

## DISTRIBUIÇÃO DE $^{226}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Ra}$ EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO SUL DO ESTADO DE SÃO PAULO

## DISTRIBUTION OF $^{226}\text{Ra}$ AND $^{228}\text{Ra}$ IN UNDERGROUND WATER INTO THE SOUTH REGION OF SAO PAULO STATE

CARVALHO DE JESUS, Sueli<sup>1</sup>; CHIRINOS, Hugo<sup>2</sup>;

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP  
Gerência de Metrologia das Radiações  
Av. Profº Lineu Prestes, 2242, São Paulo – SP

<sup>2</sup> Universidade Nacional Micaela Bastidas de Apurimac, Facultad de Ingenieria Civil sede Cotabambas, Cotabambas - Apurimac

\*e-mail: [hdccoll@hotmail.com](mailto:hdccoll@hotmail.com)

Received 12 July 2011; received in revised form 02 August; accepted 03 August 2011

### RESUMO

Estudos de monitoração dos radionuclídeos naturais no meio aquático são muito importantes para garantir seu controle em níveis aceitáveis, que não prejudiquem o meio ambiente e o ser humano. Neste trabalho foram analisadas as concentrações de isótopos naturais de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  em águas subterrâneas localizadas em Cananéia, Iguape e Ilha Comprida, na região sul do Estado de São Paulo, através do método de contagem de alfa e beta total. Foram observadas concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  variando de 0,80 a 23  $\text{mBqL}^{-1}$  em Abril/2009 (período chuvoso) e 0,63 a 12  $\text{mBqL}^{-1}$  em Agosto/2009 (período seco). As concentrações de  $^{228}\text{Ra}$  variaram de 18 a 39  $\text{mBqL}^{-1}$  em Abril/2009 e 15 a 72  $\text{mBqL}^{-1}$  em Agosto/2009. As razões das atividades  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  estiveram no intervalo de 3,3 a 31,7 no período chuvoso e 1,1 a 26,7 no período seco. A comparação dos valores de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  obtidos evidenciaram uma predominância da atividade do isótopo de  $^{228}\text{Ra}$ . As doses calculadas não excederam o nível de referência de dose efetiva comprometida recomendada pela Organização Mundial de Saúde (WHO).

**Palavras-chave:** Radionuclídeos, Cananéia, Iguape, concentração de radio.

### ABSTRACT

Monitor of natural radionuclides in aquatic raw is very important to guaranty the normal control level in the environmental medium and the human. In this report were available the concentration of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in Cananeia's underground water, Iguape and Comprida Island into the south region of Sao Paulo state, by gross alpha and beta counting method. The concentration of  $^{226}\text{Ra}$  was variety into the interval 0.80 to 23  $\text{mBqL}^{-1}$  in April/2009 (rain period) and into the interval 0.63 to 12  $\text{mBqL}^{-1}$  in August/2009 (dried period). The concentration of  $^{228}\text{Ra}$  was variety into the interval 18 to 39  $\text{mBqL}^{-1}$  in April/2009 and into the interval 15 to 72  $\text{mBqL}^{-1}$  in August/2009. The Activities ratio of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  was variety into the interval 3.3 to 31.7 at rain period and 1.1 to 26.7 at dried period. To compare the yield values of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  these show high activity of the  $^{228}\text{Ra}$  isotope. The calculate dose no arising the reference of effective dose level available by WHO.

**Keywords:** Radionuclides, Cananeia, Iguape, radium concentration.

## INTRODUÇÃO

Os radionuclídeos naturais das séries do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$  tem sido utilizados em larga escala e com excelentes resultados para se estimar a contribuição do aporte de substâncias naturais e antropogênicas para a região costeira brasileira. Principalmente os isótopos naturais de Ra, que vem sendo determinados em vários compartimentos aquáticos, com intuito de verificar seu comportamento neste ambiente. Estes radionuclídeos encontram-se em águas subterrâneas e podem ser detectados em concentrações muito baixas, além disso, são considerados conservativos.

