



# DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ E $^{210}\text{Pb}$ E OS EFEITOS DA SAZONALIDADE EM ÁGUAS MINEIRAIS DA CIDADE DE CAXAMBU, MG

Arthur A. Meneghini<sup>1</sup>(M), Sandra R. Damatto<sup>1</sup>, Joselene Oliveira<sup>1</sup>, Amanda P. Carmo<sup>1</sup>(IC)

*1 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN (USP), São Paulo – SP*

[ameneghini@usp.br](mailto:ameneghini@usp.br)

**Resumo:** Com o crescente aumento no consumo das águas minerais, a caracterização de sua composição e a regulamentação dessas águas são essenciais, por ser a água uma parte fundamental da dieta humana. Nessas águas, além dos elementos e compostos químicos estáveis que lhes conferem características físico-químicas, há também os radionuclídeos naturais que são responsáveis pela característica radioativa das mesmas. A utilização das águas minerais com objetivo medicamentoso é uma prática realizada no mundo todo; o Brasil abriga a maior estância hidromineral do mundo, o Parque das Águas de Caxambu, em Minas Gerais. O parque dispõe de 12 fontes de águas minerais, um balneário e também o único gêiser classificado no Brasil. O objetivo desse trabalho foi determinar a concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  nas águas minerais das fontes do Parque das Águas e verificar a influência da sazonalidade nos níveis de concentração desses radionuclídeos.

**Palavras-chave:** *Água mineral; Caxambu; Radionuclídeos Naturais; Sazonalidade; Radioquímica*

*Determination of the  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  concentration and the effects of seasonality in mineral waters of Caxambu. MG*

**Abstract:** This work determined the concentrations of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in mineral waters of a thermal park located in Caxambu, Minas Gerais.

**Keywords:** *Mineral water; Caxambu; Natural Radionuclides; Seasonality; Radiochemistry.*

## Introdução

Por ser fundamental na dieta humana, a água tem ganhado cada vez mais espaço na área da ciência, em estudos que abrangem de sua composição à sua origem. Segundo o Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, a água mineral apresentou um consumo global em 2014, 6,2% maior do que o de 2013 (que já apresentava consumo 7% superior do consumo de 2012), fator que reforça a importância da caracterização e regulamentação da água mineral (DNPM, 2015).

Tem-se por definição que água mineral são “aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possuam composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes confirmam uma ação medicamentosa” (Brasil, 1945).

Os radionuclídeos naturais das séries de decaimento do  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  e o  $^{40}\text{K}$  estão presentes em toda a crosta terrestre e, juntamente com a radiação cósmica, contribuem para a maior exposição do homem à radiação, pois a radiação natural é responsável por cerca de 2/3 da dose equivalente efetiva recebida pelos seres humanos (UNSCEAR, 2000).

Quando se considera a geoquímica dos radionuclídeos naturais em ambiente aquático, os elementos de maior interesse do ponto de vista de risco à saúde são os isótopos de rádio, do radônio e do

urânio, pois estes apresentam maiores solubilidades. Já os isótopos de tório e os radionuclídeos  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  apresentam comportamento partícula-reativo encontram-se em níveis de concentração mais baixos que os anteriores, excetuando-se em casos específicos onde há uma maior concentração de material orgânico em suspensão, (Cothorn & Rebers, 1990; WHO, 1993; WHO, 2006).

A prática de tratamentos crenológicos e o fato de que em muitos lugares do mundo essas águas participam de forma predominante na dieta do indivíduo do público alertam a necessidade, no âmbito de proteção radiológica, de estudos de dose e dos possíveis efeitos que afetem a saúde humana (Eisenbud, 1987; Erden, 2014).

No Brasil, uma das regiões mais conhecidas por seus usos terapêuticos e seu amplo consumo de águas minerais está localizada na região sul de Minas Gerais, denominado “Circuito das Águas”, sendo uma das cidades do circuito o local de estudo do presente trabalho, a cidade de Caxambu.

O objetivo desse trabalho foi avaliar as concentrações de atividade dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  nas amostras de água mineral de Caxambu, assim como verificar a influência da sazonalidade nos níveis de concentração desses radionuclídeos.

## **Experimental**

### *Área de estudo*

A área de estudo desse trabalho foi o Parque das Águas de Caxambu (MG), que compreende fontanários, diversos equipamentos de lazer, lago artificial, balneário e também uma unidade engarrafadora de água.

Existem 12 fontes distribuídas pelo parque, denominadas: Leopoldina, Beleza, Duque de Saxe, Princesa Isabel e Conde D’Eu, Dom Pedro, Viotti 1 e 2, Venâncio, Mayrink I, II e III e Ernestina Guedes. Também há um poço tubular de 60 metros de profundidade que periodicamente apresenta jorros de água, o gêiser Floriano de Lemos.

