

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
*Campus de Rio Claro*

LEONARDO ALFREDO SALIM

USO DO RAD7 PARA A CARACTERIZAÇÃO DO TORÔNIO EM ÁGUAS DE  
ESTÂNCIAS HIDROMINERAIS

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Instituto de  
Geociências e Ciências Exatas  
do *Campus* de Rio Claro, da  
Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho, como  
parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em  
Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

RIO CLARO-SP

2013

551.49 Salim, Leonardo Alfredo

Uso do Rad7 para a caracterização do torônio em águas de estâncias hidrominerais / Leonardo Alfredo Salim. - Rio Claro, 2013

109 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Águas subterrâneas. 2. Radioatividade em águas. 3. Radônio. 4. Água mineral. I. Título.

LEONARDO ALFREDO SALIM

USO DO RAD7 PARA A CARACTERIZAÇÃO DO TORÔNIO EM ÁGUAS DE  
ESTÂNCIAS HIDROMINERAIS

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Instituto de  
Geociências e Ciências Exatas  
do *Campus* de Rio Claro, da  
Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho, como  
parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em  
Geociências e Meio Ambiente.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

(Departamento de Petrologia e Metalogenia IGCE UNESP/Rio Claro)

- orientador –

Prof. Dr. Antonio Carlos Artur

(Departamento de Petrologia e Metalogenia IGCE UNESP/Rio Claro)

Profa. Dr. Dejanira de Franceschi de Angelis

(Departamento de Ecologia IB UNESP/Rio Claro)

**Resultado: Aprovado**

Rio Claro, 13 de dezembro de 2013.

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais,  
Gilson e Rosangela.*

## **AGRADECIMENTOS**

Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que colaboram, direta ou indiretamente, para que este trabalho fosse realizado e concluído:

Ao Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto pela confiança, paciência, estímulo e companheirismo em todos os momentos da realização deste trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório Cristiano, Juliana, Bruce, Fabio, Fanny que me ajudaram nos momentos de dificuldades no decorrer do trabalho.

A Thais Helena, pelo carinho, apoio, conselhos e por sua presença nos momentos bons e ruins.

Aos meus amigos Vinicius Cardoso, João Henrique, Eduardo, Rodrigo Felipe.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro na forma de concessão de bolsa de estudos.

Ao programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa.

E principalmente aos meus pais e meus irmãos, pois tudo que conquistei até hoje foi graças à ótima educação que recebi deles, o carinho, o apoio, os conselhos e a amizade.

## RESUMO

A avaliação de dose devido o gás torônio ( $^{220}\text{Rn}$ ), durante muito tempo, foi desprezada devido sua meia-vida curta, 55 segundos, e disponibilidade no ambiente. Estudos recentes mostram que, em certas regiões, a exposição ao gás torônio e sua progenia pode igualar ou até exceder a do gás radônio ( $^{222}\text{Rn}$ ), que é uma das mais importantes fontes de radiação ionizante de origem natural que as pessoas estão expostas, sendo considerado pela OMS (Organização Mundial da Saúde) como o segundo maior causador de câncer de pulmão, depois do cigarro.  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  são frequentemente encontrados em conjunto no ambiente. Para suas análises é necessário utilizar uma metodologia que os discrimine de forma individual. Este trabalho apresenta resultados de análises de águas subterrâneas, utilizadas para consumo público, de algumas estâncias hidrominerais tradicionais do sudeste brasileiro, situadas nas cidades de Poços de Caldas, Águas de Lindóia, Águas de São Pedro e Águas da Prata, visando desenvolver protocolos analíticos para a caracterização do  $^{220}\text{Rn}$  em águas subterrâneas. Foram analisadas vinte e três fontes, nas quais foi determinado, além da concentração de atividade  $^{220}\text{Rn}$ , a concentração de  $^{222}\text{Rn}$  e valores de alguns parâmetros físicos, físico-químicos e químicos, utilizados para compreender o ambiente de circulação das águas subterrâneas e também para observar sua relação com o  $^{220}\text{Rn}$ . Para a determinação da concentração de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido nas amostras, foi utilizado a câmara de ionização RAD7 do fabricante DurrIDGE, que é um monitor menos suscetível a interferências torônio/radônio devido sua capacidade de distinguir cada gás, pela análise espectrométrica da energia de suas partículas alfa. A concentração de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  variou de 0,01 a 0,93 Bq/L e 0,06 a 104 Bq / L, respectivamente. As maiores concentrações foram obtidas nas cidades de Poços de Caldas e Águas da Prata, situadas no planalto de Poços de Caldas, região caracterizada por alta radioatividade natural. De acordo com o Código Brasileiro de Águas nenhuma fonte é classificada como toriônicas e somente duas fontes são classificadas como fracamente radioativas. Dez amostras excederam o valor estipulado por USEPA para ingestão de radônio dissolvido em água. Os resultados obtidos mostram que a metodologia utilizada para determinação de  $^{220}\text{Rn}$  dissolvido em água foi eficaz. Os resultados não mostraram a existência de correlação significativa entre parâmetros analisados e a concentração de  $^{220}\text{Rn}$  nas águas, sugerindo a necessidade de investigações mais sistemáticas envolvendo estes parâmetros e outros não considerados nos experimentos realizados.

**Palavras-chave:** Torônio, Radônio, Água mineral, Rad7, Estâncias hidrominerais

## ABSTRACT

The dose evaluation due to thoron gas ( $^{220}\text{Rn}$ ) has not been considered for a long time due to its short half life, 55 seconds, and availability in environment. Recent studies have shown that, in certain regions, the exposure to thoron gas and progeny can be the same or exceed that of the radon gas ( $^{222}\text{Rn}$ ), which is one of the most important sources of ionizing radiation of natural origin which people are exposed, and considered by WHO (World Health Organization) as the second major cause of lung cancer after cigarette.  $^{220}\text{Rn}$  and  $^{222}\text{Rn}$  are often found together in the environment. For their analysis is necessary to use a methodology that discriminates individually. This work presents results of analysis of groundwater used for public consumption, of some traditional spas in southeastern Brazil, located in the cities of Poços de Caldas, Águas de Lindóia, Águas de São Pedro and Águas da Prata, aiming to develop analytical protocols for characterization of  $^{220}\text{Rn}$  in groundwater. Twenty-three sources were analyzed, in which were determined, the activity concentration of  $^{220}\text{Rn}$ , the concentration of  $^{222}\text{Rn}$  and values for some physical, physicochemical and chemical parameters used to understand the environment movement of groundwater and also to observe its relationship with  $^{220}\text{Rn}$ . To determine the concentration of  $^{220}\text{Rn}$  and  $^{222}\text{Rn}$  dissolved in the samples, was used the ionization chamber RAD7 of the DurrIDGE manufacturer, which is a monitor less susceptible to interference thoron / radon due to their ability to distinguish each gas, by spectrometric analysis the energy of their alpha particles. The thoron and radon activity concentrations varied from 0,01 to 0,93 Bq/L and from 0,06 to 104 Bq/L, respectively. The highest concentrations were obtained in the cities of Pocos de Caldas and Águas da Prata, located in Pocos de Caldas plateau, a region characterized by high natural radioactivity. According to the Brazilian Code for Mineral Waters, none water source is thoriferous, whereas two are weakly radioactive. Ten samples exceeded the value set by USEPA for ingestion of radon dissolved in water. The results show that the methodology used to determine  $^{220}\text{Rn}$  dissolved in water was effective. The results not showed the existence of a significant correlation between the parameters analyzed and the concentration of  $^{220}\text{Rn}$  in water, suggesting the need for more systematic investigations involving these and other parameters not considered in the experiments.

**Keywords:** thoron, radon, mineral waters, Rad7, spa

## LISTA DE FIGURAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 1</b> - Séries naturais de decaimento radioativo do $^{238}\text{U}$ (4n+2), $^{232}\text{Th}$ (4n) e do $^{235}\text{U}$ (4n+3). .....                                    | <b>19</b> |
| <b>Figura 2</b> - Distribuição de urânio em rochas ígneas .....  | <b>24</b> |
| <b>Figura 3</b> - Decaimento radioativo do $^{224}\text{Ra}$ , produzindo $^{220}\text{Rn}$ , que por recuo é interceptado pela fase fluida circundante (ar/água subterrânea). ..... | <b>26</b> |
| <b>Figura 4</b> – Atividade relativa em função de unidades de meia vida. ....  | <b>30</b> |
| <b>Figura 5</b> - Mapa simplificado de localização dos pontos de amostragem de águas para a análise de torônio. ....   | <b>31</b> |
| <b>Figura 6</b> - Toponímia do distrito alcalino de Poços de Calcas .....  | <b>32</b> |
| <b>Figura 7</b> - Mapa geológico do maciço alcalino de Poços de Caldas.. ....  | <b>35</b> |
| <b>Figura 8</b> - Localização de amostragem de águas subterrâneas no maciço alcalino de Poços de Caldas. ....  | <b>37</b> |
| <b>Figura 9</b> - Localização do município de Águas da prata e vias de acesso. ....  | <b>38</b> |
| <b>Figura 10</b> - Mapa geológico da área estudada e pontos de amostragem das águas subterrâneas no município de Águas da Prata. ....  | <b>41</b> |
| <b>Figura 11</b> - Localização do município de Águas de Lindóia e vias de acesso. ....   | <b>42</b> |
| <b>Figura 12</b> - Mapa geológico da região de Águas de Lindóia. ....  | <b>44</b> |
| <b>Figura 13</b> - Mapa geológico-estrutural simplificado da área estudada e pontos de amostragem das águas subterrâneas no município de Águas de Lindóia. ....                      | <b>46</b> |
| <b>Figura 14</b> - Localização dos pontos de coleta em Águas de São Pedro .....  | <b>50</b> |
| <b>Figura 15</b> - Monitor de $^{220}\text{Rn}$ e $^{222}\text{Rn}$ RAD7 e sua configuração interna. ....  | <b>53</b> |
| <b>Figura 16</b> - Processo de arejamento .....  | <b>54</b> |
| <b>Figura 17</b> - ConfiguraçãoRAD H <sub>2</sub> O para a determinação de $^{220}\text{Rn}$ e $^{222}\text{Rn}$ dissolvidos em água. ....   | <b>55</b> |
| <b>Figura 18</b> - Diagrama esquemático do sistema de medição de $^{220}\text{Rn}$ nas amostra de águas subterrâneas utilizando o RAD7. ....   | <b>55</b> |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 19-</b> Exemplo de espectro do RAD7, onde o pico do $^{216}\text{Po}$ demonstra a presença de $^{220}\text{Rn}$ na amostra. ....   | <b>57</b> |
| <b>Figura 20-</b> Relação temperatura <i>versus</i> pH das amostras de águas subterrâneas analisadas. ....   | <b>61</b> |
| <b>Figura 21-</b> Relação Eh <i>versus</i> pH das amostras de águas subterrâneas analisadas. ....  | <b>61</b> |
| <b>Figura 22-</b> Diagrama Eh – pH para as amostras de águas subterrâneas analisadas. ....   | <b>62</b> |
| <b>Figura 23-</b> Relação $O_2$ <i>versus</i> pH das amostras de águas subterrâneas analisadas. ....   | <b>63</b> |
| <b>Figura 24-</b> Relação entre os teores de $^{222}\text{Rn}$ obtidos neste estudo utilizando o Rad7 e os obtidos por Szikszay (1981) e Bonotto (2004) utilizando os métodos LSC e CC respectivamente. .... | <b>68</b> |
| <b>Figura 25-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> a temperatura das amostras. ....  | <b>70</b> |
| <b>Figura 26-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> a condutividade nas amostras. ....  | <b>70</b> |
| <b>Figura 27-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> o potencial hidrogeniônico das amostras. ....   | <b>71</b> |
| <b>Figura 28-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> o potencial de oxirredução das amostras. ....   | <b>71</b> |
| <b>Figura 29-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> teor de oxigênio dissolvido nas amostras. ....  | <b>72</b> |
| <b>Figura 30-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> teor de gás carbônico dissolvido nas amostras. ....   | <b>72</b> |
| <b>Figura 31-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> teor de gás sulfídrico dissolvido nas amostras. ....  | <b>73</b> |
| <b>Figura 32-</b> Atividade de $^{220}\text{Rn}$ <i>versus</i> a atividade de $^{222}\text{Rn}$ dissolvido nas amostras.....   | <b>73</b> |