A presença de Ra nas águas subterrâneas é proveniente de fontes naturais, ou seja é proveniente da interação desta água com o solo, as rochas ou depósitos minerais com os quais ela se encontra em contato constante no aquífero (Moore, 2003). A concentração de Ra na água subterrânea dependerá dos mecanismos de transferência e da quantidade de Ra na fonte, dos mecanismos que removam o Ra da água e dos processos mecânicos que mobilizam o Ra para além da fonte.

O Ra também pode ser incorporado indiretamente pela água subterrânea, como consequência de atividades humanas que visam explorar minerais contendo quantidades apreciáveis de U e Th, como parte do ciclo do combustível nuclear. Além disso, vários outros minerais de importância econômica podem apresentar teores consideráveis de radionuclídeos naturais, tal como minerais ricos em fosfato (apatita), em cobre, em ouro e no carvão (Oliveira, 1998). Isto é devido à presença de U e seus produtos de decaimento de meia-vida longa nestes minerais, como o  $^{226}\text{Ra}$ , o  $^{230}\text{Th}$ , o  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{210}\text{Po}$ .

Os isótopos  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{228}\text{Ra}$  são os radionuclídeos mais importantes presentes em águas subterrâneas. Embora eles constituam o mesmo elemento, seu comportamento nos sistemas rocha-água pode ser bastante diferente. A primeira diferença a ser notada é que estes radionuclídeos pertencem a séries de decaimento radioativas naturais distintas. O  $^{226}\text{Ra}$  é o quinto membro da série do  $^{238}\text{U}$  e decai por emissão alfa. Devido ao fato do U formar complexos solúveis em soluções oxidantes, particularmente com carbonatos e fosfatos, ele

pode ser transportado com maior facilidade pela água subterrânea. Em condições redutoras, o U precipita a partir da água subterrânea e se concentra em depósitos minerais secundários (Williams, 1990). Assim, as concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  em águas subterrâneas podem variar amplamente e podem ser maiores na proximidade de locais aonde há enriquecimento em urânio.

A Organização Mundial da Saúde preconiza que a atividade total combinada de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  na água potável não deve exceder 0,185 Bq/L (Who, 2003). Além disso, recomenda que seja cumprido o nível de referência de dose efetiva comprometida de 0,1 mSv, considerando-se o consumo diário de 2L de água por um ano (Oliveira *et. al.*, 2001). Abaixo deste valor, a água é considerada aceitável para o consumo humano e nenhuma ação para reduzir o conteúdo de radioatividade se torna necessária. Uma vez que o crescimento de atividade potencialmente contaminadora que compromete a qualidade das águas subterrâneas vem colocando em risco a saúde humana, o Ministério da Saúde (2004) do Brasil, estabeleceu limites de 0,1 Bq/L para a atividade alfa global e 1 Bq/L para a atividade beta global, para fins práticos de monitoração rotineira das águas subterrâneas.

