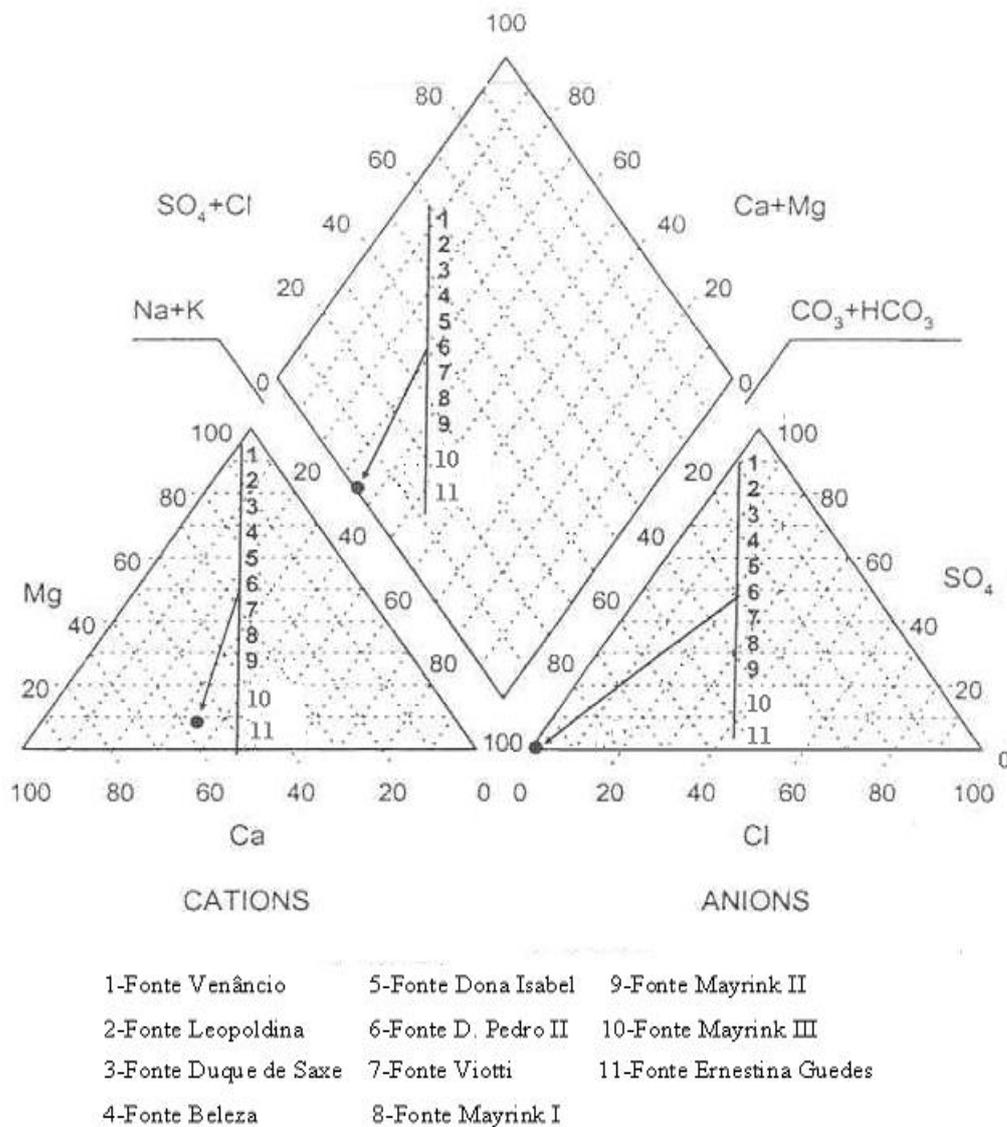


FIGURA 8 - Representação das fontes do Parque de Caxambu-MG, de acordo com o diagrama de Piper (1944). Adaptado de CPRM, 1999.

2.2.1 Características gerais da área de Caxambu

Caxambu possui uma ocorrência de água mineral carbogasosa situada na área central da sede, nas margens do córrego Bengo, no local denominado Parque das Águas (FIG. 9), na cota média de 882 m de altitude. O parque das águas situa-se na base do “Morro de Caxambu”, em uma planície aluvionar de cerca de 300 m de largura (CPRM, 1999).

Os sedimentos constituem-se de níveis argilosos, argilo-orgânicos e siltosos com espessura média de 10 m. O substrato rochoso é formado de rochas gnáissicas cortadas

por diques de brechas alcalinas e diques máficos com elevadas contagens radiométricas, que afloram na encosta do morro. As principais fraturas são encontradas nas direções N-S e N40° - 60°W (CPRM, 1999).

Os aquíferos são do tipo fraturado nas rochas gnáissicas e intergranulares nos sedimentos aluvionares ao longo do córrego Bengo, e no manto de intemperismo que recobre o substrato rochoso. As águas minerais estão associadas, principalmente, ao aquífero fraturado na rocha gnáissica (possivelmente milonitizada e preenchida por brechas alcalinas), sobreposto por sedimentos aluvionares de granulometria variada e por uma camada de argila orgânica com até 8,0 m de espessura (CPRM, 1999).



FIGURA 9 - Parque das águas do município de Caxambu-MG (<http://www.viaggiando.com.br/2010/07/caxambu.html> - 12-03-2012).

A recarga do aquífero ocorre nos afloramentos do substrato rochoso, alterado ou não, e nas áreas de afloramento dos sedimentos próximos e a montante das fontes. Os níveis piezométricos são rasos (de 0,5 a 1,0 m de profundidade), e o nível de base do escoamento subterrâneo é o córrego Bengo, que localmente assume um caráter efluente e, na área do parque, encontra-se canalizado. É bem provável que parte das áreas de recarga das fontes hidrominerais esteja situada relativamente distante das fontes,

principalmente porque não ocorreram variações notáveis de vazões e de composição química durante os anos de exploração (algumas captações datam do século passado). Se as recargas estivessem intimamente relacionadas às águas subsuperficiais de infiltração, nas proximidades das fontes, flutuações sazonais de precipitação deveriam, de alguma maneira, ser notadas por alterações consideráveis nas vazões e na composição químicas das águas.

A peculiar existência de grandes quantidades de anidrido carbônico dissolvido nas águas está relacionada à presença, nos locais de descarga do aquífero fraturado, de níveis argilosos, confinantes, ricos em matéria orgânica vegetal, que criam um ambiente redutor para a liberação do CO₂ (CPRM, 1999).

As primeiras hipóteses da origem das águas minerais da região sugeriam que a água teria origem profunda e os gases de origem vulcânicas. Essas águas atacariam as rochas em contato, mineralizando-se em proporções variáveis de acordo com a temperatura e a extensão do percurso subterrâneo. As rochas fontes dos elementos mineralizantes presentes nas águas seriam diques pegmatíticos associados a um magma nefelínico, que metassomatizaram as rochas encaixantes constituídas de gnaisses, xistos e quartzitos.

Atualmente sugere um modelo hidrogeológico de infiltração das águas pluviais nos horizontes alterados das rochas gnáissicas, em áreas de morros topograficamente mais elevados próximos às fontes, percolação através de zonas milonitizadas (Caxambu, São Lourenço, Águas de Contendas e Lambari) e fraturas parcialmente preenchidas ou não por diques pegmatóides ou brechas alcalinas (Caxambu), circulação a distintas profundidades e finalmente a descarga nas áreas topograficamente mais baixas, onde se encontram sedimentos cenozóicos formadores de aquíferos livres e semiconfinados (CPRM, 1999).

As rochas alcalinas (FIG.10) formam um plug de seção horizontal quase circular, composto por traquito, sienito muito fino e brecha magmática, intrudido em uma zona de cisalhamento subvertical que corta sucessões da unidade Na₁₊₂ na cidade de Caxambu. Uma importante atividade é a exploração das fontes de águas minerais associados ao plug alcalino de Caxambu. Pedreiras atualmente inativas, localizadas em gnaisses e anfibolitos do embasamento nas áreas de Minduri e Caxambu, em gnaisses da unidade Na₁₊₂ e em biotita xisto na unidade Na₅, ambos no setor de Caxambu, produziram brita para construção de rodovias e outras obras de engenharia. (COMIG, 2003).

3. AVALIAÇÃO DAS DOSES EFETIVAS COMPROMETIDAS DEVIDO A INGESTÃO DE ÁGUAS MINERAIS

3.1 Padrões de qualidade da água utilizada para consumo humano: recomendações da Organização Mundial da Saúde quanto à presença de radioatividade (OMS, 2006)

O risco de efeitos adversos à saúde decorrentes da exposição à radiação é função da dose total recebida pelo homem. Quando os radionuclídeos incorporados pelo homem podem permanecer no organismo, a exposição resultante pode se prolongar por muitos meses e anos. A dose efetiva comprometida (expressa em Sievert – Sv) é a medida da dose efetiva total integrada após a incorporação de um radionuclídeo, considerando-se o metabolismo de um adulto e um intervalo de tempo de 70 anos após um evento de ingestão (ICRP, 2000; WHO, 1993; WHO, 2006).

O nível de referência de dose efetiva comprometida recomendado pela Organização Mundial da Saúde é 0,1 mSv, considerando-se o consumo de água potável por um ano (WHO, 1993; WHO, 2006). Isto representa cerca de 10 % do nível de intervenção recomendado pela ICRP para exposições prolongadas, relativas à ingestão de água e alimentos por indivíduos do público (ICRP, 2000).

O valor de 0,1 mSv a⁻¹ corresponde a 4 % da exposição média global da população atribuída anualmente à radiação natural de fundo, aproximadamente 2,4 mSv ano⁻¹ (UNSCEAR, 2000). Abaixo deste nível de referência de dose, a água é considerada aceitável para o consumo humano e nenhuma ação para reduzir o seu conteúdo de radioatividade se faz necessária. Para fins práticos, os limites de concentrações de atividade recomendados são 0,1 Bq L⁻¹ para a atividade alfa total e 1 Bq L⁻¹ para a atividade beta total (WHO, 1993; WHO, 2006). Esses valores são conseqüentemente muito conservativos, pois foram derivados considerando-se os radionuclídeos emissores de partículas alfa e beta de maior radiotoxicidade e probabilidade de serem detectados na água potável, o ²²⁶Ra e o ⁹⁰Sr, respectivamente.