## LISTA DE TABELAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabela 1</b> - Concentração média de tório para alguns tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas .....   | <b>22</b> |
| <b>Tabela 2</b> – Conteúdo de urânio em minerais de rochas .....  | <b>24</b> |
| <b>Tabela 3</b> - Concentração média de urânio para alguns tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas .....  | <b>25</b> |
| <b>Tabela 4</b> – Energia e probabilidade de emissão das partículas $\alpha$ dos isótopos de radônio. ....  | <b>27</b> |
| <b>Tabela 5</b> – Atividade relativa em função de unidades de meia .....  | <b>30</b> |
| <b>Tabela 6</b> – Atividade relativa em função do tempo para $^{219}\text{Rn}$ , $^{220}\text{Rn}$ e $^{222}\text{Rn}$ .<br>.....   | <b>30</b> |
| <b>Tabela 7</b> - Amostragem de águas subterrânea nos municípios de Águas de São Pedro, Poços de Caldas, Águas da Prata e Águas de Lindóia. ....  | <b>52</b> |
| <b>Tabela 8</b> - Resultados dos parâmetros físicos, físico-químicos e químicos das amostras de água subterrânea estudadas. ....  | <b>59</b> |
| <b>Tabela 9</b> - Concentração de atividade de tório e radônio dissolvido nas amostras de águas subterrâneas analisadas. ....   | <b>65</b> |
| <b>Tabela 10</b> - Teores de $^{222}\text{Rn}$ obtidos neste estudo utilizando o Rad7 e os teores obtidos por Szikszay (1981) e Bonotto (2004) que utilizaram os métodos LSC e CC respectivamente. .... | <b>67</b> |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>  | <b>12</b> |
| <b>2 OBJETIVO</b>  | <b>14</b> |
| <b>3 CONCEITOS BÁSICOS</b>   | <b>15</b> |
| <b>3.1 Quantificação da Radioatividade</b>   | <b>16</b> |
| <b>3.2 Séries radioativas</b>  | <b>17</b> |
| <b>3.3 Ocorrência de tório e urânio nas rochas</b>                                     | <b>20</b> |
| 3.3.1 Tório  | 20        |
| 3.3.2 Urânio   | 22        |
| <b>3.4 Radônio</b>   | <b>26</b> |
| <b>3.5 Equilíbrio Radioativo Secular</b>   | <b>27</b> |
| <b>3.6 Diminuição da atividade isotópica de radônio</b>                                | <b>29</b> |
| <b>4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS ÁREAS DE ESTUDO</b>                                    | <b>31</b> |
| <b>4.1 Poços de Caldas</b>   | <b>31</b> |
| 4.1.1 Pontos de coleta no município  | 36        |
| <b>4.2 Águas da Prata</b>  | <b>38</b> |
| 4.2.1 Pontos de coleta no município  | 39        |
| <b>4.3 Águas de Lindóia</b>  | <b>41</b> |
| 4.3.1 Pontos de coleta no município  | 45        |
| <b>4.4 Águas de São Pedro</b>  | <b>46</b> |
| 4.4.1 Pontos de coleta no município  | 49        |
| <b>5 MATERIAL E MÉTODOS</b>  | <b>51</b> |
| <b>5.1 Materiais estudados</b>   | <b>51</b> |
| <b>5.2 Amostragem e coleta de dados</b>  | <b>51</b> |
| <b>5.3 Determinação de <math>^{220}\text{Rn}</math> e <math>^{222}\text{Rn}</math></b> | <b>53</b> |
| <b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>   | <b>58</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>6.1 Parâmetros físicos, físico-químicos e químicos .....</b>  | <b>58</b> |
| <b>6.2 Radioatividade .....</b>  | <b>65</b> |
| <b>6.3 Caracterização do gás torônio nas amostras de águas subterrâneas</b>  | <b>69</b> |
| <b>7 CONCLUSÃO .....</b>   | <b>75</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>77</b> |
| <b>APÊNDICE A – ESPECTRO DE CONTAGENS E ANÁLISE GRÁFICA DA<br/>CONCENTRAÇÃO DE <sup>220</sup>Rn E <sup>222</sup>Rn .....</b> | <b>86</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Radônio é um gás inerte natural originado do rádio, um membro das séries de decaimento do urânio e tório. Urânio e tório são elementos presentes em rochas, solos e minerais. Existem três isótopos de ocorrências naturais de radônio (Rn):  $^{219}\text{Rn}$  (actínio),  $^{220}\text{Rn}$  (torônio), e  $^{222}\text{Rn}$ , comumente chamado de radônio. O  $^{222}\text{Rn}$  é o principal isótopo do radônio, pertencente à série de decaimento do  $^{238}\text{U}$ , com meia vida de 3.82 dias e produzido pelo decaimento radioativo do  $^{226}\text{Ra}$ .

O  $^{222}\text{Rn}$  é motivo de grande preocupação para o homem. Ele é uma das mais importantes fontes de radiação ionizante de origem natural que as pessoas estão expostas, sendo considerado pela OMS (Organização Mundial da Saúde) como o segundo maior causador de câncer de pulmão, depois do cigarro (WHO, 2009). Estima-se que  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido em água potável causa cerca de 168 mortes por ano, 89% de câncer de pulmão causado pelo inalação de radônio liberado da água, e 11 % de câncer de estômago causado por beber água contendo radônio (USEPA,1999b).

Além das preocupações com o  $^{222}\text{Rn}$ , a contribuição do  $^{220}\text{Rn}$  (torônio) para a saúde humana também foi reconhecida. O  $^{220}\text{Rn}$  foi descoberto em 1899 por R. B. Owens na Universidade McGill, em colaboração com Ernest Rutherford. Em um período precoce do estudo da radioatividade (a existência do núcleo do átomo ainda não havia sido estabelecida) o gás foi descrito como “emanação” do tório. Na verdade,  $^{220}\text{Rn}$  não vem diretamente do tório, mas a partir do isótopo de rádio  $^{224}\text{Ra}$ , um produto de decaimento na série de tório ( $^{232}\text{Th}$ ).  $^{220}\text{Rn}$  possui meia-vida de 54,5 s, e em decomposição emite uma única partícula alfa com energia de 6,3 MeV. Sua desintegração gera alguns isótopos radioativos até chegar ao isótopo estável  $^{208}\text{Pb}$ .

O  $^{220}\text{Rn}$  por muito tempo foi desprezado devido sua meia vida curta e sua disponibilidade no ambiente . Contudo, estudos recentes mostram que em certas regiões, a exposição ao gás torônio e suas progenias pode igualar ou até exceder a do  $^{222}\text{Rn}$  (STEINHÄUSLER,1996). Por exemplo, na China, Shang et al.(2005) relatou medições de  $^{220}\text{Rn}$  no ar, em residências tradicionais chinesas construídas com tijolos de barro, que variou de 33,9 a 513 Bq/m<sup>3</sup> enquanto o radônio variou de 41,7 a 101 Bq/m<sup>3</sup> , na província de Gansu Yamada et al.(2006) obteve uma concentração média de  $^{220}\text{Rn}$  igual a 391 Bq/m<sup>3</sup> contra 91 Bq/m<sup>3</sup> de  $^{222}\text{Rn}$ .

Além de estudos realizados na China, em vários outros países estão sendo relatados resultados de altas concentrações de  $^{220}\text{Rn}$ . Vaupotič e Návási (2010) obtiveram concentrações extremamente elevadas de  $^{220}\text{Rn}$ , de 11 a 1361 Bq/m<sup>3</sup>, em ambientes internos de edifícios públicos na Eslovênia; Reddy et al.(2004) detectou uma variação de 8 a 330 Bq/m<sup>3</sup> de  $^{220}\text{Rn}$  em residências de diferentes tipos de construção na cidade de Hyderabad, Índia; Chen et al (2008) obteve concentrações de  $^{220}\text{Rn}$  em algumas residências de Ottawa no Canadá que variaram de 5 a 924 Bq/m<sup>3</sup>, com média de 56 Bq/m<sup>3</sup>; Na Hungria, Kovács (2010) analisou a concentração de  $^{220}\text{Rn}$  em habitações, minas de manganês e bauxita, e cavernas, no qual obteve valores médios de 100 Bq/m<sup>3</sup> a 1000 Bq/m<sup>3</sup>.

Como relatado, muitos estudos para a determinação da concentração  $^{220}\text{Rn}$  no ar em ambientes fechados e abertos foram realizados. Em contraste a esse positivo desenvolvimento nas pesquisas de  $^{220}\text{Rn}$  no ar, os dados de  $^{220}\text{Rn}$  dissolvidos em águas ainda são escassos. Do mesmo modo que o  $^{222}\text{Rn}$ , o  $^{220}\text{Rn}$  dissolvido na água também é considerado um risco à saúde humana. Assim, pesquisas devem ser desenvolvidas para avaliação radiológica da exposição dos seres humanos ao  $^{220}\text{Rn}$  dissolvido em águas utilizadas para consumo público.

$^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  são frequentemente encontrados em conjunto no ambiente; esta particularidade, além da meia vida curta, é uma das grandes dificuldades para determinar a concentração exata de  $^{220}\text{Rn}$ . Para suas análises é necessário utilizar uma metodologia que os discrimine, para que um não interfira no valor do outro (TOKONAMI, 2010).

Para obter uma análise mais precisa da concentração de atividade de  $^{220}\text{Rn}$ , neste estudo, foi utilizando a câmara de ionização RAD7 do fabricante DurrIDGE, que é um monitor menos suscetível a interferências torônio/radônio devido sua capacidade de distinguir cada gás, pela análise espectrométrica da energia de suas partículas alfa (DURRIDGE, 2011). A análise de torônio em água foi realizada utilizando um acessório acoplado ao RAD7, o RAD H<sub>2</sub>O, que é um dispositivo que conduz os gases torônio/radônio em equilíbrio num circuito de ar fechado. (DURRIDGE, 2012)

Neste estudo, foram analisadas amostras de águas de algumas estâncias hidrominerais, utilizadas para consumo público, situadas na cidade de Poços de Caldas, no estado de Minas Gerais, e nas cidades paulistas de Águas de Lindóia, Águas de São Pedro e Águas da Prata.

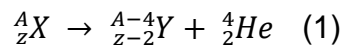
## **2 OBJETIVO**

A pesquisa teve por objetivo desenvolver protocolos analíticos para a caracterização do tório em águas, discriminando-o do radônio, os quais serão empregados no estudo de algumas estâncias hidrominerais conhecidas, situadas nas cidades de Poços de Caldas, Águas de Lindóia, Águas de São Pedro e Águas da Prata, região sudeste do Brasil.

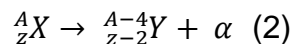
### 3 CONCEITOS BÁSICOS

O núcleo atômico estável é constituído principalmente por prótons e nêutrons, os quais são mantidos ligados por intensas forças nucleares. Conforme se sabe, para núcleos muito pesados (número atômico  $Z \geq 83$ ), as forças coulombiana de repulsão mútua entre os prótons são suficientemente fortes, de maneira que o núcleo se torna instável, tendendo a produzir um decaimento radioativo. Esse decaimento pode se processar de várias maneiras distintas, por exemplo: através de decaimento alfa e beta.