O substrato geológico de Caxambu é composto por meta-sedimentos do grupo Andrelândia; na região sudoeste do município, observa-se a ocorrência de rochas predominantemente xistosas. Também são ocorrentes no município algumas porções de quartzito muito alterado. As fontes de águas subterrâneas 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. O clima na região é classificado como clima temperado úmido com inverno seco e verão temperado, com variação de temperatura média entre 18° e 19°C e sendo a estação do verão a mais chuvosa e a do inverno a mais seca. Em regiões mais altas, há a ausência da seca no inverno (CPRM, 1998).

### *Coleta das amostras*

As amostras de água foram coletadas a cada três meses por um período de um ano e meio nas 12 fontes de água mineral existentes dentro do perímetro do Parque das Águas, além de uma fonte de água mineral ferruginosa existente no Hotel Glória, de uma torneira de uso comum do balneário presente no parque, do gêiser e de uma torneira de uso comum da cidade (água potável). No total, foram coletadas 10 L de cada amostra, em frascos de polietileno, para a realização dos ensaios radioquímicos necessários.

Em cada campanha trimestral de amostragem foram avaliados os principais parâmetros químicos e físico-químicos das amostras, como pH e temperatura, sendo ambos medidos no laboratório e *in situ*, respectivamente.

Após a coleta, o pH das águas foi mantido  $\leq 2,0$  para preservar as amostras e evitar a adsorção dos radionuclídeos nos frascos de polietileno; de uma forma geral amostras preservadas dessa maneira permanecem estáveis por vários meses (Carvalho, 2014).

### *Metodologias Analíticas*

As técnicas analíticas empregadas foram alfa e beta total após separação radioquímica para radionuclídeo  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  com determinação em detector proporcional de fluxo gasoso e

baixa radiação de fundo. Em 1L de amostra de água os radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  foram inicialmente precipitados com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 mol.L<sup>-1</sup> seguido de uma dissolução com ácido nitrilotriacético (NTA) em pH alcalino e reprecipitação em pH ácido com sulfato. O precipitado que contém o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{228}\text{Ra}$  foi separado do sobrenadante, dissolvido com EDTA, reprecipitado em pH ácido com sulfato e filtrado. O  $^{210}\text{Pb}$  complexado com NTA no sobrenadante separado foi precipitado como PbS com adição de NaS, dissolvido com  $\text{HNO}_3$  50% para uma final precipitação com  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  30% como  $^{210}\text{PbCrO}_4$ . As concentrações dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  foram determinadas pela medida alfa e beta total do precipitado de  $\text{Ba}^{(226,228)\text{Ra}}\text{SO}_4$ , respectivamente, e a concentração do  $^{210}\text{Pb}$  pela medida beta total do seu produto de decaimento ( $^{210}\text{Bi}$ ) no precipitado de  $^{210}\text{PbCrO}_4$ . Para essas medidas utilizou-se um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, Berthold modelo LB 770 (Damatto, 2009).

O método radioquímico utilizado na determinação dos radionuclídeos foi validado por um sistema de intercomparação, onde uma amostra com os radionuclídeos de interesse é previamente preparada e enviada ao laboratório, tendo uma posterior comparação dos resultados para analisar a exatidão e precisão da metodologia; os resultados obtidos se apresentaram dentro do intervalo de concentração aceitável.

## Resultados e Discussão

As coletas para a avaliação da sazonalidade foram realizadas no outono e primavera de 2015 e no verão, outono, inverno e primavera de 2016.

Na Fig.1 são apresentados os valores de concentração em mBq.L<sup>-1</sup> dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  separados por fonte e de acordo com a estação a qual foi realizada a coleta. Os resultados da fonte do Hotel Glória não são apresentados, pois a fonte esteve em manutenção durante algumas coletas; porém nas coletas realizadas a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  variou de  $527 \pm 54$  mBq.L<sup>-1</sup> a  $844 \pm 61$  mBq.L<sup>-1</sup>, a de  $^{228}\text{Ra}$  variou desde o valor do limite inferior de detecção da metodologia de  $3,7 \pm 0,1$  mBq.L<sup>-1</sup> a  $220 \pm 21$  mBq.L<sup>-1</sup> e para o  $^{210}\text{Pb}$  de  $56 \pm 5$  mBq.L<sup>-1</sup> a  $109 \pm 6$  mBq.L<sup>-1</sup>.