Alguns radionuclídeos emissores de partículas beta de baixa energia, tais como ³H e ¹⁴C, e/ou radionuclídeos gasosos voláteis, ²²²Rn e ¹³¹I, podem não ser detectados

pela metodologia padronizada de contagem alfa e beta total. Desta forma, os resultados das atividades alfa e beta global, quando determinadas pelas medidas totais, não incluem estes radionuclídeos. Em circunstâncias onde houver suspeita da presença destes isótopos, técnicas de amostragem e de medida específicas devem ser utilizadas.

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 ao longo de 1 ano, e são calculados levando-se em conta o metabolismo de um indivíduo adulto. A influência da idade no metabolismo e as variações no consumo de água potável não requerem necessariamente uma modificação dos níveis de referência, pois estes foram recomendados considerando-se uma exposição por toda a vida e proporcionam uma margem de segurança estatisticamente 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.

Quando as atividades alfa total e beta total de uma determinada amostra de água potável se aproximam ou excedem os limites recomendados pela portaria (MS, 2004), as autoridades competentes pelo fornecimento desta água devem investigar e, caso seja necessário, procurar alternativas viáveis para reduzir a dose recebida por um dado grupo da população que consome esta água. Uma síntese destas recomendações pode ser observada na FIG. 11.

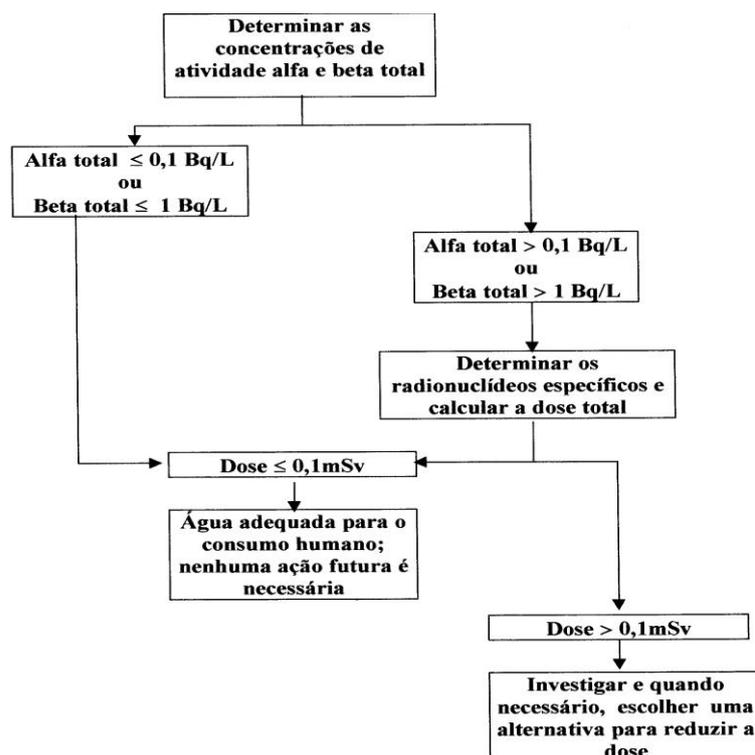


FIGURA 11- Síntese das recomendações estabelecidas para a presença de radioatividade na água potável a partir do nível de referência de dose de 0,1 mSv ano⁻¹ (Cothorn & Rebbers, 1990; WHO, 1993; WHO, 2006).

No Brasil, a Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde (MS, 2004) estabeleceu, entre outros parâmetros, os níveis de triagem que conferem a potabilidade da água do ponto de vista radiológico os valores de concentrações de atividade que não excedem a 0,1 Bq L⁻¹ para alfa total e 1 Bq L⁻¹ para beta total. Essa mesma portaria determina que, se os limites estabelecidos forem ultrapassados, deve ser realizada análise específica para os radionuclídeos possivelmente presentes.

3.1.1 Avaliação dos efeitos na saúde

A avaliação dos efeitos adversos na saúde devido à ingestão de água potável contendo ²²⁶Ra e ²²⁸Ra é realizada pela estimativa das doses efetivas comprometidas. A dose efetiva comprometida é integrada em um intervalo de tempo correspondente a 70 anos da vida de um adulto, após a incorporação do material radioativo (ICRP, 2000;

WHO, 1993; WHO, 2006). As doses efetivas comprometidas devido à ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra podem ser determinadas a partir da seguinte expressão:

$$H_e = C_n \times I \times FCD_e \quad (1)$$

Onde:

H_e = dose efetiva comprometida (mSv ano^{-1}).

C_n = concentração de atividade do radionuclídeo n na água potável (Bq L^{-1}).

I = taxa de ingestão de água, em litros por ano (730 L ano^{-1}) (WHO, 1993; WHO, 2006).

FCD_e = fator de conversão de dose efetiva comprometida para a ingestão do radionuclídeo n.

Os valores dos fatores de conversão de dose efetiva comprometida para o ^{226}Ra e o ^{228}Ra são respectivamente: $2,8 \times 10^{-7} \text{ Sv Bq}^{-1}$ e $6,6 \times 10^{-7} \text{ Sv Bq}^{-1}$ (WHO, 1993; WHO, 2006).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Amostragem das águas minerais

Para os propósitos deste trabalho, as amostras de águas minerais foram coletadas diretamente das fontes dos balneários municipais de Caxambu e de Águas de Lindóia. Além destas, amostras de águas minerais engarrafadas produzidas comercialmente nos dois municípios foram adquiridas e analisadas. Todas as águas estudadas têm sido utilizadas em larga escala para finalidades médicas, hidroterapia, recreação e reabilitação, além de as águas minerais engarrafadas serem utilizadas como água potável para consumo humano.

4.1.1 Amostragem das águas minerais em Águas de Lindóia (SP)

Para a determinação dos isótopos de Ra, cerca de 10 L das águas minerais foram coletados em cada uma das seguintes fontes, utilizando-se frascos de polietileno: Fonte São Roque, Fonte Santa Filomena, Fonte Beleza, Fonte Santa Izabel (Água Mineral Legítima Lindóia Ltda), Fonte São Jorge (Água Mineral Lindoya, Empresa de Mineração Cremasco Ltda) e Fonte Jatobá (Água Mineral Lindoya Bioleve, Flamin Mineração Ltda). Todas as amostras foram coletadas diretamente das fontes ou dos poços de produção. As amostras foram preservadas pela adição de 10 mL de HNO₃ 65% para minimizar perdas por adsorção dos radionuclídeos ensaiados nas paredes dos frascos. As coletas foram realizadas em Maio e Junho de 2011.

4.1.2 Amostragem das águas minerais em Caxambu (MG)

Para a determinação dos isótopos de Ra, cerca de 10 L das águas minerais foram coletados em cada uma das seguintes fontes, utilizando-se frascos de polietileno: Fonte Mairink I, Fonte Mairink II, Fonte Mairink III, Banheira com água da Fonte Mairink III, piscina com água da Fonte Mairink III, Fonte Dom Pedro, Fonte Viotti, Fonte Beleza, Fonte Duque de Saxe, Fonte Dona Leopoldina, Fonte Conde D'Eau e Princesa Isabel, Fonte Venâncio e Fonte Ernestina Guedes. Todas as amostras foram coletadas

diretamente das fontes. As amostras foram preservadas pela adição de 10 mL de HNO₃ 65% para minimizar perdas por adsorção dos radionuclídeos ensaiados nas paredes dos frascos. As coletas foram realizadas em Março de 2011.

4.2 Determinação das concentrações de atividade de ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra pela contagem alfa e beta total

Após a coleta, todas as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Radiometria Ambiental, da Gerência de Metrologia das Radiações do IPEN (FIG.12). Um volume de cerca de 2 L de cada amostra de água foi pré-concentrado para 1 L por evaporação e as amostras foram analisadas em duplicata. O procedimento radioquímico adotado para a determinação de ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra é descrito em detalhes por Oliveira *et al.* (Oliveira *et al.*, 2001). Para estas análises, carregadores de Ba²⁺ (20 mg) e Pb²⁺ (20 mg) foram adicionados às amostras na presença de uma solução de ácido cítrico 1 M. A separação radioquímica foi realizada pela adição à quente de H₂SO₄ 3M. Nestas condições, os isótopos de Ra permaneceram co-precipitados como sulfato de bário. A solução sobrenadante foi então separada do precipitado de Ba(Ra)SO₄ por centrifugação. O precipitado foi purificado pela dissolução em uma mistura de EDTA/ NH₄OH e reprecipitado pelo ajuste do pH desta solução novamente na faixa de pH 4,5 – 5,0 com ácido acético glacial. O precipitado de Ba(Ra)SO₄ foi então filtrado e o rendimento químico da precipitação determinado gravimetricamente. Considerando-se que 20 mg de Ba²⁺ carregador foi adicionado às amostras de água no início da separação radioquímica, a recuperação total de Ba(Ra)SO₄ ao final da precipitação deveria ser de 34,8 mg. O rendimento químico gravimétrico do conjunto de amostras foi de (90 ± 5)%.