No decaimento alfa ( $\alpha$ ), o núcleo “pai” emite uma partícula  $\alpha$ , ou seja, um núcleo de  ${}^4_2\text{He}$ , composto de dois prótons e dois nêutrons. Assim, quando um núcleo emite uma dessas partículas, seu número atômico ( $Z$ ) diminui de duas unidades e o seu número de massa ( $A$ ) diminui de quatro unidades:



ou

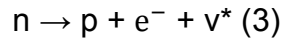


Os núcleos emissores de partícula  $\alpha$  são, principalmente, aqueles com grande número de massa, nos quais a repulsão coulombiana entre os prótons é muito grande.

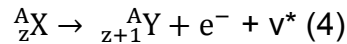
As partículas alfa possuem um pequeno poder de penetração, apenas conseguindo atingir a superfície da pele humana, e são facilmente blindadas. Entretanto, a ingestão ou a inalação de radionuclídeo emissores alfa pode trazer sérias consequências ao ser humano, uma vez que elas produzem alta densidade de ionização, isto é, sua deposição de energia por unidade de comprimento é muito grande.

Quando o número de nêutrons é grande comparado ao número de prótons, o núcleo correspondente pode ser instável e o número de nêutrons pode ser diminuído pela transformação de um nêutron num próton (decaimento  $\beta^-$ ). Essa transformação é acompanhada da emissão de um elétron ( $e^-$ ) e de um antineutrino ( $\bar{\nu}^*$ ):

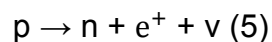




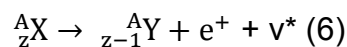
Em um decaimento  $\beta^{-}$  o número de atômico aumenta de uma unidade, diminuindo o número de nêutrons em uma unidade, permanecendo constante o número de massa.



Quando o número de prótons é relativamente grande comparado ao número de nêutrons, o núcleo correspondente pode ser instável e o número de prótons pode ser diminuído pela transformação de um próton num nêutron (decaimento  $\beta^{+}$ ). Essa transformação é acompanhada da emissão de um pósitron ( $e^{+}$ ), e de um neutrino ( $\nu$ ):



No decaimento  $\beta^{+}$  o núcleo filho tem o mesmo número de massa que o núcleo pai, mas um número atômico com uma unidade a menos:



Uma partícula beta é mais penetrante, produz uma densidade de ionização menor e possui um alcance maior que uma partícula alfa de mesma energia. O alcance de uma partícula beta de 3 MeV é de, respectivamente, 1,260, 1,50 e 0,56 cm no ar, no tecido humano e no alumínio.

Após ocorrer qualquer um desses tipos de decaimento, o núcleo resultante é deixado em um estado excitado, ou seja, apresenta energia em excesso. Quando esse núcleo retorna ao seu estado fundamental de energia, ocorre a emissão de fótons na forma de radiação gama ( $\gamma$ ).

### 3.1 Quantificação da Radioatividade

A mensuração da radioatividade pode ser efetuada através da atividade  $A$  dos núclídeos, que é definida como sendo o módulo da função:

$$A = \frac{dN}{dt} \quad (7)$$

Na qual,  $dN/dt$  representa a taxa de variação do número de núclídeos ( $N$ ) por unidade de tempo ( $t$ ), também expressa:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (8)$$

Nesta equação,  $\lambda$  é a constante de decaimento, grandeza que representa a probabilidade de um núcleo desintegrar-se espontaneamente por unidade de tempo. Uma unidade comumente usada para a atividade é o Becquerel (Bq).

A integração da equação (8) fornece a seguinte expressão:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (9)$$

Onde  $N_0$  representa o número de átomos inicialmente presente no sistema. Se  $T_{\frac{1}{2}}$  é o tempo para a desintegração de metade dos átomos do sistema (meia-vida do núclídeos), então, é possível escrever:

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

### 3.2 Séries radioativas

Quando um núcleo radioativo decai, o núcleo filho no estado fundamental pode ser também radioativo, e decair para formar outro núcleo radioativo e assim por diante. Esse processo pode se prolongar por vários estágios, formando uma série de gerações de núcleos relacionados um ao próximo da série como pai para filho.

Os núcleos radioativos se agrupam em quatro séries de decaimento:  $^{232}\text{Th}$  (série do tório), o  $^{282}\text{U}$  (série do urânio),  $^{235}\text{U}$  (série do actínio) e  $^{237}\text{Np}$  (série do netúnio). As três primeiras séries são naturais e a quarta, artificial. As séries terminam em núcleos estáveis. São quatro as séries porque quatro é o número de massa da partícula  $\alpha$  e também porque, enquanto o decaimento  $\alpha$  ocasiona uma diminuição de quatro unidades no número de massa do núcleo pai para o núcleo filho, o decaimento  $\beta$  e o decaimento  $\gamma$  não ocasionam mudança nesse número.

A série do urânio começa com o  $^{238}\text{U}$  e após 14 transformações (8 do tipo  $\alpha$  e 6 do tipo  $\beta^-$ ) atinge-se o produto final estável,  $^{206}\text{Pb}$ . A fórmula geral para as massas

dessa série é  $4n+2$ . A série do tório parte do  $^{232}\text{Th}$  e após 12 transformações (7 do tipo  $\alpha$  e 5 do tipo  $\beta^-$ ) atinge-se o produto estável,  $^{208}\text{Pb}$ , sendo  $4n$  a fórmula geral das séries. A série do actínio tem início com o  $^{235}\text{U}$  e após 11 transformações (7 do tipo  $\alpha$  e 4 do tipo  $\beta^-$ ) atinge-se o produto final estável,  $^{207}\text{Pb}$ , sendo  $4n+3$  a fórmula geral da série.

Na Figura 1 representam-se os membros das séries naturais de decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$  ( $4n+2$ ),  $^{232}\text{Th}$  ( $4n$ ) e do  $^{235}\text{U}$  ( $4n+3$ ), as transformações que ocorrem e as meias-vidas envolvidas.

**Figura 1** - Séries naturais de decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$  ( $4n+2$ ),  $^{232}\text{Th}$  ( $4n$ ) e do  $^{235}\text{U}$  ( $4n+3$ ).

|    | U - 238                         |                 |                                 |                 |                                  | Th - 232                         |                 |                 |                 |  | U - 235                          |        |                                  |                                  |                 |        |
|----|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|----------------------------------|--------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|--------|
| Np |                                 |                 |                                 |                 |                                  |                                  |                 |                 |                 |  |                                  |        |                                  |                                  |                 |        |
| U  | U-238<br>4.49x10 <sup>9</sup> a |                 | U-234<br>2.48x10 <sup>5</sup> a |                 |                                  |                                  |                 |                 |                 |  |                                  |        | Pa-234<br>7.13x10 <sup>8</sup> a |                                  |                 |        |
| Pa | α<br>↓<br>β                     | Pa-234<br>1.16m | α<br>↓                          |                 |                                  |                                  |                 |                 |                 |  |                                  |        | α<br>↓<br>β                      | Pa-234<br>3.43x10 <sup>1</sup> s |                 |        |
| Th | Th-234<br>24,1d                 |                 | Th-230<br>7.5x10 <sup>4</sup> a |                 |                                  | Th-232<br>1.39x10 <sup>4</sup> a |                 | Th-232<br>1,90s |                 |  | Th-231<br>25,6h                  |        | α<br>↓<br>β                      | Th-227<br>16,6d                  |                 |        |
| Ac |                                 |                 | α<br>↓                          |                 |                                  | α<br>↓<br>β                      | Ac-228<br>6.13h | α<br>↓          |                 |  |                                  |        | Ac-227<br>2.20s                  | α<br>↓                           |                 |        |
| Ra |                                 |                 | Ra-226<br>1622a                 |                 |                                  | Ra-228<br>6.7a                   |                 | Ra-224<br>3.64d |                 |  |                                  |        |                                  | Ra-223<br>11,1d                  |                 |        |
| Fr |                                 |                 | α<br>↓                          |                 |                                  |                                  |                 | α<br>↓          |                 |  |                                  |        |                                  | α<br>↓                           |                 |        |
| Rn |                                 |                 | Rn-222<br>3.83d                 |                 |                                  |                                  |                 | Rn-220<br>54.5s |                 |  |                                  |        |                                  | Rn-219<br>3.52s                  |                 |        |
| At |                                 |                 | α<br>↓                          |                 |                                  |                                  |                 | α<br>↓          |                 |  |                                  |        |                                  | α<br>↓                           |                 |        |
| Po |                                 |                 | Po-218<br>3.05d                 |                 | Po-214<br>1.6x10 <sup>-4</sup> s |                                  | Po-210<br>138d  |                 | Po-216<br>0.16s |  | Po-212<br>3.0x10 <sup>-7</sup> s |        |                                  | Po-215<br>1.6x10 <sup>-3</sup> s |                 |        |
| Bi |                                 |                 | α<br>↓<br>β                     | Bi-214<br>19.7m | α<br>↓<br>β                      | Bi-210<br>50d                    |                 | α<br>↓<br>β     | Bi-212<br>60.5s |  | α<br>↓                           |        |                                  | α<br>↓<br>β                      | Bi-211<br>2.16m |        |
| Pb |                                 |                 | Pb-214<br>26.5m                 |                 | Pb-210<br>22.2a                  |                                  | Pb-206          |                 | Pb-212<br>10.6h |  | α<br>↓<br>β                      | Pb-208 |                                  | Pb-211<br>36.1m                  | α<br>↓<br>β     | Pb-207 |
| Tl |                                 |                 |                                 |                 |                                  |                                  |                 |                 |                 |  | Tl-206<br>3,1m                   |        |                                  |                                  | Tl-207<br>4.79m |        |

Fonte: Bonotto (2004)

### 3.3 Ocorrência de tório e urânio nas rochas

#### 3.3.1 Tório

O tório, elemento metálico radioativo, pertencente ao III B da tabela periódica, mais especificamente à família dos actínídeos, possui número atômico 90, massa atômica 232,04 e número de coordenação 6. Sua configuração eletrônica é dada por  $6d^2 7s^2$ ; densidade de  $11,5 - 11,9 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $17^\circ\text{C}$ ); pontos de fusão a  $1740 - 1760^\circ\text{C}$  e de ebulição  $4780 - 4800^\circ\text{C}$ .

O tório é um elemento instável, sendo o  $^{232}\text{Th}$  o precursor da série natural de decaimento  $4n$  (série do tório), que origina o  $^{208}\text{Pb}$  após 12 transformações (7 do tipo alfa e 5 do tipo beta). Na mesma cadeia ocorre outro isótopo natural de tório, o  $^{228}\text{Th}$ , de meia vida de 1,9 anos. O tório também está presente na cadeia natural de decaimento  $4n+2$  (série do urânio), na qual aparece como nuclídeo  $^{230}\text{Th}$ , emissor alfa de meia vida  $7,5 \cdot 10^4$  anos e como o nuclídeo  $^{234}\text{Th}$ , emissor beta de meia-vida de 24,1 dias. Aparece ainda na série do actínio como isótopo ainda na série do actínio como isótopos  $^{231}\text{Th}$  (emissor beta de meia vida de 25,6 h) e  $^{227}\text{Th}$ , emissor alfa de meia-vida de 18,6 dias. Finalmente, na cadeia  $4n+1$  (série do neptúnio), está presente como  $^{229}\text{Th}$  (emissor alfa, com meia-vida de 7340 anos)

Este elemento é cerca de três a quatro vezes mais abundante na crosta terrestre do que o urânio por ser menos sujeito à mobilização no ambiente supérgeno (DNPM, 1973). Ocorre predominantemente como cátion tetra valente sendo um constituinte traço em fosfatos, óxidos simples e múltiplos e silicatos e como elemento principal na torianita ( $\text{ThO}_2$ ) e torita ( $\text{ThSiO}_4$ ) (GASCOYNE, 1992); respectivamente, isomorfos com uraninita e zircão. Por esta razão, uma grande parte das ocorrências naturais de tório são encontradas incorporadas à estrutura do zircão (LANGMUIR ; HERMAN, 1980).