## MATERIAL E MÉTODOS:

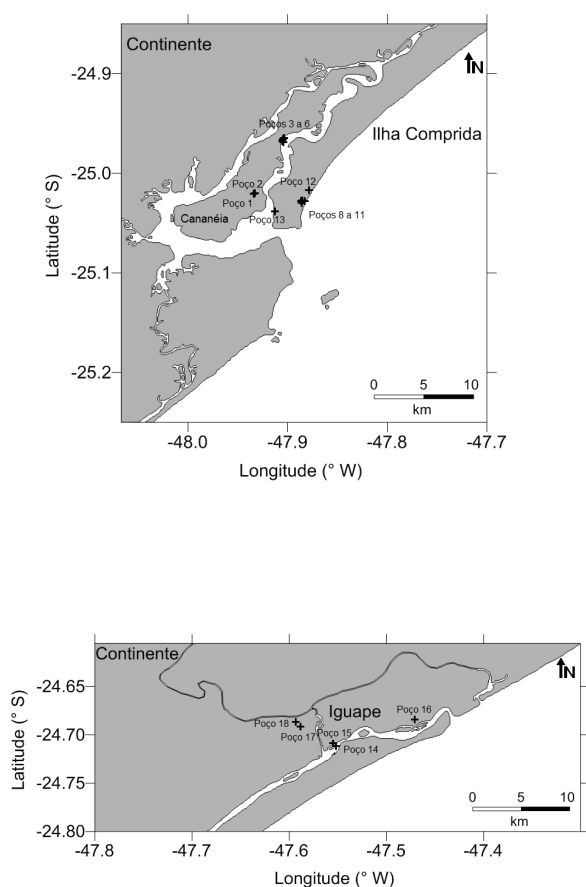
### 2.1 Área de Estudo

O Sistema Cananéia-Iguape localiza-se no litoral sul de Estado de São Paulo (48° W - 25° S), com uma área aproximada de 200 km<sup>2</sup> (Figura 1). Este sistema pertence ao Complexo Lagunar-Estuarino Iguape-Cananéia-Paranaguá (Saito, 2002), com uma área total de cerca de 5800 km<sup>2</sup>, localizado na fronteira entre os Estados de São Paulo e Paraná, e que se estende por 200 km de litoral. Trata-se de um ecossistema bastante diversificado, que abrange um conjunto de lagunas, braços de mar, baías, estuários, restingas, ilhas e morros isolados (Tessler, 1982).

Na região há um predomínio de massas de ar tropical no verão, com intensa precipitação pluviométrica e, de massas de ar polar no inverno, com menor precipitação. O índice mais

alto de precipitação pluviométrica tem o seu maior valor médio mensal em março, e mínimo em agosto, a média anual é de 2200 mm (CRH-RB, 2010).

A média anual da temperatura do ar é de 21,2°C, com média de variação diária de 6,7°C. As temperaturas mais elevadas ocorrem nos meses de Janeiro, Fevereiro e Março, com média de 24,5°C para Janeiro e, os menores em julho e Agosto, com média de 17,8°C para Julho. A temperatura média da água é de 23,8°C, com variação média diária de 7,9°C. As temperaturas mais altas ocorrem em Janeiro, com média de 27,7°C, e as mais frias em Julho, com média de 19,8°C (CRH-RB, 2011).



**Figura 1** – Localização dos pontos de coleta das amostras de água subterrâneas em Cananéia, Ilha Comprida e Iguape.

## 2.2 Metodologia

As amostras de água subterrâneas foram coletadas em 18 poços localizados entre a região de Cananéia, Ilha Comprida e Iguape. Para se ter uma maior confiabilidade e por consequência uma resposta representativa dos resultados, foram realizadas duas campanhas de amostragem, uma em Abril de 2009, período chuvoso, e a outra em Agosto de 2009, período seco.

Na Figura 1 encontram-se as localizações dos pontos de coleta das amostras de águas subterrâneas coletadas no período de Abril/2009 (período chuvoso) e Agosto/2009 (período seco) na região de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida.

Para determinação das concentrações do  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ , as amostras inicialmente foram aciduladas adicionando-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  65%, evitando-se perdas de adsorção dos radionuclídeos a serem determinados, em seguida foram filtradas, evitando a presença de partículas em suspensão. A pré-concentração das amostras foi realizada evaporando um volume de 5L para 1L. Os isótopos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  foram determinados por co-precipitação com sulfato de bário em pH 4,5 – 5,0 na presença de EDTA. O rendimento químico gravimétrico obtido para o  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  foi de  $(90 \pm 5)\%$ . As mostras de  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  foram medidas 21 dias após a co-precipitação. Os valores das concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  foram realizadas pelas contagens alfa e beta total de um 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 (Oliveira, 2005; Oliveira, 2009; Moore, 2008). As salinidades foram determinadas a partir de um salinômetro indutivo de marca Beckman – RS-10.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As concentrações de atividade dos isótopos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  determinadas nas águas subterrâneas em Abril/2009 tiveram valores variando de 0,63 a 12  $\text{mBqL}^{-1}$  para o  $^{226}\text{Ra}$ , enquanto para o  $^{228}\text{Ra}$  a variação é de 18 a 39  $\text{mBqL}^{-1}$ . As concentrações de atividade dos isótopos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  coletadas em Agosto/2009 obtiveram valores de concentração de atividade