Procedimento para determinação radioquímica de ^{226}Ra e de ^{228}Ra pela contagem alfa e beta total

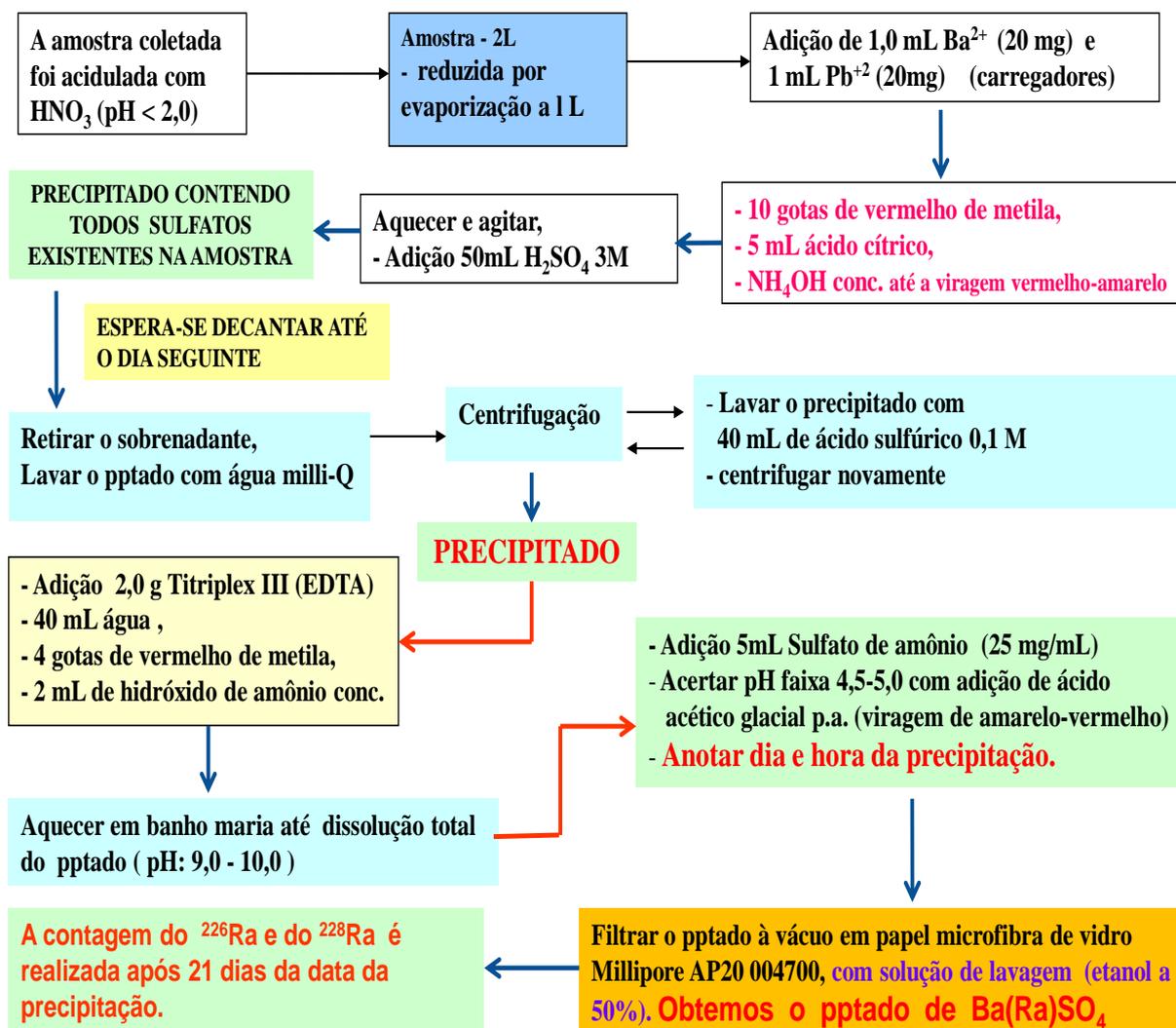


FIGURA 12 - Esquema do procedimento para determinação radioquímica de ^{226}Ra e ^{228}Ra .

As medidas das concentrações de atividade de ^{226}Ra foram realizadas pela contagem alfa total do precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770 “10 Channel Low-Level Counter” (FIG. 13), 21 dias após a precipitação (intervalo de tempo suficiente para o decaimento dos outros isótopos de Ra emissores alfa, ^{223}Ra e ^{224}Ra). O fator de auto-absorção para as quatro partículas-alfa emitidas em equilíbrio radioativo secular com ^{226}Ra (^{226}Ra – 4,8 MeV; ^{222}Rn – 5,5 MeV; ^{218}Po – 6,0 MeV; ^{214}Po – 7,7 MeV) foi determinado pela adição de uma solução de referência de ^{226}Ra a 1 L de água

deionizada (concentrações de atividade variando de 8,7 a 20,3 Bq), as quais foram precipitadas de acordo com o procedimento radioquímico. O valor do coeficiente de auto-absorção obtido foi de $0,3001 \pm 0,0065$.

As concentrações de atividade de ^{228}Ra foram determinadas pela contagem beta total do mesmo precipitado, pela medida do seu produto de decaimento ^{228}Ac , que emite partículas beta de alta energia (1,2 MeV e 2,1 MeV) em contraste à baixa energia beta do ^{228}Ra (40 keV). Os limites inferiores de detecção (LLD) para este método foram $2,2 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{226}Ra e $3,7 \text{ mBq L}^{-1}$ para o ^{228}Ra , para um tempo de contagem de 200 minutos e um nível de confiança de 95% (Oliveira *et al.*, 2001). As incertezas combinadas das medidas foram menores que 10%.



FIGURA 13 - Detector proporcional de baixa radiação de fundo e fluxo gasoso, modelo Berthold LB 770.

A concentração de atividade de ^{226}Ra foi obtida a partir da seguinte expressão:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60 \cdot RQ \cdot EF\alpha \cdot fabs \cdot [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]} \cdot Q \quad (\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (2)$$

Onde:

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade de ^{226}Ra em Bq L^{-1} .

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

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

RQ = rendimento químico.

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa total, calculada pelo ^{241}Am (cps dps^{-1})

Q = quantidade de amostra (L).

$f\text{ abs}$ = coeficiente de auto absorção do ^{226}Ra no precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$.

$\lambda^{222}\text{Rn} = 0,181 \text{ d}^{-1}$. (constante de decaimento do radônio)

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

$$k = \frac{fabs(Rn - 222) + fabs(Po - 218) + fabs(Po - 214)}{fabs(Ra - 226)} \quad (3)$$

A expressão que forneceu a concentração de atividade de ^{228}Ra a partir da medida beta total foi:

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{60 \cdot RQ \cdot EF\beta (Ra - 228)} \cdot Q - \frac{EF\beta (Ra - 226) \cdot A(Ra - 226)}{EF\beta (Ra - 228)} \quad (4)$$

Onde:

$A(^{228}\text{Ra})$ = atividade de ^{228}Ra em Bq L^{-1} .

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 Ba (^{228}Ra) SO_4 (cps dps^{-1}).

$EF\beta (^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de Ba (^{226}Ra) SO_4 (cps dps^{-1}).

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq L^{-1} .

Q = quantidade de amostra (L).

4.3 Determinações das eficiências de contagens

4.3.1 Determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra

A calibração do detector proporcional de fluxo gasoso com a finalidade de determinar a eficiência para a medida alfa total de amostras de Ba(^{226}Ra) SO_4 foi feita utilizando-se um padrão de referência de ^{241}Am , geralmente uma amostra eletrodepositada em disco de níquel com dimensões conhecidas. Estas fontes fornecidas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), especialmente preparadas contêm aproximadamente 500 pCi (18,5 Bq) do isótopo ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,6$ anos), sendo esta atividade suficiente para proporcionar uma taxa de contagem razoável em um tempo de medida relativamente curto.

O sistema de contagem empregado nas medidas, o detector proporcional Berthold LB, possui 10 detectores circulares (geometria 2π ; diâmetro de 2 polegadas) que são calibrados simultaneamente. Para tanto, foram empregados três padrões de ^{241}Am eletrodepositados com atividades muito próximas P_1 ($11,86 \pm 0,38$ Bq), P_2 ($8,21 \pm 0,31$ Bq) e P_3 ($15,59 \pm 0,50$ Bq) que são contados em cada detector. Desta forma, a eficiência é determinada utilizando-se a expressão:

$$EF\alpha (^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{corr} (Am - 241) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (5)$$

Onde:

$EF\alpha (^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem alfa para a medida de ^{226}Ra , calculada pelo padrão de ^{241}Am (cps dps^{-1}).

R_n = taxa de contagem alfa medida (cpm).

B_g = background alfa do detector (cpm).

$A_{\text{corr}} (^{241}\text{Am})$ = atividade da fonte de ^{241}Am corrigida para a data medida, em Bq.

RQ = rendimento químico percentual da eletrodeposição do padrão de ^{241}Am (%).

Os padrões P_1 , P_2 e P_3 foram contados em cada detector, tendo sido realizadas no total 30 medidas. O tempo de medida definido para a contagem alfa foi de 200 minutos e a tensão de operação do detector foi de 1.650 V. Destas medidas, obteve-se finalmente uma eficiência alfa média para cada um dos detectores.

4.3.2 Determinação da eficiência de contagem beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra

Na voltagem de operação em que foram realizadas as medidas beta total (1.650 V), as partículas alfa e beta emitidas pelo ^{226}Ra e seus descendentes, são detectadas juntamente com as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac (1,2 MeV; 2,1 MeV). Deste modo, obtém-se uma taxa de contagem beta total relativa a ^{226}Ra e filhos, e ^{228}Ac , fazendo-se necessário determinar uma eficiência de contagem beta para ^{226}Ra e descendentes nesta voltagem de operação, com a finalidade de discriminar posteriormente, o quanto este isótopo contribui para a taxa de contagem beta total obtida na medida.

A eficiência beta para ^{226}Ra foi determinada a partir da medida beta total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{226}Ra . Na medida, colocou-se sobre a amostra uma folha de papel de filtro quantitativo Whatman 50, que teve por objetivo barrar as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra (40 keV).

A eficiência beta para ^{226}Ra foi determinada pela expressão:

$$EF\beta(^{226}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{corr}(Ra - 226) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (6)$$

Onde:

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total para ^{226}Ra (cps dps⁻¹).

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

Bg = background beta do detector (cpm).

$A_{corr}(^{226}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ^{226}Ra corrigida para a data da medida (Bq).

RQ = rendimento químico percentual (%).

Para fins de calibração, foram preparadas 3 amostras de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ com atividades cerca de 200 mBq, realizando-se medidas em cada detector. O tempo de medida definido para a contagem beta foi de 200 minutos. Destas medidas, obteve-se uma eficiência beta média para o ^{226}Ra para cada detector.

4.3.3 Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra

A eficiência beta para ^{228}Ra foi determinada pela medida total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{228}Ra . Durante a medida o precipitado foi coberto com uma folha de papel de filtro quantitativo Whatman 50, para barrar as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra , sendo somente as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac que estava em equilíbrio com o precursor.

A expressão que forneceu a eficiência beta para o ^{228}Ra foi:

$$EF\beta(^{228}\text{Ra}) = \frac{Rn - Bg}{A_{corr}(Ra - 228) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (7)$$

Onde:

$EF\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta para ^{228}Ra (cps dps⁻¹).

Bg = background beta (cpm).