Os minerais portadores de tório são encontrados principalmente em granitos, pegmatitos, carbonatitos, veios hidrominerais e em placeres. As grandes fontes mundiais deste elemento são depósitos de monazita nas praias da Índia, que apresentam cerca de 9% de  $\text{ThO}_2$ , e no Brasil, com teores de 5 a 6% de  $\text{ThO}_2$ . Outra ocorrência bastante famosa é a verificada no Morro do Ferro, situado próximo ao centro do planalto de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, onde o tório se encontra associado principalmente com os elementos terras raras (DNPM,1973).

Nas rochas ígneas, as concentrações de tório são relativamente maiores que as observadas nas sedimentares, embora algumas areias podem, por processos mecânicos, concentrar minerais enriquecidos em tório, por exemplo, a monazita  $(\text{Ce,La,Y,Th})\text{PO}_4$ , a qual contém de 3-9% até 20% de  $\text{ThO}_2$ . Nas rochas metamórficas, o tório presente depende da matriz que serviu de origem (GASCOYNE,1992), podendo ainda ser encontrado adsorvido em argilas e coloides (LIESER ; HILL, 1992).

A concentração de tório em condritos é da ordem de 0,04 ppm, enquanto que nos acondritos é superior a esta. A Tabela 1 apresenta a concentração média de tório para alguns tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.

**Tabela 1** - Concentração média de tório para alguns tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, segundo Rogers e Adams (1969a).

|  | <b>Rochas</b>            | <b>Th (ppm)</b> |
|--|--------------------------|-----------------|
| <b>Í<br/>G<br/>N<br/>E<br/>A<br/>S</b>                                     | Graníticas               | 21,50           |
|  | Ultramáficas             | 0,05            |
|  | Eclogitos                | 0,37            |
|  | Alcalinas intrusivas     | 17,10           |
|  | Basálticas               | 1,58            |
|  | Gabróicas                | 3,84            |
| <b>S<br/>E<br/>D<br/>I<br/>M<br/>E<br/>N<br/>T<br/>A<br/>R<br/>E<br/>S</b> | Arenitos                 | 1,70            |
|  | Areia de praia Atlântica | 9,50            |
|  | Grauvaca vulcânica       | 2,60            |
|  | Arcóseos                 | 5,00            |
|  | Folhelhos                | 11,80           |
|  | Bauxita                  | 48,90           |
|  | Bentonita                | 24,00           |
|  | Calcários                | 1,75            |
|  | Fosfáticas               | 1 a 5,00        |
|  | Sedimentos do Pacífico   |                 |
|  | areias                   | 1,20            |
|  | lamas                    | 2,70            |
| lamas argilosas  | 4,80                     |                 |
| argilas pelágicas  | 7,78                     |                 |
| <b>M<br/>E<br/>T<br/>A<br/>M<br/>Ó<br/>R<br/>F<br/>I<br/>C<br/>A<br/>S</b> | Anfibolito               | 5,00            |
|  | Gnaisse                  | 6,40            |
|  | Paragnaisse              | 21,00           |
|  | Granulito                | 5,50            |
|  | Ortognaisse              | 21,80           |
|  | Cordierita gnaisse       | 0,03            |
|  | Mármore                  | 5,50            |
|  | Filito                   | 7,50            |
|  | Xisto                    | 10,00           |
|  | Rochas máficas           | 13,10           |

### 3.3.2 Urânio

O urânio, elemento metálico radioativo pertencente ao grupo III B da tabela periódica, mais especificamente à família dos actinídeos, possui número atômico 92 e massa atômica 238,03. Sua configuração eletrônica é dada por  $5f^3 6d^1 7s^2$ ; densidade de  $19,05 \text{ g.cm}^{-3}$  ( $20^\circ\text{C}$ ); pontos de fusão a  $1132^\circ$  e de ebulição  $3818^\circ\text{C}$ .

O mais abundante mineral de urânio da crosta terrestre é a uraninita, dióxido de urânio, cuja composição química pode variar de  $UO_2$  a  $U_3O_8$ . A presença de  $U^{6+}$  na uraninita se deve ao processo de oxidação (GOLDSCHMIDT, 1954).

O urânio também pode se associar parageneticamente aos carbonatos, fosfatos, vanadatos, silicatos, sulfetos, sulfatos, etc. (FRONDEL 1956; PERTLIK et al. 1974). Betejtin (1970) salienta que a ocorrência de urânio é mais acentuada em rochas graníticas, pegmatitos graníticos e em sienitos, onde a uraninita distribuem-se irregularmente, tendo como paragéneses os minerais de tório, terras raras, nióbio, tântalo, turmalina e zircão (os feldspatos e micas às vezes ocorrem associados a compostos uraníferos carbonatados).

Picciotto (1950; BONOTTO 1986) apresentou evidência de que nos granitos o urânio se encontra tanto nos minerais essenciais como nos acessórios. Na Tabela 2 estão relacionados os teores desse elemento em vários minerais principais e acessórios de rochas ígneas, segundo Pertlik et al. (1974).

Moreira-Nordemann (1997; BONOTTO, 1986) estudou a distribuição de urânio nos minerais formadores de rochas ígneas e constatou que sua ocorrência é também acentuada no quartzo e feldspato, notou que a biotita retém de 19 a 22% do teor total de urânio na rocha e que os minerais pesados (zircão, monazita, apatita, magnetita, ilmenita e riebekita) contém de 61 a 65% deste teor. A Figura 2 apresenta a distribuição generalizada do urânio em grandes grupos de rochas ígneas.

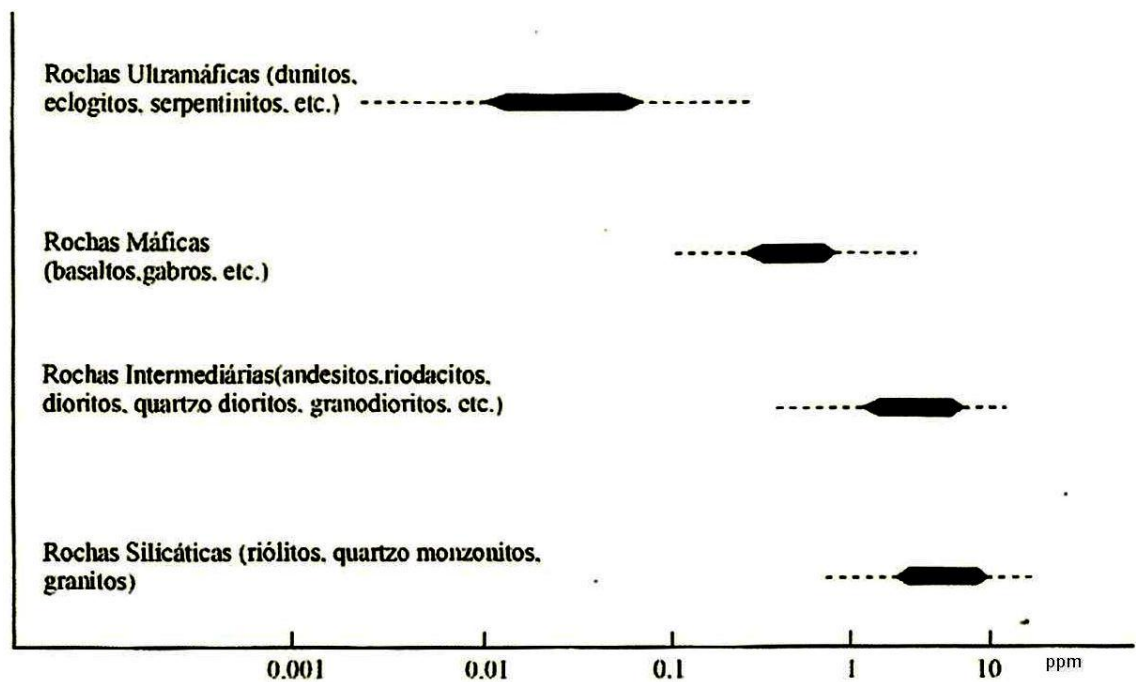
Nas rochas Sedimentares, os arenitos destacam-se como os que geralmente apresentam maiores concentrações de urânio, o qual normalmente está disseminado nos minerais ortoquartzíticos; podem também ocorrer nos minerais de quartzo nos grãos mais pesados e resistentes. A Tabela 3 apresenta as concentrações médias de urânio para alguns tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.



**Tabela 2** – Conteúdo de urânio em minerais de rochas ígneas segundo Pertlik et al. (1974)

| <b>Mineral</b>     | <b>U (ppm)</b> |
|--------------------|----------------|
| Quartzo            | 1,7            |
| Feldspatos         | 2,7            |
| Biotita            | 8,1            |
| Muscovita          | 2,8            |
| Horneblenda        | 0,2 a 60       |
| Piroxênio          | 0,1 a 50       |
| Olivina            | 0,05           |
| Alanita            | 30 a 1000      |
| Apatita            | 10 a 100       |
| Epídoto            | 20 a 200       |
| Granada            | 6 a 30         |
| Huttonita          | 3 a 70000      |
| Magnetita e Opacos | 1 a 30         |
| Monazita           | 500 a 3000     |
| Titanita           | 10 a 700       |
| Xenotima           | 300 a 40000    |
| Zircão             | 100 a 6000     |

**Figura 2** - Distribuição de urânio em rochas ígneas



Fonte: Rogers e Adams (1969b)

**Tabela 3** - Concentração média de urânio para alguns tipos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, segundo Rogers e Adams (1969a).