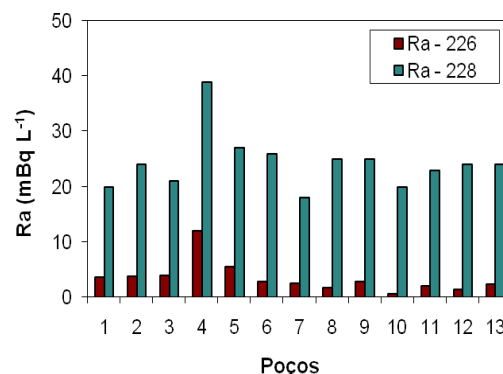
do  $^{226}\text{Ra}$  variando de 0,8 a 8,8 mBqL<sup>-1</sup> e de  $^{228}\text{Ra}$  variando de 17,2 a 72,0 mBqL<sup>-1</sup>.

**Tabela 1** - Localização das amostras de água subterrânea coletadas em Cananéia e Ilha Comprida e Iguape.

Amostras	Vol. (L)	T (°C)	Latitude	Longitude
Cananéia/Poço 1	10	21,2	25°01.231' S	047°56.028' W
Cananéia/Poço 2	10	21,5	25°01.204' S	047°55.965' W
Cananéia/Poço 3	10	21,8	24°57.953' S	047°54.288' W
Cananéia/Poço 4	10	22,5	24°58.135' S	047°54.246' W
Cananéia/Poço 5	10	21,2	24°58.070' S	047°54.327' W
Cananéia/Poço 6	10	22,9	24°57.879' S	047°54.220' W
Cananéia/Poço 7	10	24,0	-	-
Ilha Comprida/Poço 8	10	22,8	25°01.671' S	047°53.177' W
Ilha Comprida/Poço 9	10	21,1	25°01.624' S	047°53.115' W
Ilha Comprida/Poço10	10	22,3	25°01.664' S	04°52.975' W
Ilha Comprida/Poço11	10	23,6	25°01.802' S	047°53.149' W
Ilha Comprida/Poço12	10	24,6	25°01.033' S	047°52.700' W
Ilha Comprida/Poço13	10	22,1	25°02.295' S	047°54.755' W
Iguape/Poço 14	10	20,5	24°42.700' S	047°33.113' W
Iguape/Poço 15	10	21,0	24°42.516' S	047°33.286' W
Iguape/Poço 16	10	18,8	24°41.046' S	047°28.230' W
Iguape/Poço 17	10	21,8	24°41.500' S	047°35.300' W
Iguape/Poço 18	10	20,1	24°41.198' S	047°35.609' W

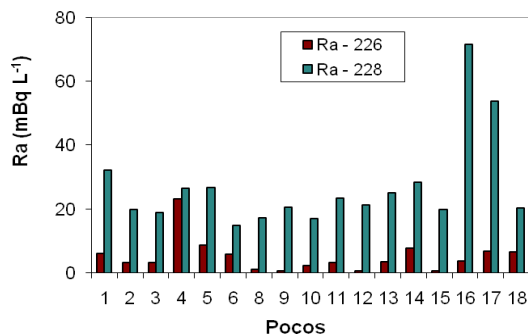
A razões de atividade  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  nas águas subterrâneas coletadas no período chuvoso variaram de 3,3 a 31,7 sendo o maior valor encontrado no poço 10, que se localiza na Ilha Comprida. Para o período seco variaram de 1,1 a 26,7, e o maior valor encontrado foi no poço 12. Esses altos valores indicam que neste local há uma grande troca desses isótopos de Ra com os sedimentos.