$A_{\text{corr}} (^{228}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ^{228}Ra corrigida para a data da medida (Bq).

RQ = rendimento químico percentual (%).

Para a calibração foram preparadas 3 amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, com a adição de cerca de 200 mBq por amostra de um padrão de ^{228}Ra . O tempo de medida beta total foi de 200 minutos e a tensão de operação do detector é de 1.650 V. Em cada um dos detectores foram realizadas 3 medidas e a partir destas, determinou-se a eficiência beta média para ^{228}Ra de cada detector.

As eficiências de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra , assim como a eficiência beta total para os filhos do ^{226}Ra e beta total para o ^{228}Ra , obtidas no detector proporcional de fluxo gasoso Berthold LB 770 a partir da medida de soluções de referência estes isótopos, são apresentadas na TAB. 1 (Sousa, 2008; Jesus, 2010). A eficiência de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra variou de 26 a 29 %, enquanto a eficiência beta total para a quantificação de ^{228}Ra variou de 41 a 44 %. A radiação de fundo alfa total deste detector variou de 0,028 cpm a 0,064 cpm, enquanto a radiação de fundo beta total variou de 0,547 cpm a 0,930 cpm, na voltagem de 1.650 V. O coeficiente de auto-absorção calculado foi de $0,30011 \pm 0,00649$ e o valor de k foi de 6,21065.

TABELA 1 - Eficiências de contagem alfa total para a determinação de ^{226}Ra , eficiências beta total para os filhos do ^{226}Ra e beta total para ^{228}Ra determinadas no detector proporcional de fluxo gasoso Berthold LB 770. Extraído de Sousa, 2008; Jesus, 2010.

Detector	$\text{EF}\alpha ^{226}\text{Ra}$ (cps dps ⁻¹)	$\text{EF}\beta ^{226}\text{Ra}$ (cps dps ⁻¹)	$\text{EF}\beta ^{228}\text{Ra}$ (cps dps ⁻¹)
1	0,2658 + 0,0133	0,6935 ± 0,0347	0,4100 ± 0,0205
2	0,2796 ± 0,0139	0,7065 ± 0,0353	0,4199 ± 0,0210
3	0,2833 ± 0,0142	0,7054 ± 0,0353	0,4251 ± 0,0213
4	0,2701 ± 0,0135	0,7022 ± 0,0351	0,4252 ± 0,0213
5	0,2701 ± 0,0135	0,6987 ± 0,0349	0,4138 ± 0,0207
6	0,2796 ± 0,0139	0,7015 ± 0,0351	0,4184 ± 0,0209
7	0,2854 ± 0,0143	0,7045 ± 0,0352	0,4391 ± 0,0219
8	0,2902 ± 0,0145	0,7044 ± 0,0352	0,4446 ± 0,0222
9	0,2897 ± 0,0145	0,7089 ± 0,0355	0,4337 ± 0,0217
10	0,2782 ± 0,0139	0,6942 ± 0,0347	0,4219 ± 0,0211

Segundo Sousa (2008), a metodologia de ensaio foi validada pela participação em um teste de proficiência organizado pelo “Analytical Quality Control Services – ACQS” da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), denominado “Interlaboratory Study on the Determination of Radium and Uranium Radionuclides in Water”, em Janeiro de 2003. Um conjunto de 6 amostras de água (3 naturais e 3 sintéticas) foram diluídas com água purificada Milli-Q. Estas amostras foram co-precipitadas segundo a metodologia da radioquímica. As incertezas combinadas para a análise de ^{226}Ra foram inferiores a 5%. A avaliação final dos resultados finais reportados nesta intercomparação indicaram boa concordância com os valores de referência da IAEA e que eles não foram influenciados por erros sistemáticos, tanto para as amostras com baixa atividade quanto para as de alta atividades de ^{226}Ra . Além disso, durante o período de investigação, a metodologia de ensaio foi verificada experimentalmente pela participação do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) organizado no Brasil pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra determinadas em 13 amostras de águas minerais de Caxambu e em 9 amostras de água mineral provenientes de Águas de Lindóia, assim como as respectivas razões de atividade $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ são apresentadas nas TAB. 2-4. No Balneário de Caxambu, as concentrações de atividade médias aritméticas variaram de 83 mBq L^{-1} a 3.599 mBq L^{-1} e de 60 mBq L^{-1} a 4.481 mBq L^{-1} para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. O maior valor de atividade de ^{226}Ra foi observado nas águas da Fonte Venâncio, enquanto que a concentração máxima de ^{228}Ra foi determinada na Fonte Ernestina Guedes. As razões de atividade $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ variaram de 0,079 (Fonte Conde D'Eau e Princesa Isabel) a 4,2 (Fonte Mairink II). No Balneário de Águas de Lindóia e Lindóia, as concentrações de atividade médias aritméticas variaram de 4,6 mBq L^{-1} a 41 mBq L^{-1} e de 30 mBq L^{-1} a 54 mBq L^{-1} para o ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. O maior valor de atividade de ^{226}Ra foi observado na Fonte Engarrafada São Jorge, enquanto que a concentração máxima de ^{228}Ra foi determinada na Fonte Santa Filomena (torneira pública 2). As razões de atividade $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ variaram de 1,2 (Fonte Engarrafada São Jorge) a 9,1 (Fonte Engarrafada Jatobá-1). No Brasil, existe uma maior abundância natural de Th em relação ao U nos solos e rochas, e nos locais onde não há enriquecimentos secundários em U, ^{228}Ra é normalmente o isótopo predominante nas águas.

Razões de atividade $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ acima de 1,0 foram observadas em 7 fontes estudadas no Balneário de Caxambu e reforçam a importância da avaliação do ^{228}Ra nos cálculos das doses recebidas pelos indivíduos do público devido o consumo destas águas. O valor aumentado da razão de atividade $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ observado na Fonte Mairink II pode indicar a presença de monazita associada a litologia do aquífero. Além disso, em ambientes naturais a solubilidade do Ra é muito maior que a do Th, especialmente na presença de altas concentrações de carbonatos em água, como no caso das fontes minerais de Caxambu.

TABELA 2 - Concentrações médias aritméticas de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (em $\text{mBq L}^{-1} \pm$ desvio padrão) das águas minerais do Balneário Municipal de Caxambu (MG), Março de 2011.

Amostra	^{226}Ra (mBq L^{-1})	^{228}Ra (mBq L^{-1})	$^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$
Banheira Mairink III	122 ± 5	284 ± 12	2,3
Piscina Mairink III	92 ± 1	198 ± 21	2,2
Fonte Dom Pedro	163 ± 1	111 ± 1	0,68
Fonte Viotti	112 ± 10	60 ± 7	0,53
Fonte Beleza	2897 ± 121	2361 ± 95	0,81
Fonte Duque de Saxe	259 ± 11	406 ± 26	1,6
Fonte Dona Leopoldina	175 ± 22	93 ± 26	0,53
Fonte Conde D'Eau e Princesa Isabel	975 ± 12	77 ± 12	0,079
Fonte Venâncio	3599 ± 147	1860 ± 120	0,52
Fonte Mairink I	110 ± 27	280 ± 27	2,6
Fonte Mairink II	140 ± 19	593 ± 13	4,2
Fonte Mairink III	83 ± 7	232 ± 26	2,8
Fonte Ernestina Guedes	3072 ± 115	4481 ± 129	1,5

LLD (Limite inferior de detecção): $^{226}\text{Ra} = 2,2 \text{ mBq L}^{-1}$; $^{228}\text{Ra} = 3,7 \text{ mBq L}^{-1}$

TABELA 3 - Concentrações médias aritméticas de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (em $\text{mBq L}^{-1} \pm$ desvio padrão) das águas minerais do Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia (SP), Maio de 2011.

Amostra	^{226}Ra (mBq L^{-1})	^{228}Ra (mBq L^{-1})	$^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$
Fonte São Roque	7,5 ± 0,4	34 ± 5	4,5
Fonte Santa Filomena (fontanário)	5,9 ± 0,4	34 ± 9	5,8
Fonte Beleza	6,1 ± 1,7	36 ± 1	5,9
Fonte Santa Filomena (torneira pública 1)	6,6 ± 1,0	30 ± 1	4,5
Fonte Santa Filomena (torneira pública 2)	7,0 ± 1,5	37 ± 1	5,3
Fonte Engarrafada Santa Izabel 1	14 ± 1	40 ± 13	2,9
Fonte Engarrafada São Jorge	41 ± 1	49 ± 6	1,2

LLD (Limite inferior de detecção): $^{226}\text{Ra} = 2,2 \text{ mBq L}^{-1}$; $^{228}\text{Ra} = 3,7 \text{ mBq L}^{-1}$

TABELA 4 - Concentrações médias aritméticas de ^{226}Ra e de ^{228}Ra (em $\text{mBq L}^{-1} \pm$ desvio padrão) das águas minerais do Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia (SP), Junho de 2011.