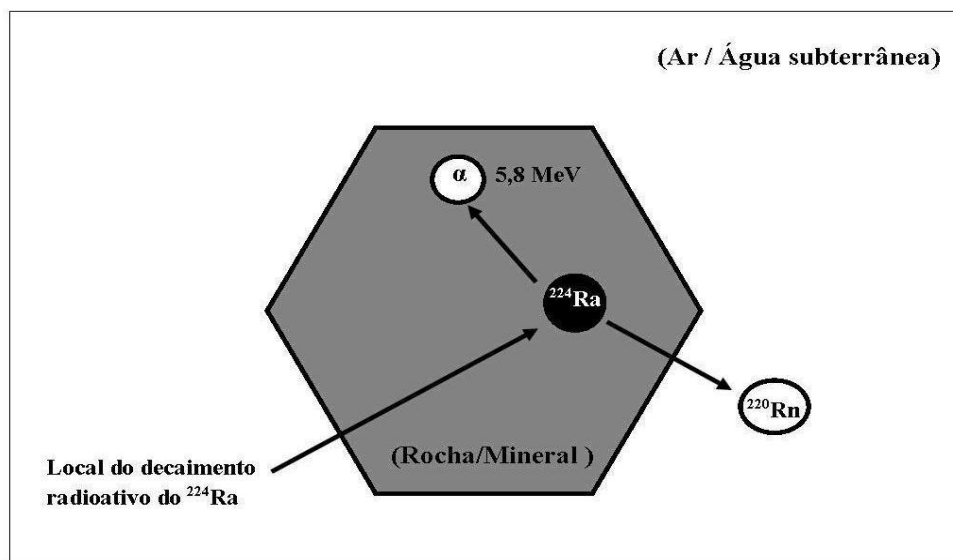
|  | <b>Rochas</b>          | <b>U (ppm)</b> |
|--|------------------------|----------------|
| <b>Í<br/>G<br/>N<br/>E<br/>A<br/>S</b>                                     | Graníticas             | 4,19           |
|  | Gabróides              | 0,84           |
|  | Ultramáficas           | 0,02           |
|  | Eclogitos              | 0,20           |
|  | Intrusivas alcalinas   | 9,82           |
|  | Extrusivas silicáticas | 5,00           |
|  | Basálticas             | 0,43           |
| <b>S<br/>E<br/>D<br/>I<br/>M<br/>E<br/>N<br/>T<br/>A<br/>R<br/>E<br/>S</b> | Arenitos               | 1,48           |
|  | Grauvacas              | 2,10           |
|  | Arcóseos               | 1,50           |
|  | Folhelhos              | 3,25           |
|  | Bauxita                | 11,40          |
|  | Bentonita              | 5,00           |
|  | Calcários              | 2,19           |
|  | Dolomitos              | 0,03 a 2,0     |
|  | Fósficas               | 50 a 300       |
|  | Evaporitos             | < 0,1          |
|  | Sedimentos do Pacífico |                |
|  | areias                 | 3,00           |
|  | lamas                  | 2,30           |
| lamas argilosas  | 2,70                   |                |
| argilas peláticas  | 2,00                   |                |
| <b>M<br/>E<br/>T<br/>A<br/>M<br/>Ó<br/>R<br/>F<br/>I<br/>C<br/>A<br/>S</b> | Anfibolito             | 3,50           |
|  | Gnaisse                | 2,20           |
|  | Paragnaisse            | 4,50           |
|  | Granulito              | 4,90           |
|  | Ortognaisse            | 3,60           |
|  | Cordierita gnaisse     | 5,80           |
|  | Mármore                | 0,17           |
|  | Filito                 | 1,90           |
|  | Xisto                  | 2,50           |
|  | Rochas máficas         | 3,20           |

### 3.4 Radônio

O Radônio é um gás nobre ao 7º período da Tabela periódica. Como se observa na Figura 1, nas três séries naturais de decaimento radioativo aparecem isótopos de radônio, todos eles emissores alfa:  $^{222}\text{Rn}$  (radônio) na série do  $^{238}\text{U}$  produzido pelo decaimento  $\alpha$  do  $^{226}\text{Ra}$ ; o  $^{219}\text{Rn}$  (actínio) na série do  $^{235}\text{U}$  produzido pelo decaimento  $\alpha$  do  $^{223}\text{Ra}$ ; e o  $^{220}\text{Rn}$  (torônio) na série do  $^{232}\text{Th}$  produzido pelo decaimento  $\alpha$  do  $^{224}\text{Ra}$ .

Por serem gerados por emissão alfa, os isótopos de radônio estão sujeitos a um processo de recuo no instante do seu “nascimento”; este recuo permite que uma fração do gás produzido escape das rochas e minerais, sendo interceptada pela fase fluida circundante, por exemplo, ar e água subterrânea (Figura 3). A migração do  $^{220}\text{Rn}$  ocorre principalmente por difusão através dos poros das rochas e dos solos, falhas e fissuras, bem como por dissolução nas águas subterrâneas e superficiais (BONOTTO, 2008).

**Figura 3** - Decaimento radioativo do  $^{224}\text{Ra}$ , produzindo  $^{220}\text{Rn}$ , que por recuo é interceptado pela fase fluida circundante (ar/água subterrânea).



Fonte: Elaborado pelo autor.

$^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{219}\text{Rn}$ , com meias-vida de 3,83 dias, 54,5 segundos e 3,52 segundos respectivamente, são elementos instáveis e decaem por emissão alfa para suas respectivas progenias  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{216}\text{Po}$  e  $^{215}\text{Po}$ . Após o decaimento os isótopos de radônio liberam partículas alfa com energias características. Na Tabela 4 estão

apresentados os valores da energia e probabilidade de emissão de partículas alfa dos isótopos de radônio.

**Tabela 4** – Energia e probabilidade de emissão das partículas  $\alpha$  dos isótopos de radônio

| Nuclídeo | Energia (MeV) | Probabilidade de emissão (%) |
|----------|---------------|------------------------------|
| Rn-222   | 5,49          | 100,0                        |
| Rn-220   | 6,28          | 99,93                        |
| Rn-219   | 5,74          | 0,07                         |
|          | 6,423         | 7,5                          |
|          | 6,551         | 11,5                         |
|          | 6,817         | 81,0                         |

### 3.5 Equilíbrio Radioativo Secular

Conforme referido, nas séries radioativas os “filhos” sofrem vários decaimentos até atingirem a estabilidade. O acúmulo dos produtos de decaimento numa série radioativa, para um número muito grande de átomos, é descrito pelo sistema de equações diferenciais:

$$\begin{aligned}
 dN_1 &= -\lambda_1 N_1 \\
 dN_2 &= (\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2) dt \\
 dN_3 &= (\lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3) dt \quad (11) \\
 &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\
 dN_i &= (\lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i) dt
 \end{aligned}$$

Cada “Ni” representa o número de átomos do i-ésimo nuclídeos da série radioativa presente no instante “t” e “ $\lambda_i$ ” é a sua respectiva constante de decaimento.

Se o índice “0” corresponde ao estado inicial no instante  $t=0$ , assumindo  $N_2^0=0$  ( $N_2^0$  é o número inicial de átomos do segundo elemento da série), a integração da

segunda equação acima fornece o número de isótopos produzidos a partir do decaimento radioativo de um determinado “pai”:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \quad (12)$$

No caso em que  $\lambda_2 \gg \lambda_1$ , é possível simplificar a expressão para:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (13)$$

Se o sistema existente há muito tempo ( $t \rightarrow \infty$ ), pode-se escrever:

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_1^0}{\lambda_2} \quad (14)$$

Nessas condições  $dN_2/dt = 0$  e o número de átomos do produto permanece inalterado. O conjunto de equações diferenciais (11) será estacionário, valendo as seguintes relações:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1$$

$$\frac{dN_2}{dt} = (\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2) = 0$$

$$\frac{dN_3}{dt} = (\lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3) = 0 \quad (15)$$

... ..

$$\frac{dN_i}{dt} = (\lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i) dt$$

Segundo elas, o número de átomos que decai por unidade de tempo é igual ao número de átomos formados no mesmo intervalo de tempo. Tal situação ocorre num sistema fechado para membros das séries radioativas naturais, constituindo o Equilíbrio Radioativo Secular, também expresso:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \lambda_i N_i \quad (16)$$

Portanto, se um sistema é constituído por uma série de decaimento em equilíbrio radioativo secular, as atividades dos produtos de decaimento são iguais entre si. Como as constantes de decaimento ( $\lambda$ 's) dos "pais" das séries radioativas naturais são extremamente menores que as de seus "filhos", a equação 13 é uma boa aproximação que possibilita determinar o tempo para os nuclídeos de cada série atingirem o equilíbrio radioativo com seus "pais".

### 3.6 Diminuição da atividade isotópica de radônio

Utilizando a meia-vida de um nuclídeo instável é possível determinar a taxa de perda da sua radioatividade. Cada nuclídeo possui uma meia-vida característica e constante, podendo variar de poucos segundos a milhões de anos. A equação 9 pode ser escrita em função de atividade:

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (17)$$

Substituindo a equação 10 na 17, obtém-se a expressão:

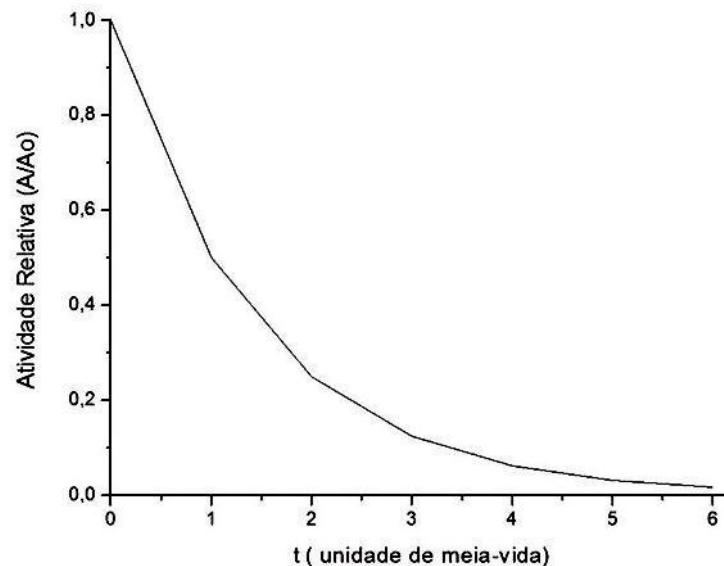
$$\frac{A}{A_0} = e^{-\frac{0,693}{T_{1/2}} \cdot t} \quad (18)$$

Na qual, "A" representa a atividade num instante de tempo "t" e  $A_0$  corresponde à atividade inicial dos nuclídeos radioativos.

A Tabela 5 apresenta valores de unidades de meia-vida em função da atividade relativa ( $A_0/A$ ) e a Figura 4 mostra o gráfico obtido a partir dos valores apresentados. O decréscimo da atividade em função do número de meias-vidas representado na Tabela 5 pode ser avaliado para os isótopos de radônio:  $^{219}\text{Rn}$  (actinônio),  $^{220}\text{Rn}$  (torônio), e  $^{222}\text{Rn}$  (radônio). A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos, na qual se observa que a atividade relativa dos isótopos de radônio corresponde a apenas 1,6% em relação a inicial após cerca de 22 segundos para o  $^{219}\text{Rn}$ , 6 minutos para  $^{220}\text{Rn}$  e 23 dias para o  $^{222}\text{Rn}$ .

**Tabela 5** – Atividade relativa em função de unidades de meia vida.

| t (unidade de meia-vida) | A/Ao  |
|--------------------------|-------|
| 0                        | 1     |
| 1                        | 0,5   |
| 2                        | 0,25  |
| 3                        | 0,125 |
| 4                        | 0,062 |
| 5                        | 0,031 |
| 6                        | 0,016 |

**Figura 4** – Atividade relativa em função de unidades de meia vida.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 6** – Atividade relativa em função do tempo para  $^{219}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$ .

| A/A0  | Tempo   |         |            |
|-------|---------|---------|------------|
|       | Rn-219  | Rn-220  | Rn-222     |
| 1     | 0       | 0       | 0          |
| 0,5   | 3,52 s  | 54,5 s  | 3,83 dias  |
| 0,25  | 7,04 s  | 109,0 s | 7,66 dias  |
| 0,125 | 10,56 s | 163,5 s | 11,49 dias |
| 0,062 | 14,08 s | 218,0 s | 15,32 dias |
| 0,031 | 17,60 s | 272,5 s | 19,15 dias |
| 0,016 | 21,12 s | 327,0 s | 22,98 dias |

#### 4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS ÁREAS DE ESTUDO

Neste capítulo serão apresentadas características gerais das estâncias hidrominerais analisadas para a determinação do teor de torônio dissolvido. Estas características são de grande importância para compreensão e interpretação dos dados obtidos no estudo. A Figura 5 apresenta a localização dos pontos de amostragem de águas para a análise de torônio.

**Figura 5-** Mapa simplificado de localização dos pontos de amostragem de águas para a análise de torônio.



Fonte: Bonotto (2008).