As amostras do balneário e da água potável foram coletadas para a análise dos radionuclídeos das águas de uso comum da cidade, uma vez que essas são encanadas e passam por tratamento, que resulta na diminuição dos radionuclídeos, uma vez que esses são extraídos das águas por processos químicos e físicos junto com os elementos estáveis, e pela rede de distribuição.

Foram obtidos valores de concentrações diferentes em cada estação e para cada fonte, indicando que, apesar das fontes estarem bem próximas umas das outras, a litologia do local tem alta influência nas águas e isso resulta em diferentes concentrações dos radionuclídeos para cada fonte. Segundo o estudo feito em 1998 pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, esse fato não se dá apenas pela composição do solo, mas também pela profundidade a qual a fonte chega até sua captação, assim como o tempo da interação água-solo até a água aflorar na superfície.

Foi possível determinar uma concentração maior de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  em comparação ao  $^{210}\text{Pb}$  em quase todas as amostras, sendo o gêiser e as fontes Ernestina, Beleza e Venâncio as que apresentaram os maiores valores de concentração desses radionuclídeos.

Nas seis amostragens realizadas entre o outono de 2015 e a primavera de 2016, os valores de  $^{226}\text{Ra}$  variaram de  $73 \pm 3$  mBq.L<sup>-1</sup> a  $6088 \pm 584$  mBq.L<sup>-1</sup>, os de  $^{228}\text{Ra}$  de  $34 \pm 4$  mBq.L<sup>-1</sup> a  $8777 \pm 834$  mBq.L<sup>-1</sup> e os de  $^{210}\text{Pb}$  de  $23 \pm 1$  mBq.L<sup>-1</sup> a  $539 \pm 48$  mBq.L<sup>-1</sup>.

Ao comparar os valores de concentração de  $^{226}\text{Ra}$  com o valor máximo permitido de 1 Bq.L<sup>-1</sup> do Anexo IX da portaria 2.914 do Ministério da saúde (MS-2914, 2011), observa-se que as fontes D. Ernestina, Beleza e Venâncio ultrapassam esse valor em todas as coletas, e a fonte D. Isabel em apenas uma coleta; o mesmo pode ser observado para a concentração de  $^{228}\text{Ra}$ , cujo valor máximo permitido é de 0,1 Bq.L<sup>-1</sup>, onde todas as fontes também excederam esse valor, com exceção de algumas coletas da Viotti 1, Viotti 2 e D. Isabel. Ainda também, na grande maioria, os valores de concentração obtidos ultrapassam o valor estipulado pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) de 185 mBq L<sup>-1</sup> para a soma das concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  (EPA, 1991).