Amostra	^{226}Ra (mBq L^{-1})	^{228}Ra (mBq L^{-1})	$^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$
Fonte Glória	$6,8 \pm 1,9$	42 ± 7	6,2
Fonte São Roque	$5,8 \pm 1,3$	39 ± 2	6,7
Fonte Santa Filomena (fontanário)	$6,3 \pm 0,7$	42 ± 5	6,7
Fonte Beleza	$4,8 \pm 1,7$	38 ± 4	7,9
Fonte Santa Filomena (torneira pública 1)	$5,8 \pm 0,5$	38 ± 4	6,6
Fonte Santa Filomena (torneira pública 2)	11 ± 1	54 ± 10	4,9
Fonte Engarrafada Santa Isabel 1	14 ± 1	36 ± 1	2,6
Fonte Engarrafada São Jorge	19 ± 1	46 ± 10	2,4
Fonte Engarrafada Jatobá 1	$4,6 \pm 0,6$	42 ± 1	9,1

LLD (Limite inferior de detecção): $^{226}\text{Ra} = 2,2 \text{ mBq L}^{-1}$; $^{228}\text{Ra} = 3,7 \text{ mBq L}^{-1}$

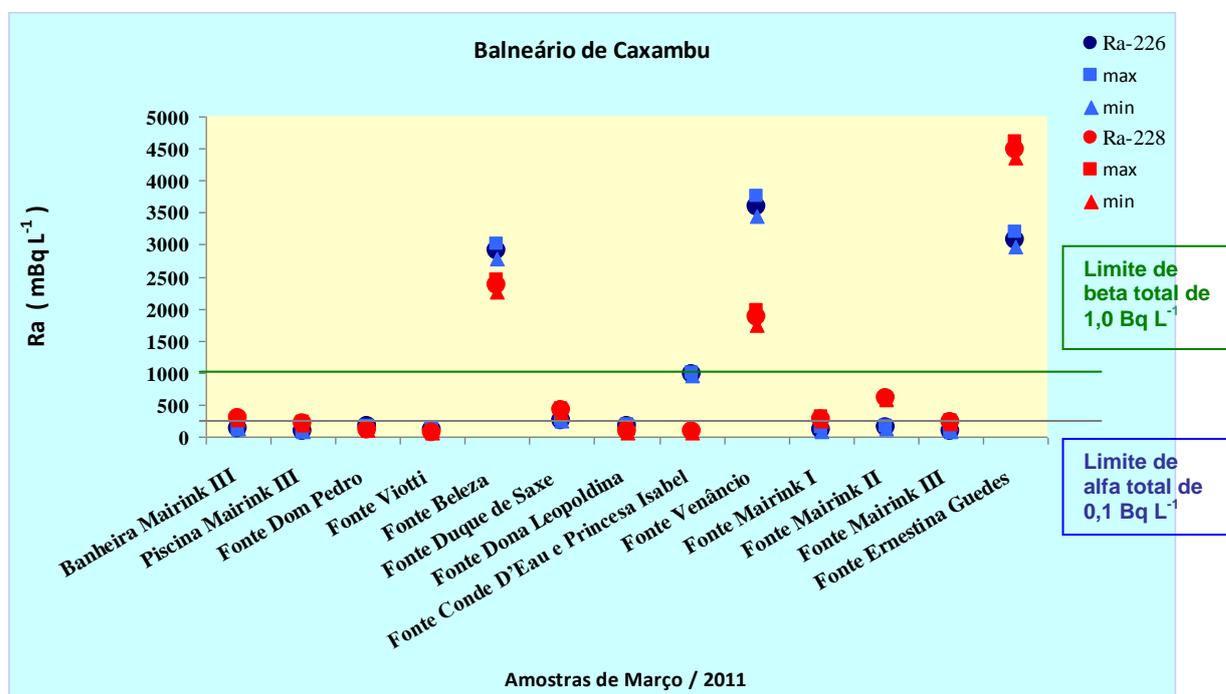


FIGURA 14 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas estudadas do Balneário de Caxambu, Março de 2011.

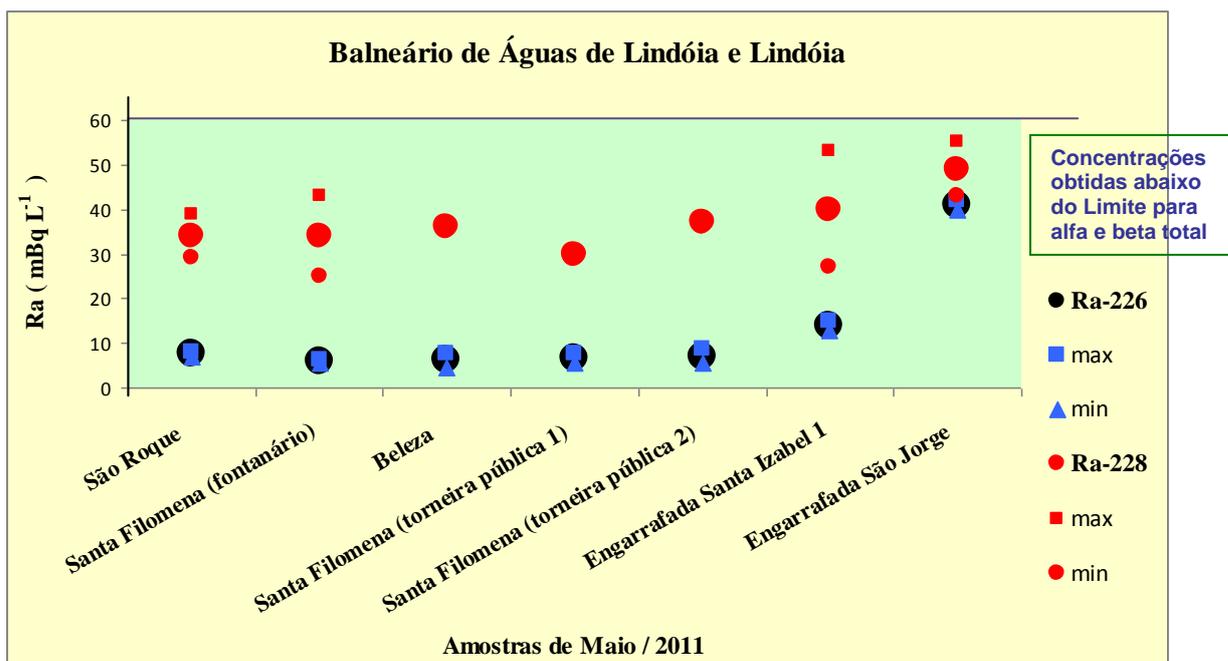


FIGURA 15 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas estudadas do Balneário de Águas de Lindóia e de engarrafadoras de Lindóia, Maio de 2011.

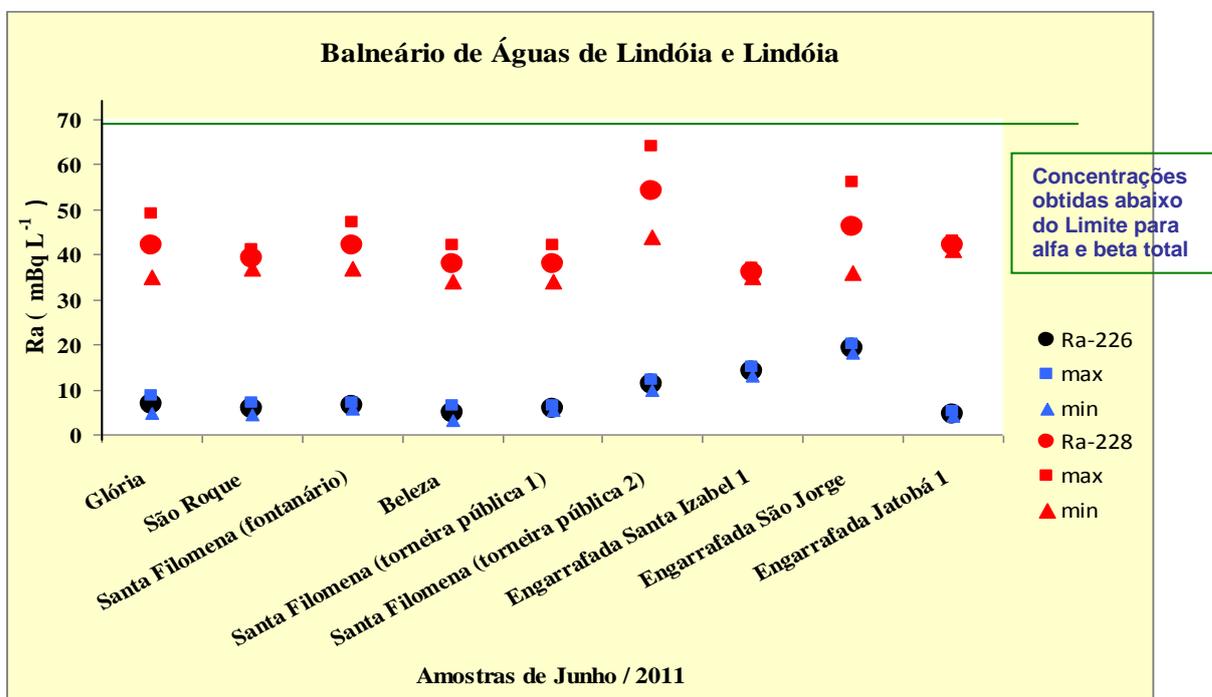


FIGURA 16 - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas estudadas do Balneário de Águas de Lindóia e de engarrafadoras de Lindóia, Junho de 2011.

As FIG. 14 a 16 apresentam diagramas mostrando as distribuições das concentrações de atividades dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras das fontes de Águas de Lindóia, águas minerais engarrafadas de Lindóia e das fontes do Balneário de Caxambu.

Em Águas de Lindóia as concentrações de atividade médias aritméticas variaram de $4,6 \text{ mBq L}^{-1}$ a 41 mBq L^{-1} e de 30 mBq L^{-1} a 54 mBq L^{-1} para ^{226}Ra e ^{228}Ra , respectivamente. O maior valor de atividade de ^{226}Ra foi observado nas águas da Fonte Engarrafada São Jorge, enquanto que a concentração máxima de ^{228}Ra foi determinada na Fonte Santa Filomena (torneira pública 2). As razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ variaram de 1,2 (Fonte Engarrafada São Jorge) a 9,1 (Fonte Engarrafada Jatobá 1).

As atividades de ^{226}Ra e de ^{228}Ra determinadas nas águas minerais do Balneário de Caxambu foram muito maiores que os encontrados nas fontes de águas minerais em Águas de Lindóia (TAB. 2-4). Estes níveis também são superiores aos determinados na água de abastecimento público do Estado de São Paulo (Oliveira *et al.*, 2001). Entretanto, as concentrações de ^{226}Ra são da mesma ordem de grandeza daquelas observadas em águas minerais e termais utilizadas em hidroterapia na República da Croácia (Marovic *et al.*, 1996).

Os resultados apresentados nas TAB. 2-4 mostram que o nível máximo de contaminação em água potável recomendado para o ^{226}Ra pela USEPA (Cothorn & Rebbers, 1990), de 185 mBq L^{-1} foi ultrapassado em 5 amostras do Balneário de Caxambu (Fonte Beleza, Fonte Duque de Saxe, Fonte Conde D'Eau e Princesa Isabel, Fonte Venâncio e Fonte Ernestina Guedes). Em nenhum caso este nível máximo foi atingido no Balneário de Águas de Lindóia.