##### 4.1 Poços de Caldas

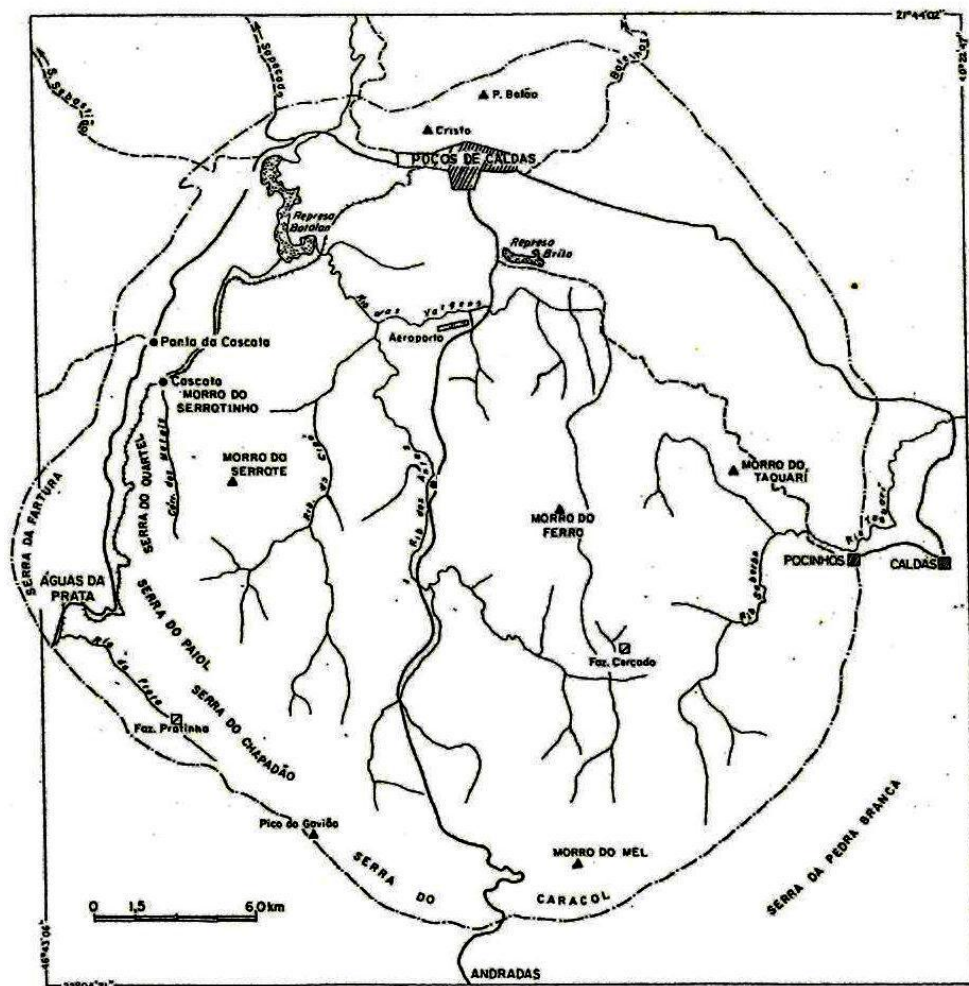
O Planalto de Poços de Caldas é um altiplano constituído por rochas alcalinas situado ao longo da fronteira dos estados de Minas Gerais e São Paulo. A maior parte do planalto é localizada no estado de Minas Gerais, sendo uma região de alta radioatividade natural associada com rochas vulcânicas/hipoabissais, fontes geotermiais e minas de urânio.

A cidade de Poços de Caldas é o principal município dentro do Maciço Alcalino de Poços de Caldas, estando situada cerca de 220 km ao norte da cidade de São Paulo na latitude 21°47' sul e longitude 46°34' oeste (Figura 6) (BONOTTO, 2010). Apresenta temperatura média anual de 19°C, refletindo a altitude, cujo valor



medío é de cerca de 1.300 m acima do nível do mar. A temperatura máxima situa-se em torno de 36°C e a mínima ao redor de 1°C (AMARAL et al.,1985). O clima da região é caracterizada pela ocorrência de períodos de seca e de alto índice pluviométrico, com a pluviosidade máxima nos meses de dezembro e janeiro e ocorrência de mais de 80% da precipitação entre outubro e março, tendo média num período de 30 anos de 1700mm (BONOTTO,2004; BONOTTO,1989; LEI, 1984).

**Figura 6** – Toponímia do distrito alcalino de Poços de Caldas



Fonte: Hulbrich e Ulbrich (1992)

A vegetação predominante na região é representada por campos limpos, onde as gramíneas compõem a paisagem principal. Christofolletti (1970) reconhece duas formações vegetais na área: os Campos, constituídos de gramíneas rústicas, sobressaindo-se a “Barba-de-bode”(Aristida palles), mais comuns nas vertentes e

topos, e uma vegetação arbórea e arbustiva, disseminada em pequenas manchas nas cabeceiras das drenagens, ou formando matas galerias.

O Maciço alcalino é uma suíte de rochas de natureza agpaítica e miasquítica, com uma prolongada evolução que teria perdurado entre 80 e 63 milhões de anos (BUSHEE, 1971). Possui forma circular, com diâmetro médio de 33 km, área de aproximadamente 800 km<sup>2</sup>, altitude entre 1300 e 1600m e topografia caracterizada por vales, montanhas e colinas.

O planalto é uma estrutura anelar que abrange uma suíte de rochas alcalinas vulcânicas, hipoabissais e plutônicas. Ellert (1959) e Björnberg (1959) efetuaram os primeiros trabalhos sobre as características geológicas do Planalto de Poços de Caldas, nos quais, observaram que no interior do planalto e em sua borda circular são abundantes as rochas ígneas alcalinas pobres em sílica e ricas em K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O em relação à maioria das rochas ígneas. A história evolutiva começou com um vulcanismo principal envolvendo ankaratritos, lavas fonolíticas e rochas vulcanoclásticas, seguido por uma subsidência da caldeira e intrusão de nefelina sienitos formando diques anelares menores e estruturas circulares e, finalmente, a intrusão de nefelina sienitos.(ELLERT,1959).

O maciço é composto predominantemente pelos seguintes tipos litológicos: nefelina sienitos vários (com lujauritos e chibinitos), tinguaitos e fonólitos, capeados em parte por material piroclástico cogenético e remanescentes de arenitos (ELLERT, 1959). Os nefelina sienitos cobrem aproximadamente 120 km<sup>2</sup>, e estão distribuídos como corpos em geral de dimensões pequenas a moderado, principalmente na parte setentrional do maciço. Os lujauritos e chibinitos, variedades de nefelina-sienitos, em parte de aspecto gnaissóide (lujauritos) e ricos em silicatos de metais raros, notadamente eudialita (ULBRICH, 1983). Os tinguaitos correspondem a rochas de granulação fina, ou afanítica, compacta, cor cinza esverdeada e seus minerais predominantemente são os feldspatos, feldspatóides e piroxênios; como minerais acessórios ocorrem biotita, apatita, zircão, titanita, óxido de ferro e pirita. Na parte meridional do maciço ocorrem exposições de remanescentes de lava fonolíticas que apresentam foliações quase horizontal; o fonólito é uma rocha de cor cinza escura, compacta, em geral porfírica com matriz muito fina ou afanítica (BARBOSA, 1979). O material piroclástico consiste de tufitos finos e lapilli, além de brechas e

aglomerados vulcânicos (ankaratritos, etc.) em parte ricos em minérios máficos. Ainda segundo Björnberg (1959) aparecem remanescentes de arenitos, atribuídos a formação Botucatu da Bacia do Paraná; ricos em quartzo e portadores de estratificação grosseira e, às vezes, contêm intercalações de siltitos laminados. A Figura 7 apresenta, de maneira simplificada, a distribuição dos tipos litológicos principais do Maciço Alcalino de Poços de Caldas.

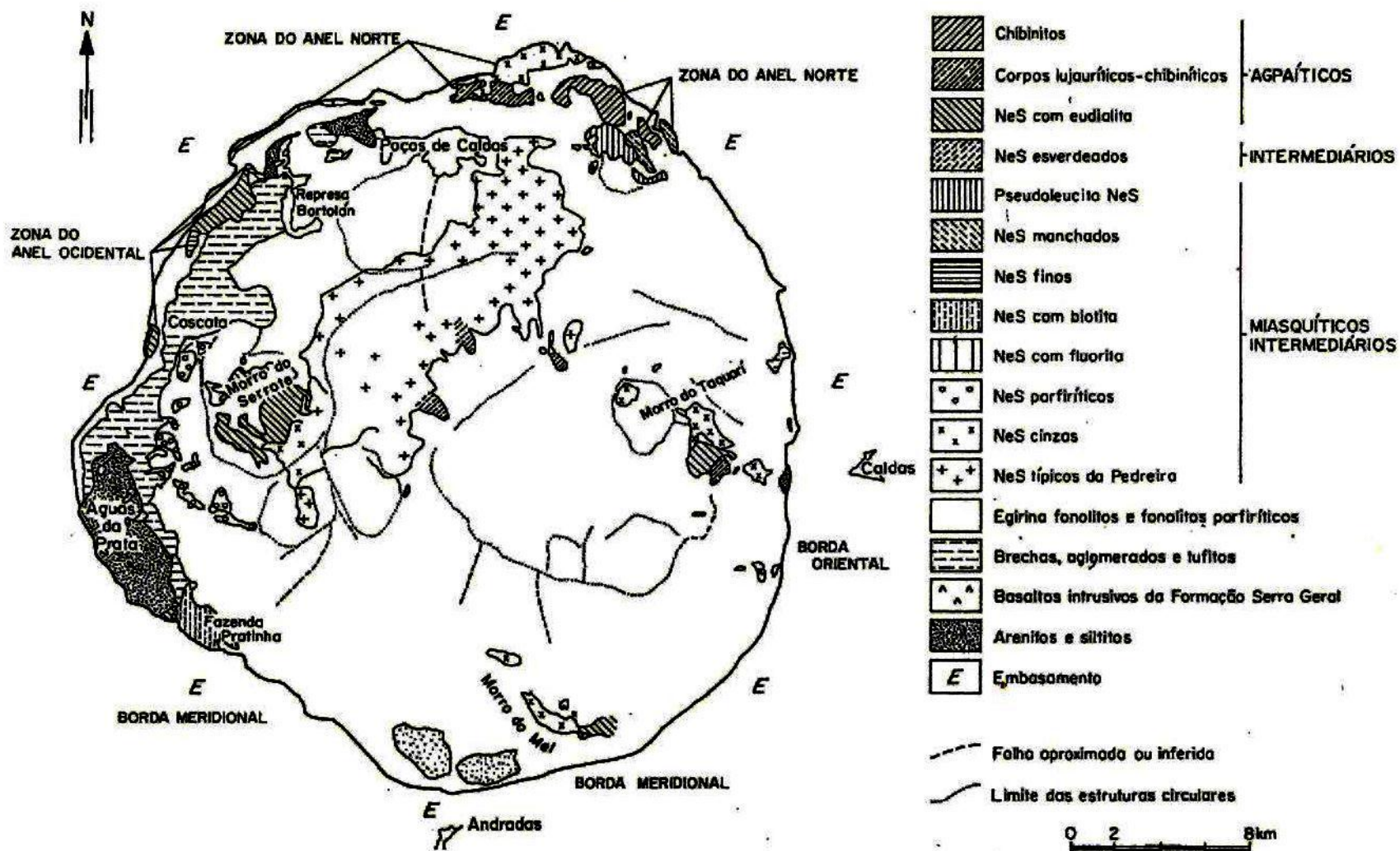
Diferentes tipos de mineralizações foram identificadas em vários setores do planalto, tendo Oliveira (1974) se referido à distribuição:

- Quase no centro da área: ocorrência de tório e terras raras do Morro do Ferro;
- Nos limites sul, sudoeste e oeste: mineralização zirconífera do Serrote e mineralização molibdo-uranífera do Campo de Agostinho, Campo do Cercado (C-09), etc ;
- Nos limites sudeste e leste: mineralização molibdo-uranífera em coexistência com filões de caldasitos urânífero do Campo de Taquari, etc.