As Figuras 2 e 3 mostram como é a distribuição dos isótopos de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  nas águas subterrâneas coletadas durante o período chuvoso e seco respectivamente. Observou-se que no poço 4 teve uma alteração proporcional nas concentrações dos dois isótopos durante período seco. Além disso, observou-se na Figura 3 maiores valores de  $^{228}\text{Ra}$  nos poços 16 e 17, sendo respectivamente 72 mBq/L e 54 mBq/L, a água desse local é proveniente de poços naturais de Iguape. O local encontra-se próximo as margens do Rio Ribeira de Iguape e, portanto, apresenta um grande contato das águas do rio com as águas subterrâneas. Os valores determinados, no entanto, não ultrapassam os limites recomendado pelo ministério da saúde do Brasil de 1 Bq/L.



**Figura 2** - Distribuição das concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  nas águas subterrâneas coletadas no período chuvoso (Abril/09).

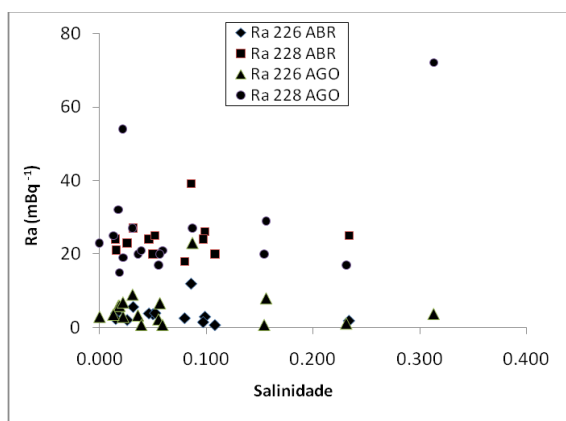
Observou-se que as concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  não apresentaram distribuição idêntica ao do  $^{228}\text{Ra}$ . Portanto, a predominância dos isótopos de  $^{228}\text{Ra}$  em todas as amostras estudadas, é um reflexo da presença de uma concentração maior de  $^{232}\text{Th}$  em relação ao  $^{238}\text{U}$  nas rochas do aquífero no qual a água subterrânea está armazenada.



**Figura 3** - Distribuição das concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  nas águas subterrâneas coletadas no período seco (Agosto/09).

A Figura 4 mostra como se distribuem os isótopos de radio  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  nas águas subterrâneas em função da salinidade, nas amostras de águas subterrâneas das regiões de Cananéia, Ilha Comprida e Iguape, coletadas em Abril/09, que variou de 0,02 a 0,11, tendo se

obtido o valor máximo na amostra do poço 10, em Ilha Comprida. Na Ilha Comprida, dois poços apresentaram salinidades ligeiramente acima de zero, indicando a influência da proximidade do mar, uma vez que estes pontos se localizam a poucos metros da praia. Em Agosto/09 os valores variaram de 0,02 a 0,31, o maior valor observado no poço 16, localizado em Iguape. É importante ressaltar que a maioria dos valores obtidos de salinidade nas águas subterrâneas foram inferiores a 1, indicando baixa salinidade nas águas subterrâneas estudadas.



**Figura 4** - Distribuição das concentrações de atividade dos isótopos naturais de Ra em função da salinidade observada nas amostras de água subterrânea de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida em Abril e Agosto de 2009.

Para os cálculos das doses efetivas comprometida potenciais recebidas pelos indivíduos do público que consomem estas águas subterrâneas, foram feitas a partir dos valores máximos de concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  e de  $^{228}\text{Ra}$ . Os valores obtidos se encontram na Tabela 2.