Um modelo conservativo foi utilizado para se estimar as doses efetivas comprometidas recebidas pelos indivíduos do público que consomem estas águas. Considerando-se os padrões de radioatividade para a água de consumo humano estabelecidos no Brasil pelo Ministério da Saúde (MS, 2004), o limite para radioatividade alfa total de $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ foi excedido para ^{226}Ra em 11 amostras do Balneário de Caxambu (apenas a Fonte Mairink III apresentou concentrações de atividade de ^{226}Ra abaixo deste valor). No caso do limite recomendado de $1,0 \text{ Bq L}^{-1}$

para radioatividade beta-total, observou-se que as atividades de ^{228}Ra determinadas em 3 fontes do Balneário de Caxambu (Beleza, Venâncio e Ernestina Guedes) foram superiores ao valor estabelecido. Entretanto, se considerarmos o limite para radioatividade alfa total de $0,5 \text{ Bq L}^{-1}$ (MS, 2012), observou-se que 4 amostras pesquisadas neste trabalho ultrapassaram este limite em Caxambu-MG.

Os resultados das concentrações médias aritméticas de ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidos em 13 amostras do Balneário de Caxambu e em 9 amostras do Balneário de Águas de Lindóia (TAB. 2-4) foram utilizados para se avaliar as doses efetivas comprometidas devido a ingestão destas águas. As doses efetivas foram calculadas considerando-se uma taxa de consumo diário de 2 L/ pessoa (WHO, 1993; WHO, 2006). Estes resultados são apresentados nas TAB. 5-7. Os valores dos fatores de conversão de dose para a ingestão dos radionuclídeos por indivíduos do público utilizados nestes cálculos (em mSv Bq^{-1}) foram retirados da OMS (WHO, 2006). Os respectivos valores dos coeficientes de dose para o ^{226}Ra e ^{228}Ra são $2,8 \times 10^{-4} \text{ mSv Bq}^{-1}$ e $6,6 \times 10^{-4} \text{ mSv Bq}^{-1}$, respectivamente.

Deve-se ressaltar que as doses efetivas comprometidas obtidas neste trabalho foram comparadas aos limites de referência estabelecidos para a aceitabilidade da água potável destinada ao consumo humano. Quando se avalia a contribuição das doses advindas do consumo destas águas minerais devido à presença dos isótopos de Ra, deve-se levar em consideração que estas águas não constituem a única fonte de água potável destes indivíduos expostos, mas sim que estas são geralmente empregadas como águas medicinais por um curto intervalo de tempo. De um modo geral, as terapias com águas minerais e termais duram de 1 a 4 semanas. Além disso, as concentrações de Ra nas fontes que são engarrafadas comercialmente (principalmente as das Fontes Mairink II e Mairink III, em Caxambu) merecem destaque nesta avaliação, pois o consumo desta categoria de águas potáveis nunca foi controlada no Brasil e existem dificuldades de se estimar adequadamente as respectivas taxas de ingestão média per capita.

TABELA 5 - Doses efetivas comprometidas (mSv a^{-1}) devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário de Caxambu (Março/ 2011).

Amostra	$^{226}\text{Ra H}_e$	$^{228}\text{Ra H}_e$
Banheira Mairink III	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-1}$
Piscina Mairink III	$1,9 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-2}$
Fonte Dom Pedro	$3,3 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-2}$
Fonte Viotti	$2,3 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$
Fonte Beleza	$5,9 \times 10^{-1}$	1,1
Fonte Duque de Saxe	$5,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-1}$
Fonte Dona Leopoldina	$3,6 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$
Fonte Conde D'Eau e Princesa Isabel	$2,0 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-2}$
Fonte Venâncio	$7,4 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$
Fonte Mairink I	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-1}$
Fonte Mairink II	$2,9 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-1}$
Fonte Mairink III	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$
Fonte Ernestina Guedes	$6,3 \times 10^{-1}$	2,2

Nota: para refletir a persistência dos radionuclídeos no corpo humano após sua ingestão, a dose efetiva comprometida é a medida da dose efetiva total recebida ao longo da vida (70 anos). Em todos os cálculos assumiu-se um volume anual de água ingerida igual a 730 L (WHO, 1993; WHO, 2006).

TABELA 6 - Doses efetivas comprometidas (mSv a^{-1}) devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de águas de Lindóia (Maio/ 2011).

Amostra	$^{226}\text{Ra H}_e$	$^{228}\text{Ra H}_e$
Fonte São Roque	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$
Fonte Santa Filomena (fontanário)	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$
Fonte Beleza	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$
Fonte Santa Filomena (torneira pública 1)	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$
Fonte Santa Filomena (torneira pública 2)	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$
Fonte Engarrafada Santa Izabel 1	$2,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-2}$
Fonte Engarrafada São Jorge	$8,4 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-2}$

Nota: para refletir a persistência dos radionuclídeos no corpo humano após sua ingestão, a dose efetiva comprometida é a medida da dose efetiva total recebida ao longo da vida (70 anos). Em todos os cálculos assumiu-se um volume anual de água ingerida igual a 730 L (WHO, 1993; WHO, 2006).

TABELA 7 - Doses efetivas comprometidas (mSv a^{-1}) devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de águas de Lindóia (Junho/ 2011).

Amostra	$^{226}\text{Ra H}_e$	$^{228}\text{Ra H}_e$
Fonte Glória	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$
Fonte São Roque	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-2}$
Fonte Santa Filomena (fontanário)	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$
Fonte Beleza	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$
Fonte Santa Filomena (torneira pública 1)	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$
Fonte Santa Filomena (torneira pública 2)	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$
Fonte Engarrafada Santa Izabel 1	$2,9 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$
Fonte Engarrafada São Jorge	$3,9 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$
Fonte Engarrafada Jatobá 1	$0,9 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-2}$

Nota: para refletir a persistência dos radionuclídeos no corpo humano após sua ingestão, a dose efetiva comprometida é a medida da dose efetiva total recebida ao longo da vida (70 anos). Em todos os cálculos assumiu-se um volume anual de água ingerida igual a 730 L (WHO, 1993; WHO, 2006).

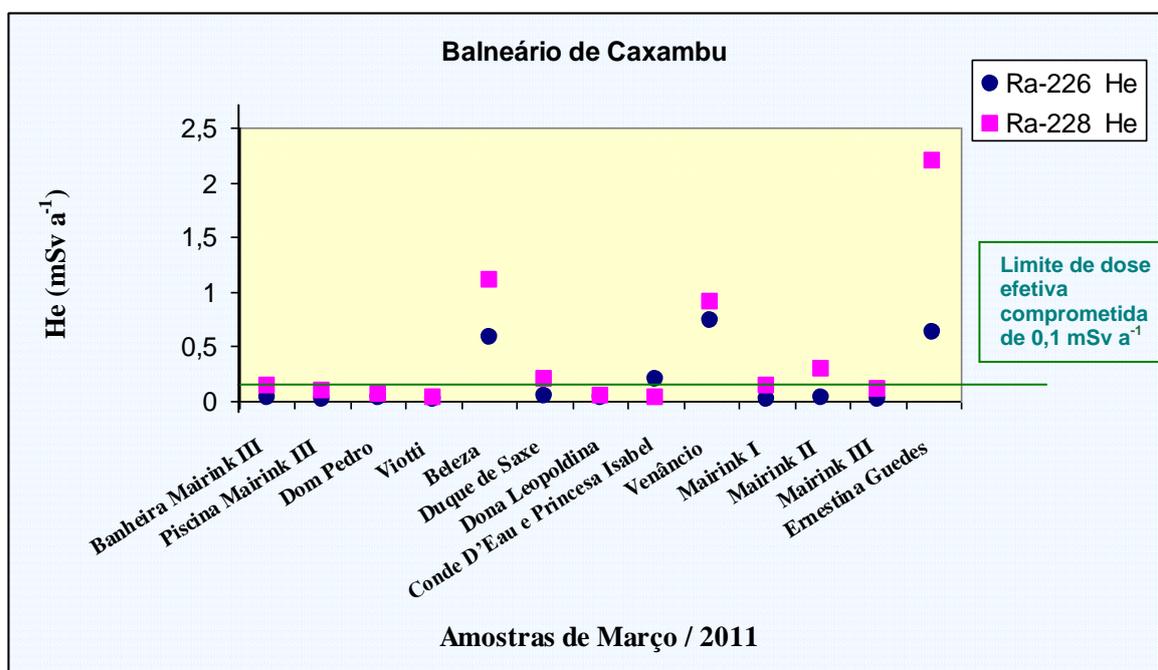


FIGURA 17 - Distribuição das doses efetivas comprometidas devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário de Caxambu, Março de 2011.

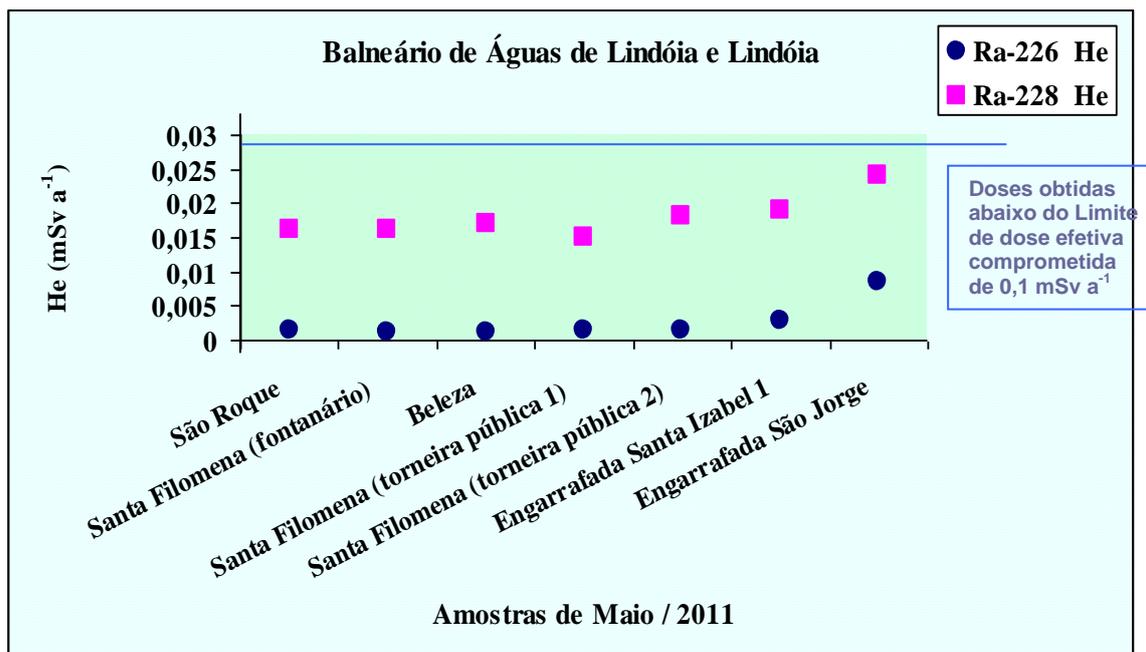


FIGURA 18 - Distribuição das doses efetivas comprometidas devido a ingestão de ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia, Maio de 2011.