Foram realizados vários estudos na região, no qual se observou a presença de vários minerais toríferos, responsáveis pelo alto nível de radioatividade. Fujimori (1983) interpretou a presença de urânio principalmente devido a decomposição de minerais primários, destacando o silicato de terras raras, a coffinita, com variação de  $\text{SiO}_4$  a  $(\text{Th}, \text{ZrU})\text{SiO}_4$ .

Freeborn (1980) detectou a presença de cheralita  $(\text{Th}, \text{TR}, \text{Ca}, \text{U})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$  em amostras alteradas e admitiu a possibilidade de existência de zircão torífero. Eisenbud et al. (1982 a) encontraram zircão, monazita e cheralita em certas amostras, nas quais o tório mostrou ser elemento menor no zircão e monazita e o principal constituinte da cheralita.

Figura 7 - Mapa geológico do maciço alcalino de Poços de Caldas.



Fonte: Hulbrich (1984)

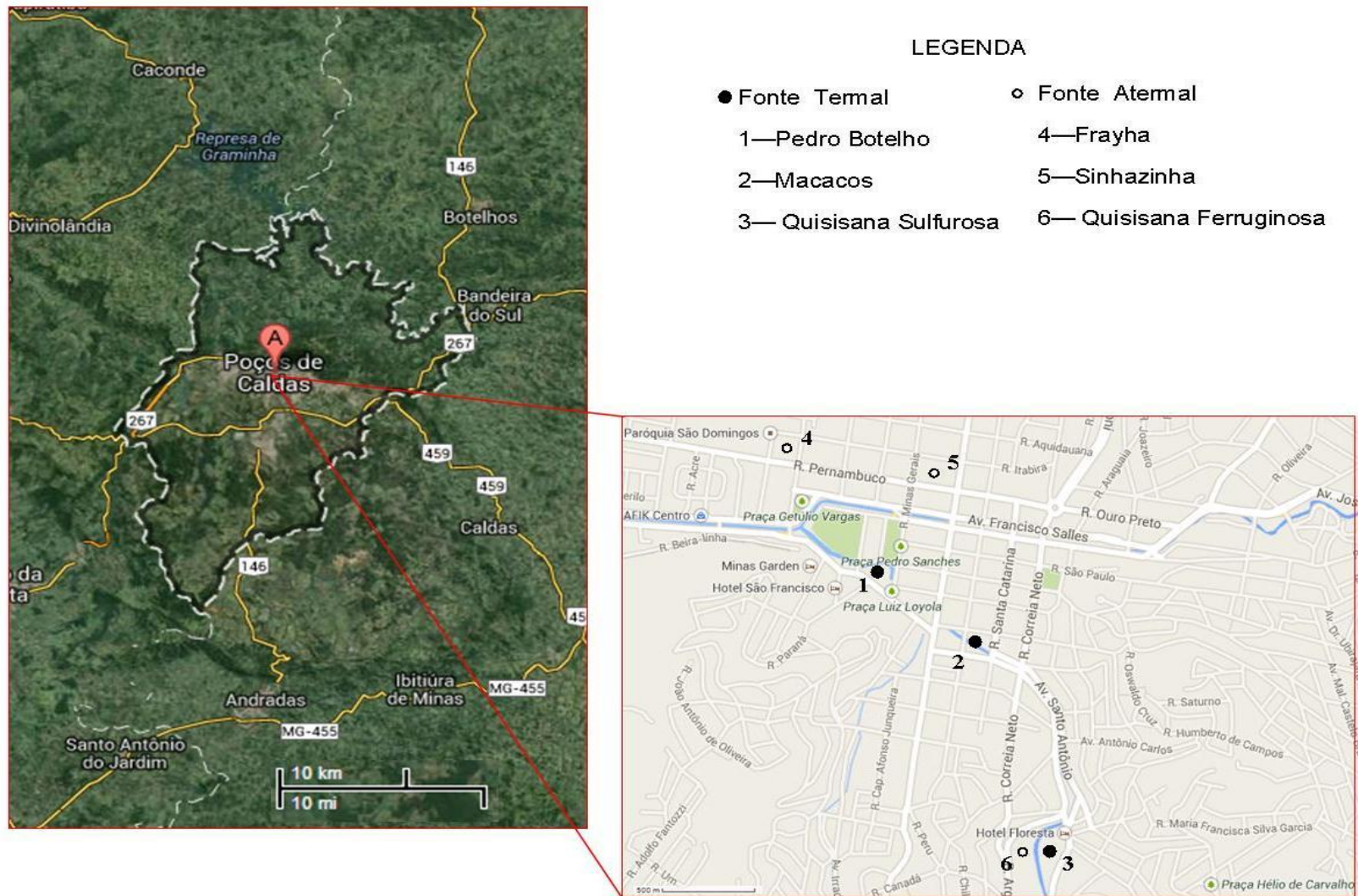
Fujimore (1982) encontrou silicato de terras raras, monazita com sílica e zircão contendo terras raras. Fujimore (1983) procedeu estudo mineralógico de testemunho de sondagem no corpo mineralizado, identificando como minerais toríferos primários a torianita, torita, microlina, monazita, silicato de terras raras com tório, cheralita e a torbastnesita amplamente disseminada na rocha encaixante e com teor de tório bastante variável.

#### 4.1.1 Pontos de coleta no município

Uma característica marcante do planalto de Poços de Caldas é a estruturação marcante em seus litotipos. A presença de falhas e fraturas profundas abertas, criou condições para a infiltração de águas meteóricas e para a formação de águas termais em meio fissurado, padrão estrutural que permite classificar o aquífero no domínio do maciço num sistema fraturado. As águas subterrâneas ocorrem em nascentes difusas e fontes pontuais frias ou termais, esta última está relacionada a um extenso e profundo sistema de fraturas abertas, localizadas sobretudo na depressão da cidade de Poços de Caldas (CRUZ ; PEIXOTO,1989; BONOTTO, 2004).

A amostragem de águas subterrâneas foi conduzida em fontes termais e atermas conhecidas no município de Poços de Caldas. Foram coletadas amostras das fontes termais denominadas Pedro Botelho, Macacos e Quisisana Sulfurosa e atermas chamadas de Frayha, Sinhazinha e Quisisana Ferruginosa (Figura 8).

**Figura 8** - Localização de amostragem de águas subterrâneas no maciço alcalino de Poços de Caldas.

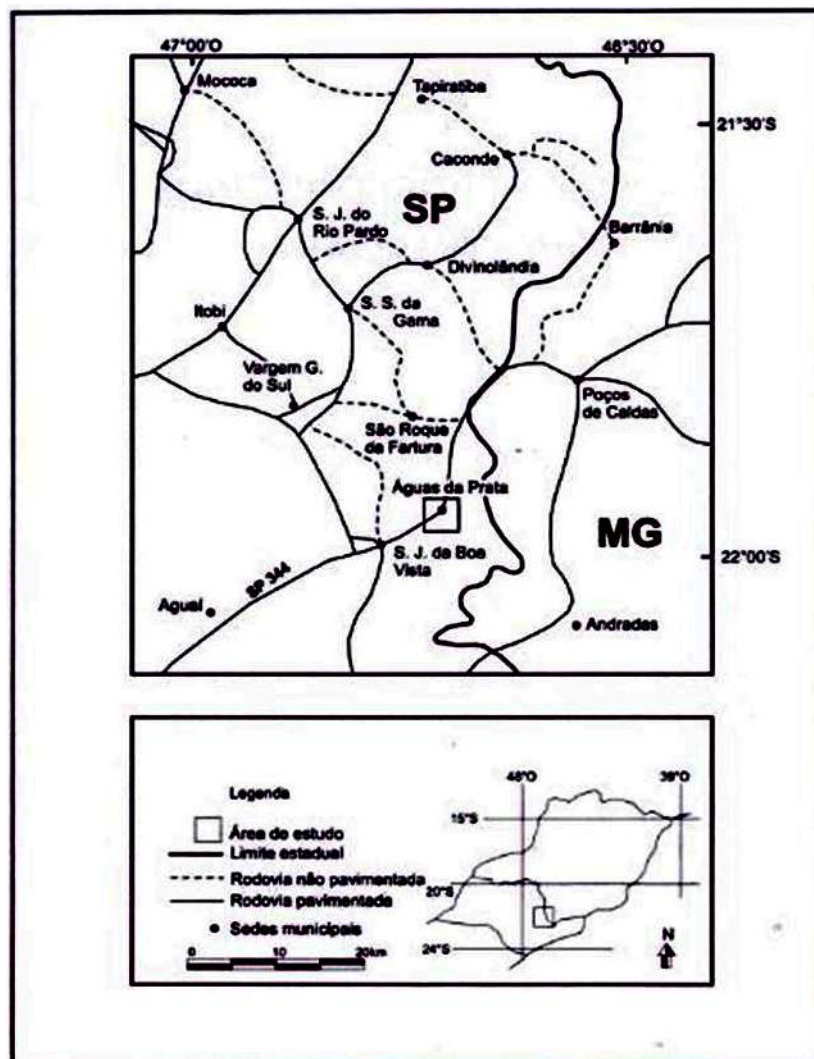


Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.2 Águas da Prata

O município de Águas da Prata, está situado no estado de São Paulo, localizado a  $21^{\circ} 56' 12''$  de latitude sul e  $46^{\circ} 43'$  de longitude oeste. A cidade dista 238 km da capital do estado, São Paulo, e o acesso a partir de Rio Claro é efetuado através das rodovias SP 330 (Via Anhanguera), SP 225 e SP 344 (Figura 9).

**Figura 9** - Localização do município de Águas da Prata e vias de acesso.



Fonte: extraído de Lima (1993)

O clima na região é classificado como tropical de altitude, caracterizado por estação fria e seca ( de abril a setembro), na qual a temperatura média é de  $18^{\circ}\text{C}$  e as precipitações mensais variam entre 15 e 80 mm e quente e úmido (de outubro a março), na qual as temperaturas estão em torno de  $26^{\circ}\text{C}$  e precipitação mensal varia de 100 a 255 mm (Etchebehere,1990). A taxa geral de umidade realtiva do ar é de

68%, variando com médias mensais de 60% em setembro a 77 % em janeiro (SZIKSZAY, 1981).

Águas da Prata esta situado na borda ocidental do planalto de Poços de Caldas (Figuras 6 e 7), próximo ao limite SW do maciço alcalino de Poços de Caldas. O município de Águas da Prata é circundada pelo dique anelar de tinguaito a oeste e por escarpa acentuada de rochas clásticas a leste. Nesta região é possível observar a ocorrência de rochas alcalinas, vulcânicas/subvulcânicas e sedimentares (SZIKSZAY; TEISSEDRE, 1981).

As sedimentares são arenitos de granulação fina a média pertencentes à Formação Aquidauana (MIGLIORINI-JR, et al.,1983; TONETTO, 1996). Os sedimentos arenosos mostram uma grande variabilidade no teor de minerais pesados. Predomina o zircão sempre presente e aparecem, em ordem decrescente, ainda o anatásio, turmalina, rutilo, granada, monazita, hornblenda, apatita e coríndon. A máxima espessura dos sedimentos é de aproximadamente 90 metros, em Águas da Prata, sendo 30 metros de arenito no topo a 60 m, aproximadamente, de siltito com intercalações arenosas, abaixo. Esses arenitos estudados por Björnberg (1959) são compostos essencialmente de quartzo e feldspato, quartzo acima de 70%, feldspato até 10% e os argilo-minerais, muscovita, bauerita, hidróxidos e óxidos de ferro encontram-se com porcentagens inferiores a 20%.