**Tabela 2** – Estimativa de dose efetiva comprometida nas águas subterrâneas.

He $^{226}\text{Ra}$ (mSv/ano)	He $^{228}\text{Ra}$ (mSv/ano)
$2.4 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-2}$

Os valores obtidos demonstram que as

doses calculadas não excederam níveis de referência de dose efetiva comprometida de 0,1mSv.

## CONCLUSÕES:

A ocorrência dos isótopos de Ra em águas subterrâneas estudadas é governada pelo comportamento físico e químico do Urânio, do Tório e do Radio, nos aquíferos. O  $^{228}\text{Ra}$  apresentou maior concentração de atividade em todas as amostras de água subterrâneas estudadas. Quanto aos padrões de qualidade radioativa, as águas subterrâneas estudadas na região de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida não ocasionam danos adicionais à saúde humana, caso essas águas venham a ser ingeridas. Portanto, com relação ao critério da presença dos isótopos naturais de Ra, demonstraram que as unidades não apresentaram impacto de atividades antrópicas, podendo ser classificadas como zonas primitivas, cujos resultados denotam pequena ou mínima intervenção humana.

## REFERÊNCIAS:

1. CRH- RB - Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Relatório de situação dos recursos hídricos da UGRHI 11- *Relatório Zero*. Disponível em: [http://geolig.igc.usp.br/geoproc/rs\\_ugrhi\\_r\\_b/](http://geolig.igc.usp.br/geoproc/rs_ugrhi_r_b/). Acesso em: 05 de março 2011.
2. Ministério da Saúde. Normas e padrão da potabilidade da água destinada ao consumo humano, 2004, *Portaria n°518, D.O.U.* de 25/03/2004, República Federativa do Brasil.
3. Moore, W.S. Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes. *Biogeochemistry*, 2003. vol. 66, p. 75-93.
4. Moore, W.S; Oliveira. J. Determination of residence time and mixing processes of Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuare, Coastal and Shelf Science*, 2008, v. 76, p.512-521.
5. Oliveira, J. Determinação dos níveis de radioatividade natural em águas utilizadas para abastecimento público no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. *Instituto*

- de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **1998**, São Paulo,.
6. Oliveira, J.; Braga, E.S.; Jesus, S.C.; Abrahão, F.F.; Santos, G.F.; Chiozzini, V. Assessment of natural radium isotopes and Rn in water samples from Cananéia-Iguape estuarine complex, São Paulo. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, **2009**. Rio de Janeiro, Brazil.
  7. Oliveira, J.; Mazzilli, B.P.; Sampa, M.H.O.; Babalas, E. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. *Journal of environmental radioactivity*. **2001**. V. 53, p. 99-109.
  8. Oliveira, J.; Braga, E.S.; Furtado, V.V.; Charette, M. Determinação do tempo de mistura de massas d'água costeiras na Plataforma do Estado de São Paulo, utilizando-se isótopos naturais de Ra como traçadores. *International Nuclear Atlantic Conference- INAC*. **2005**, Santos, SP, Brasil,.
  9. Saito, R. T. Radionuclídeos ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$  e  $^{137}\text{Cs}$ ) no sistema costeiro Cananéia-Iguape: Estudos Ambientais. Dissertação (Mestrado) - *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo*, **2002**. São Paulo.
  10. Tessler, M. G. Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia - Iguape, Estado de São Paulo. Dissertação (Mestrado) – *Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo*, **1982**. São Paulo, 2 vol.
  11. Williams, A.R.; Kirchmann, R.J. Radium - a historical introduction. In: *The Environmental Behaviour of Radium, Technical Report 1990*. Series, nº310, chapter.1, v.1, pp. 3-10, IAEA, Vienna.
  12. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). In: *Guidelines for drinking water quality. Recommendations*, 2003. vol.1, 2<sup>nd</sup> edition, United Nations, Geneva