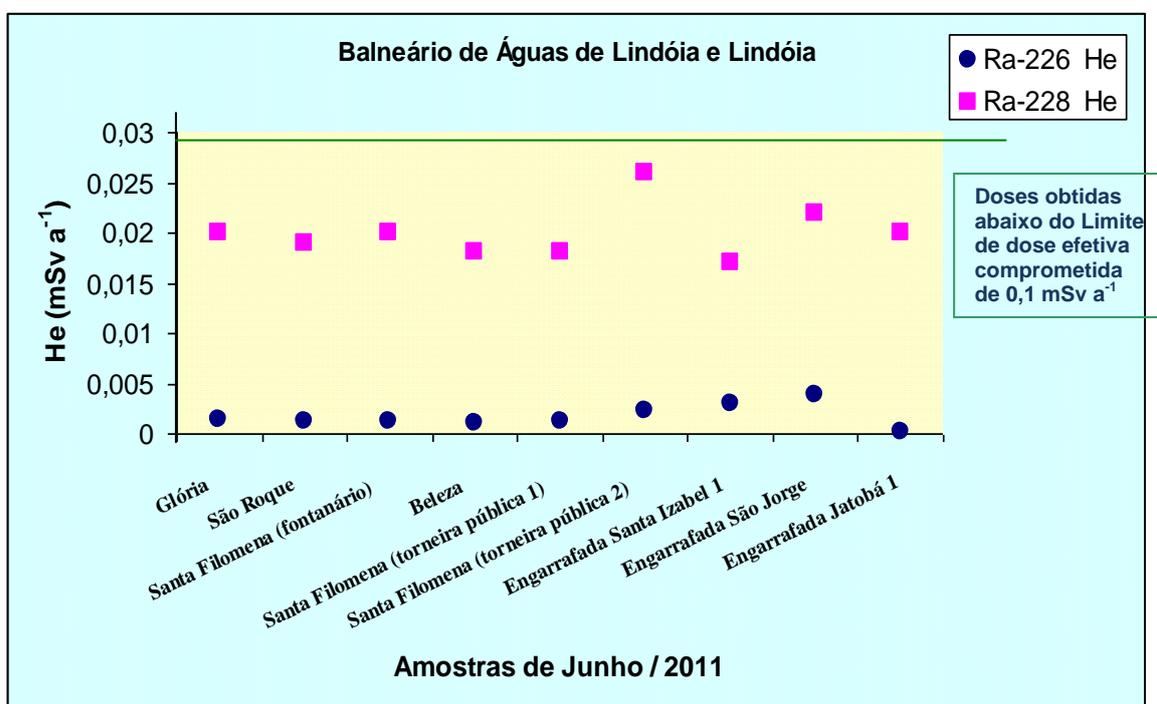


FIGURA 19 - Distribuição das doses efetivas comprometidas devido a ingestão de ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra nas águas minerais estudadas no Balneário Municipal João de Águia Pupo e de engarrafadoras de Lindóia, Junho de 2011.

As FIG. 17 a 19 apresentam diagramas mostrando as distribuições das doses efetivas comprometidas devidas as concentrações dos isótopos naturais de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de águas minerais do Balneários de Águas de Lindóia, engarrafada de Lindóia e do Balneário de Caxambu.

Em Águas de Lindóia e Lindóia as maiores doses efetivas comprometidas obtidas foram $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{226}Ra (Fonte engarrafada São Jorge) e $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{228}Ra (Fonte Santa Filomena – torneira pública 2). Estes valores são menores que o limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde.

As maiores doses efetivas comprometidas obtidas neste trabalho foram $7,4 \cdot 10^{-1} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{226}Ra (Fonte Venâncio, Caxambu) e $2,2 \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{228}Ra (Fonte Ernestina Guedes, Caxambu). No caso do ^{226}Ra , este valor representa menos que 31% da dose efetiva média anual atribuída a radioatividade natural. Contudo, no caso do ^{228}Ra o limite anual de dose efetiva comprometida recomendado pela ICRP (considerando-se todas as fontes de exposição da população mundial à radiação) (ICRP, 2000) foi excedido não só na Fonte Ernestina Guedes, mas também na Fonte Beleza.

Em tais situações, quando os limites para radioatividade alfa-total/ beta-total ou os limites de dose recomendados são superados, a legislação da OMS (WHO, 1993; WHO, 2006) sugere a identificação de radionuclídeos específicos e o cálculo das doses efetivas comprometidas para cada radionuclídeo identificado na amostra. Além disso, se a seguinte fórmula aditiva for satisfeita, nenhuma ação futura para reduzir a radioatividade na água se faz necessária:

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

Onde:

C_i = concentração de atividade do radionuclídeo i em Bq L^{-1} .

GL_i = concentração de atividade recomendada (WHO, 1993; WHO, 2006) para o radionuclídeo i que para uma taxa de ingestão 2 L d^{-1} por 1 ano, irá resultar a dose

efetiva comprometida de $0,1 \text{ mSv a}^{-1}$. As concentrações de atividade recomendadas para ^{226}Ra e ^{228}Ra na água potável são $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$ e 1 Bq L^{-1} , respectivamente.

Desta forma, a somatória excedeu a unidade em quase todas as fontes estudadas em Caxambu, exceto nos casos da Fonte Viotti, Fonte Dom Pedro e Fonte Dona Leopoldina. Isto significa que se a soma ultrapassou a unidade, então o nível de dose efetiva comprometida recomendado de $0,1 \text{ mSv}$ deverá ser atingido somente se a exposição de um dado indivíduo às concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra determinadas ocorrer continuamente ao longo de 1 ano. Ainda, o fato deste valor ter sido maior que 1,0 não implica que a amostra de água estudada não é adequada para o consumo humano, mas que deve ser visto como uma indicação de que uma investigação mais detalhada se faz necessária, incluindo novos programas de amostragem para avaliação e monitoramento.

De acordo com as recomendações da ICRP (ICRP, 2000) o limite anual de dose efetiva comprometida para a exposição dos indivíduos do público é 1 mSv a^{-1} . Embora alguns valores apresentados na Tab. 5 estejam acima do valor recomendado, considerou-se que as doses resultantes das exposições temporárias devido a ingestão de ^{226}Ra e de ^{228}Ra presentes nas águas minerais de Caxambu não podem ser interpretadas de acordo com este padrão.

6. CONCLUSÕES

A monitoração das concentrações de radionuclídeos das séries radioativas naturais em águas minerais tem despertado interesse da comunidade acadêmica no mundo todo, pois existe uma tendência crescente em se substituir a água de abastecimento público por águas minerais engarrafadas de diversas origens para o consumo humano. Além disso, é bem conhecido que muitas fontes minerais e termais apresentam concentrações elevadas de ^{226}Ra e que as mesmas tem sido exploradas para fins medicinais. Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi investigar a distribuição dos isótopos naturais de Ra de meias-vidas longas em águas minerais dos Balneários de Caxambu (MG) e de Águas de Lindóia (SP). Estas águas têm sido utilizadas em práticas de hidroterapia, balneologia e recreativas.

A crescente preocupação da sociedade a respeito dos riscos ambientais e tecnológicos, tem impulsionado a implementação de normas e indicadores de qualidade, que são continuamente monitorados pelos organismos governamentais pertinentes. Estas diretrizes possibilitam verificar a conformidade com os padrões de qualidade existentes e assegurar o acesso adequado da população às informações ambientais. No caso da ingestão de água potável e a incorporação de radionuclídeos naturais por indivíduos do público, a avaliação da probabilidade de ocorrência de efeitos adversos na saúde humana é feita a partir do cálculo das doses efetivas comprometidas. Os valores calculados são comparados com os limites e níveis de referência de dose estabelecidos pelas normas vigentes de radioproteção.

A exposição de indivíduos do público à radiação natural em virtude do consumo da água mineral proveniente de 13 fontes em Caxambu e 9 fontes em Águas de Lindóia, foi avaliada neste trabalho. As doses efetivas foram estimadas utilizando-se um modelo dosimétrico conservativo, e integrando-se os resultados ao longo de 70 anos de vida de um indivíduo adulto, após a incorporação de ^{226}Ra e ^{228}Ra . Os resultados desta avaliação radiossanitária demonstraram que o nível de referência de dose efetiva comprometida recomendado pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1993; WHO, 2006) de 0,1 mSv foi ultrapassado em quase todas as fontes de Caxambu, exceto para a Fonte Viotti, Fonte Dom Pedro e Fonte Dona Leopoldina. As concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra utilizadas nesta aproximação referem-se a uma única

determinação e, portanto, refletem apenas a série temporal determinada em Março/2011. Considerando-se que estas concentrações podem variar sazonalmente e são episódicas, medidas a curto prazo podem produzir dados úteis apenas para finalidades específicas. Deste modo, recomenda-se dar continuidade a investigação, a fim de se obter séries temporais representativas ao longo de pelo menos um ano de monitoração.

Foram observadas concentrações de atividade de ^{228}Ra relativamente aumentadas em relação às de ^{226}Ra nas águas minerais estudadas no Balneário de Caxambu. As concentrações elevadas de carbonatos e bicarbonatos destas águas podem resultar em um conseqüente aumento da solubilidade dos isótopos de Ra e pode ter um papel importante para a distribuição do ^{228}Ra e para as reações de equilíbrio entre as fases sólida e líquida das soluções.

Em Águas de Lindóia e Lindóia as maiores doses efetivas comprometidas obtidas foram $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{226}Ra (Fonte engarrafada São Jorge) e $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{228}Ra (Fonte Santa Filomena – torneira pública 2). Estes valores são menores que o limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde.