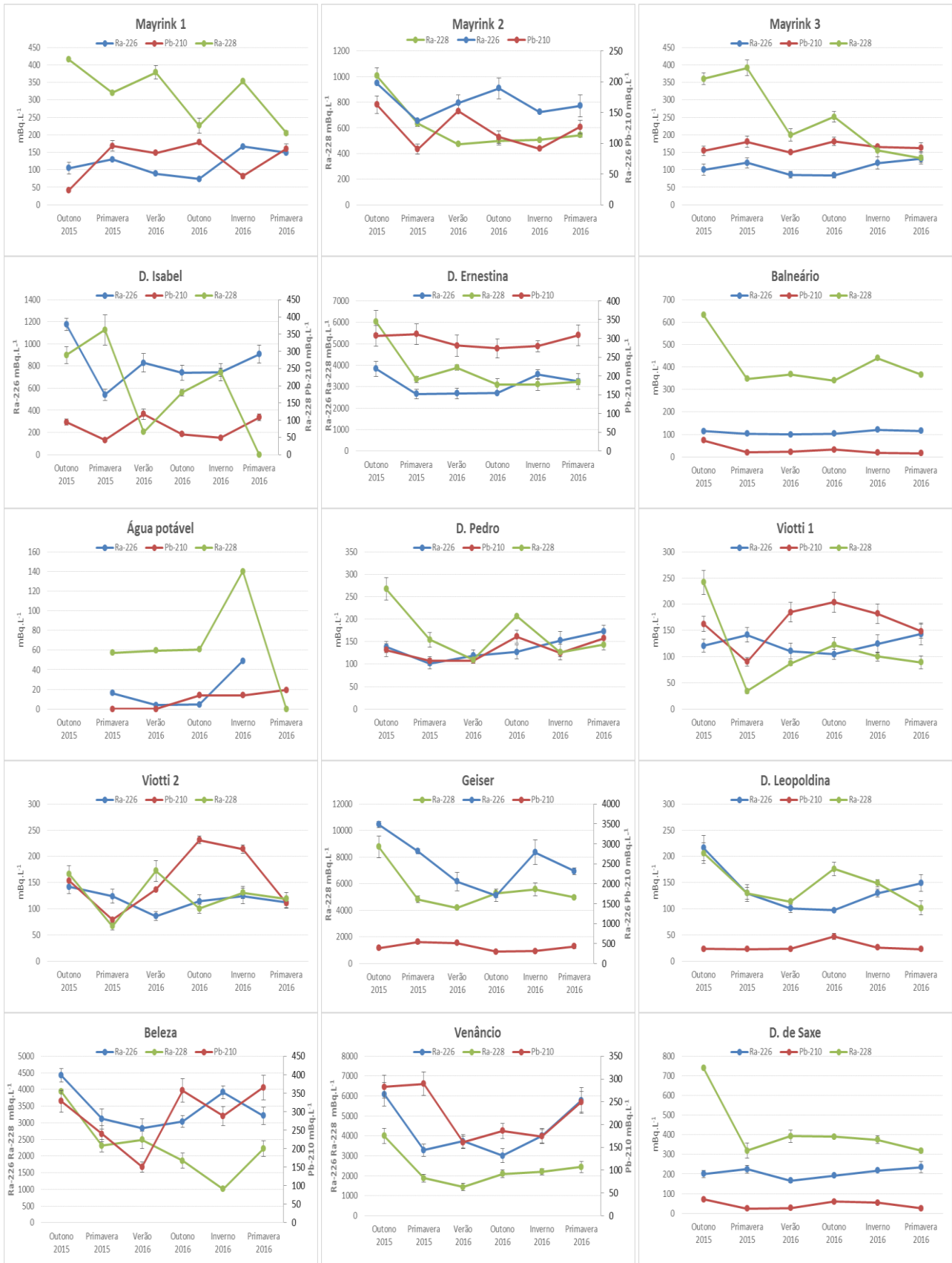


Figura 1 – Concentração dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ , mBq.L<sup>-1</sup>, de acordo com cada estação de coleta

A estação que apresentou os maiores valores de concentração para todos os radionuclídeos foi o Outono de 2015, o que pode ser um indicativo de sazonalidade com um atraso da recarga de água pela precipitação pluviométrica até o parque, uma vez que o verão chuvoso é bem definido em Caxambu. As amostras da coleta de inverno e primavera não apresentaram valores característicos como o verão e outono, o que indica que a recarga do parque ocorre em regiões elevadas, onde não há seca no inverno (CPRM, 1998).

### **Conclusões**

Com base nos dados, conclui-se que os elementos com maiores valores de concentração foram o  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  e, as fontes que apresentaram os maiores valores de concentração D. Ernestina, Beleza, Venâncio e o gêiser. Verificou-se também que há uma flutuação nos valores de concentração de acordo com cada coleta, devido a um provável efeito da sazonalidade.

### **Agradecimentos**

Bolsa de mestrado IPEN/CNEN – SP.

### **Referências Bibliográficas**

Brasil. Decreto-lei nº 7.841, de 8 de Agosto de 1945.

Carvalho, F., D. Chambers, S. Fernandes, S. Fesenko, R. Goulet, B. Howard, C. K. Kim et al. "The environmental behaviour of radium: revised edition", 2014.

Cothern C. Richard, Rebers A. Paul. Radon, Radium and Uranium in Drinking Waters. 285 p. 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, 1998.

Damatto, R. Sandra; Leonardo, Lucio; Mazzilli, P. Bárbara. "Monitoring anthropogenic airborne  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in the vicinity of a TENORM industry using lichen as bio-indicator." International Topical Conference on Po and Radioactive Pb isotopes, 2009, Seville. Proceedings of the International Topical Conference on Po and Radioactive Pb isotopes, 2009.

DNPM. Sumário Nacional 2015, Departamento Nacional de Produção Mineral, 135p, 2015.

Eisenbud, Merrill, and Thomas F. Gesell. Environmental Radioactivity from Natural, Industrial and Military Sources: From Natural, Industrial and Military Sources. Academic press, 1997.

Erden, Pinar Esra, Abdullah Dirican, Meryem Seferinoğlu, Emin Yeltepe, and Namık Kemal Şahin. " $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}$  concentrations in mineral waters and their contribution to the annual committed effective dose in Turkey." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 301, no. 1 (2014): 159-166.

EPA, Final Draft for the Drinking Water Criteria Document on Radium, U.S.EPA, TR-1241-85, Washington, DC, 1991.

UNSCEAR. The United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Unsear 2000 Report to the general Assembly Volume 1 – Sources and Effects of Ionizing Radiation, 2000.

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

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