As maiores doses efetivas comprometidas obtidas neste trabalho foram $7,4 \cdot 10^{-1} \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{226}Ra (Fonte Venâncio, Caxambu) e $2,2 \text{ mSv a}^{-1}$ para o ^{228}Ra (Fonte Ernestina Guedes, Caxambu). No caso do ^{226}Ra , este valor representa menos que 31% da dose efetiva média anual atribuída a radioatividade natural. Contudo, no caso do ^{228}Ra o limite anual de dose efetiva comprometida recomendado pela ICRP (considerando-se todas as fontes de exposição da população mundial à radiação) foi excedido não só na Fonte Ernestina Guedes, mas também na Fonte Beleza.

Os dados para as águas minerais analisadas permitiram avaliar e mostraram satisfatórios as interpretações dos resultados obtidos, permitiram comparar com os níveis de atividade das concentrações dos radionuclídeos naturais, doses efetivas comprometidas recomendados pela Organização Mundial da Saúde e pelo Ministério da Saúde do Brasil. As águas minerais podem ser consumidas, de acordo com os padrões de qualidade radioativa, sendo necessários mais pesquisas para formar um banco de dados, novas pesquisas com outros isótopos naturais para futuros estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARADÁCS, E.; HUNYADI, I.; DEZSÖ, Z.; CSIGE, I.; SZERBIN, P. “²²⁶Ra in geothermal and bottled mineral Waters of Hungary. **Radiation Measurements**, vol. **34 (1-6)**: pp. 385-390, 2001.

BONOTTO, D.M. & SILVEIRA, E.G. Comportamento hidrogeoquímico dos isótopos de urânio em Águas de Lindóia (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, 25(3), p. 165-172, setembro de 1995.

BONOTTO, D.M. & SILVEIRA, E.G. Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais. **Fundação Editora da UNESP**, pp. 73-76, 2006.

CEMEK, M.; AKKAYA, L.; BIRDANE, Y.O.; SEYREK, K.; BULUT, S.; KONUK, M. Nitrate and nitrite levels in fruity and natural mineral waters marketed in western Turkey. **Journal of Food Composition and Analysis**, vol. 20, p. 236–240, 2007.

COMIG-Companhia Mineradora de Minas Gerais. Projeto Sul de Minas – Etapa I, Mapa geológico Folha Caxambu. Minas Gerais, 2003.

COTHERN, C.R. & REBBERS, P. Radon, Radium and Uranium in Drinking Waters, 285p. **Lewis Publishers, Inc.**, 1990.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Projeto Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais. Estudos geoambientais das fontes hidrominerais de Cambuquira, Caxambu, Conceição do Rio Verde, Lambari e São Lourenço. Belo Horizonte, pp.142, 1999.

CRUZ, J.V.; FRANÇA, Z. Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, vol. 151, pp. 382–398, 2006.

DESIDERI, D.; MELI, M.A.; FEDUZI, L.; ROSELLI, C.; RONGONI, A.; SAETTA, D. “ ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po concentrations of bottled mineral waters in Italy and their dose contribution”. **Journal of Environmental Radioactivity**, vol. 94: pp. 86-97, 2007a.

DESIDERI, D.; ROSELLI, S.; FEDUZI, L.; MELI, M.A. “Radiological characterization of drinking Waters in Central Italy”. **Microchemical Journal**, 87: pp. 13-19, 2007b.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral-2009 (2009).

GODOY, J.M. & GODOY, M.L. “Natural radioactivity in Brazilian groundwater”. **Journal of Environmental Radioactivity**, 85: pp. 71-83, 2006.

ICRP - International Commission on Radiological Protection . “Protection of the public in situations of prolonged radiation exposure”. **ICRP Publication 82**, Pergamon Press, Oxford, 2000.

IYVENGAR, M.A.R. “The natural distribution of radium”. **In: The environmental behavior of Radium**, Vol. 1, International Atomic Energy Agency Technical Reports Series, n° 310, Vienna, pp. 59-128, 1990.

JESUS, S.C. Levantamento dos níveis de radioatividade natural em Águas do Alto Vale do Ribeira à planície costeira do litoral sul do Estado de São Paulo. Dissertação (Mestrado). IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2010.

JIA, G.; TORRI, G.; MAGRO, L. “Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety Standards based on measurements of gross α and β ”. **Journal of Environmental Radioactivity**, 100: pp. 941-949, 2009.

KITTO, M.E.; PAREKH, P.P.; TORRES, M.A.; SCHNEIDER, D. Radionuclide and chemical concentrations in mineral waters at Saratoga Springs, New York. **Journal of Environmental Radioactivity**, vol. 80, p. 327–339, 2005.

KOVÁCS, T.; BODROGI, E.; SOMLAI, J.; JOBBÁGY V.; DOMBOVÁRI, P.; NÉMETH, CS. “Naturally occurring alpha emitting radionuclides in drinking water (Hungary) and assessment of dose contribution due to them”. **International Congress Series**, 1276: pp. 371-372, 2005.

KOZLOWSKA, B.; WALENCIK, A.; DORDA, J.; PRZYLIBSKI, T.A. Uranium, radium and ^{40}K isotopes in bottled mineral waters from Outer Carpathians, Poland. **Radiation Measurements**, vol. 42, p. 1380 – 1386, 2007.

LABIDI, S.; MAHJOUBI, H.; ESSAFI, F.; SALAH, R. B. Natural radioactivity levels in mineral, therapeutic and spring waters in Tunisia. **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 79, p. 1196–1202, 2010.

LASHEEN, Y.F.; SELIMAN, A.F.; RASSOUL, A.A.A. Simultaneous measurement of ^{226}Ra and ^{228}Ra in natural water by liquid scintillation counting. **Journal of Environmental Radioactivity**, vol. 95, p. 86-97, 2007.

LOURENÇO, C.; RIBEIRO, L.; CRUZ, J. Classification of natural mineral and spring bottled waters of Portugal using Principal Component Analysis. **Journal of Geochemical Exploration**, 107 pp. 362-372, 2010.

MADRUCCI, V.; TAIOLI, F.; ARAÚJO, C.A. Análise integrada de dados de sensoriamento remoto, geologia e geofísica no estudo de aquífero fraturado, Lindóia, SP. **Revista Brasileira de Geofísica**, 23(4), pp. 437-451, 2005.

MAROVIC, G.; SENCAR, J.; FRANIC, Z.; LOKOBAUER, N. “Radium-226 in thermal and mineral springs of Croatia and associated health risks”. **Journal of Environmental Radioactivity**, 33(3): pp. 309-317, 1996.

MISUND, A.; FRENGSTAD B.; SIEWERS, U.; REIMANN, C. Variation of 66 elements in European bottled mineral waters. **The Science of the Total Environment**, vol. 243/244, p. 21-41, 1999.

MOURÃO, B.M. Medicina Hidrológica. “Moderna Terapêutica das águas Minerais e Estâncias de Cura. Editora Prima e E.R. Ind. Gráficas. 1ª Edição, São Paulo, 1992.

MS-Ministério do Estado da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Brasília, DF. Norma de qualidade da água para consumo humano, **Portaria n° 518**, D.O.U. de 25/03/04, República Federativa do Brasil, 2004.

MS-Ministério do Estado da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Brasília, DF. Norma de qualidade da água para consumo humano, **Portaria n° 2914/2011**. República Federativa do Brasil. Diário Oficial publicado em 04/01/2012.

OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B.P.; SAMPA, M.H.O.; NISTI, M.B. Radionuclídeos naturais em águas minerais e lama sulfurosa utilizadas em terapia termal no Brasil. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN-CNEN/SP, 1999.

OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B.P.; SAMPA, M.H.O.; BAMBALAS, E. “Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses”. **Journal of Environmental Radioactivity**, 53(1), pp. 99-109, 2001.

PETRACCIA, L.; LIBERATI, G.; MASCIULLO, S.G.; GRASSI, M.; FRAIOLI, A. Water, mineral waters and health. **Clinical Nutrition**, vol. 25, p. 377–385, 2006.

PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **Trans. Amer. Geophysical Union**, v. 25, p. 914-28, 1944.

RANGEL, J.I.D.; RÍO, H.L.D.; GARCÍA, F.M.; TORRES, L.L.Q.; VILLALBA, M.L.; SUJO, L.C.; CABRERA, M.E.M. Radioactivity in bottled waters sold in Mexico. **Applied Radiation and Isotopes**, vol. 56, p. 931–936, 2002.

SÁNCHEZ, A.M.; MONTERO, R.M.P.; ESCOBAR, G.V.; VARGAS, J.M. Radioactivity in bottled mineral waters. **Applied Radiation and Isotopes**, vol. 50, p. 1049-1055, 1999.

SAQAN, S.A.; KULLAB, M.K.; ISMAIL, A.M. Radionuclides in hot mineral spring waters in Jordan. (Technical note). **Journal of Environmental Radioactivity**, vol. 52, p. 99-107, 2001.

SOMLAI, J.; HORVÁTH, G.; KANYÁR, B.; KOVÁCS, T.; BODROGI, E.; KÁVÁSI, N. Concentration of ^{226}Ra in Hungarian bottled mineral water. **Journal of Environmental Radioactivity**, vol. 62, p. 235–240, 2002.

SOUSA, K. C. P. M. Estudo dos fluxos fluviais de isótopos naturais de rádio e bário dissolvido para as enseadas de Ubatuba, litoral norte do Estado de São Paulo. Dissertação (Mestrado). IPEN–Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2008.

United States Environmental Protection Agency-USEPA. Federal Register. National Primary Drinking Water; Regulations; Radionuclides; Final Rules. (<https://www.federalregister.gov/articles/2000/12/07/00-30421/national-primary-drinking-water-regulations-radionuclides-final-rule#p-129> - 14-03-2012).

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. “Sources and effects of ionizing radiation. Sources”, Vol. 1, United Nations, New York, 2000.

WHO-World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendation, 2nd edition, Vol. 1, Geneva, 1993.

WHO-World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality, third ed. Geneva, 2004.

WHO-World Helth Organization. Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendation, 3rd edition, including the first addendum **Vol. 1**, Geneva, 2006.

YOSHINAGA, S. Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia, SP. São Paulo, pp. 270. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1990.