As rochas de origem vulcânicas como tufos, brechas e aglomerados, apresentam-se normalmente como corpos de pequena extensão, em conjunto com fragmentos de diabásio alterado, sienito, quartzito e gnaisses (ETCHEBEHERE,1990; BJÖRNBERG,1959). As rochas alcalinas presentes na região são principalmente tinguaitos e fonólitos (78%), seus principais constituintes são sanidita, nefelina, aerigina e como acessórios: esfeno, biotita, magnetita, calcita, rutilo, zircão, apatita, albita e lamprofilita (ETCHEBEHERE,1990).

#### 4.2.1 Pontos de coleta no município

Foram selecionadas sete fontes hidrominerais na cidade de Águas da Prata, denominadas Boi, Prata-Nova, Vitória, Villela, Paiol, Platina e Padre. A localização das fontes pode ser visualizada na Figura 10, que também apresenta o contexto geológico em que estão inseridas.



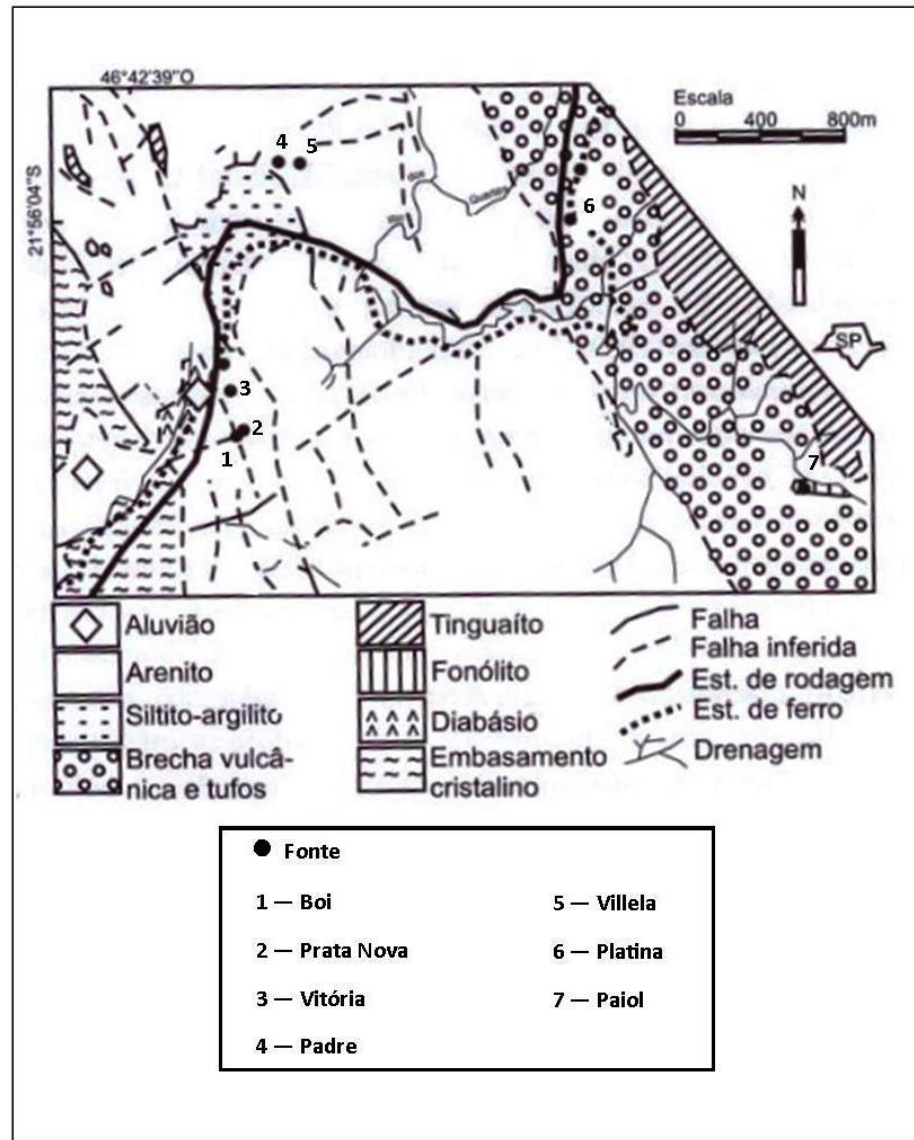
A Fonte do Boi nasce diretamente em paredão de arenito, através de fraturas. Próximo a Fonte do Boi numa baixada em pequena planície aluvial dominada ao nordeste por uma elevação de diabásio, nascem as Fontes Vitória e Prata-Nova. A Fonte Vitória surge ao pé de uma elevação constituída de diabásio. É uma surgência natural e a água surge por circulação ascendente das fissuras do fonólito e diabásio os quais no local são recobertos pela aluvião. A Fonte Prata-Nova é um conjunto de poços, onde a profundidade alcança 15,90m, dos quais 13,20 perfuram diabásio e o resto atravessa fonólitos. (SZIKSZAY, 1981; SZIKSZAY ; TEISSEDRE, 1977)

A Fonte Villela surge ao pé de um paredão de cerca de 10 m de altura, no topo de uma escarpa de arenito bastante silitificado e com dobras leves, estruturas de empurrão das camadas intrusivas subjacentes. A água surge por fraturas abertas no sentido vertical e horizontal. A Fonte Padre localiza-se a uma distância de 50 m da fonte Villela, surgindo das fraturas de arenitos silicificado (SZIKSZAY ; TEISSEDRE, 1977).

A Fonte Paiol tem sua nascente em rochas alcalinas do tipo tufos vulcânicos, foiaítos e fonólitos. É uma perfuração de aproximadamente 133 m de profundidade (SZIKSZAY, 1982). Segundo Felicíssimo-Jr (1965), nove furos efetuados próximo à nascente indica a presença de minerais como ortoclásio, anortoclásio, sanidina, nefelina, egrina, anfibólio sódico, apatita, biotita, sodalita, hauyna, cancrinita, catapleita, gianetita, eudialita, zeólita e zircão.

A Fonte Platina emerge de uma lente de fonólito. O afloramento do fonólito aparece no fundo do vale, perto de um pequeno córrego, apresentando extensão restrita e contatos bem definidos. A água surge através de fraturas verticais dentro do corpo de fonólito através de circulação ascendente (SZIKSZAY ; SAMPA, 1982).

**Figura 10** - Mapa geológico da área estudada e pontos de amostragem das águas subterrâneas no município de Águas da Prata.

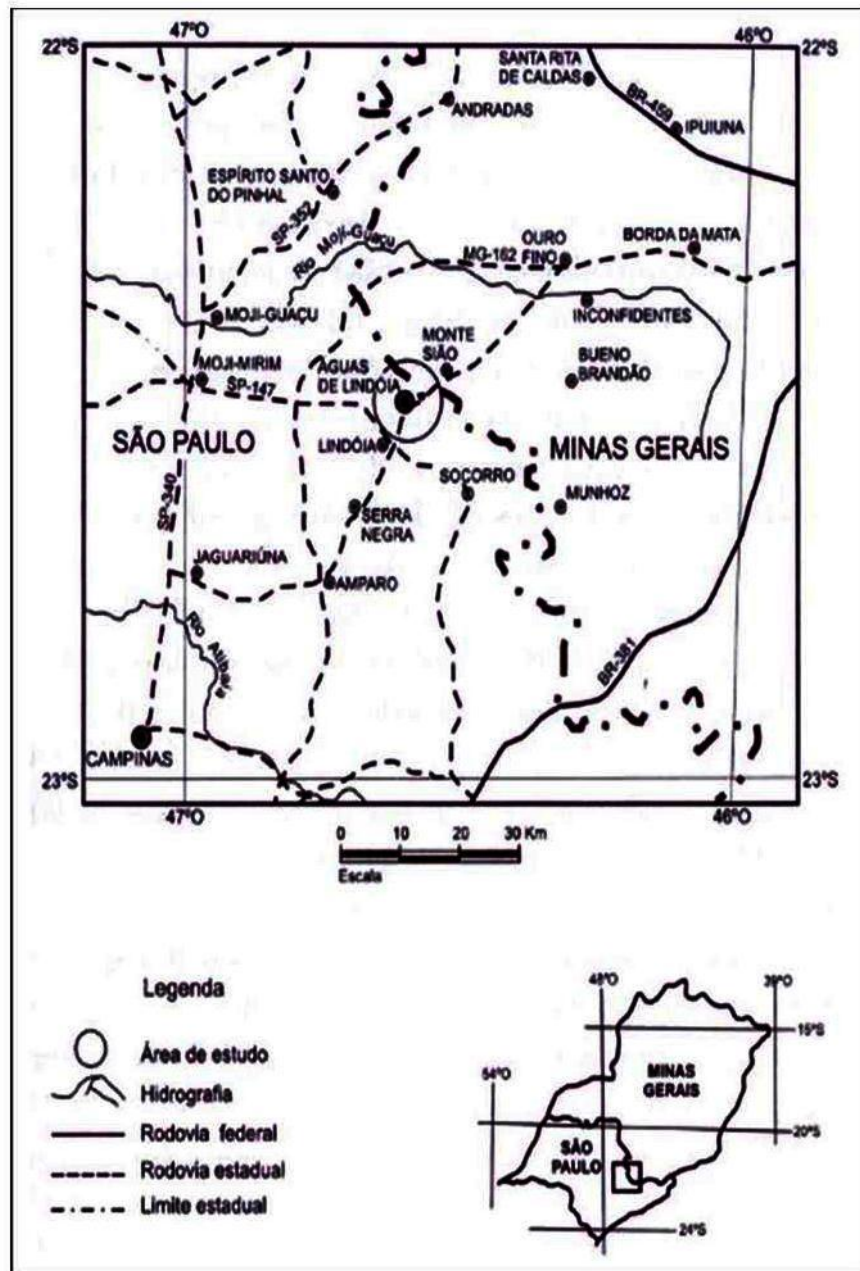


Fonte: Adaptado de Bittencourt e Taltasse (1972).

### 4.3 Águas de Lindóia

O município de Águas de Lindóia está localizado na região nordeste do estado de São Paulo, a 22° 32' de latitude sul e 46° 39' de longitude oeste. O município dista 113km da capital do estado, São Paulo. (Figura 11).

Figura 11 - Localização do município de Águas de Lindóia e vias de acesso.



Fonte: segundo Silveira (1992)

O Clima e a pluviosidade da região de Águas de Lindóia é condicionado pelo sistema de relevo e a altitude (variando de 945 a 1200 m). A pluviosidade média anual varia de 1143 a 2023 mm, com valores mínimos no inverno e outono (mais a setembro) e valores máximos na primavera e verão (novembro e fevereiro). O clima, segundo a classificação Köppen, é do tipo Cwa: mesotérmico com inverno seco e verão quente, sendo a temperatura média em torno de 20°C (DAAE, 1981).

Ebert (1955, 1956, 1957 e 1963) realizou os primeiros trabalhos geológicos com fins estratigráficos-tectônicos para a região sul de Minas Gerais e porções vizinhas do Estado de São Paulo, onde se situa a cidade de Águas de Lindóia. A região sofreu, ao longo do tempo, evoluções polifásica e policíclica em seus aspectos metamórficos, deformacionais, magmáticos e migmatíticos, tornando difícil a sua delimitação, reconstituição das sequências e caracterização primária das rochas. Águas de Lindóia está localizada em duas unidades geológicas: Grupo Itapira (rochas metassedimentares) e no Grupo/Complexo Amparo (rochas ortoderivadas).

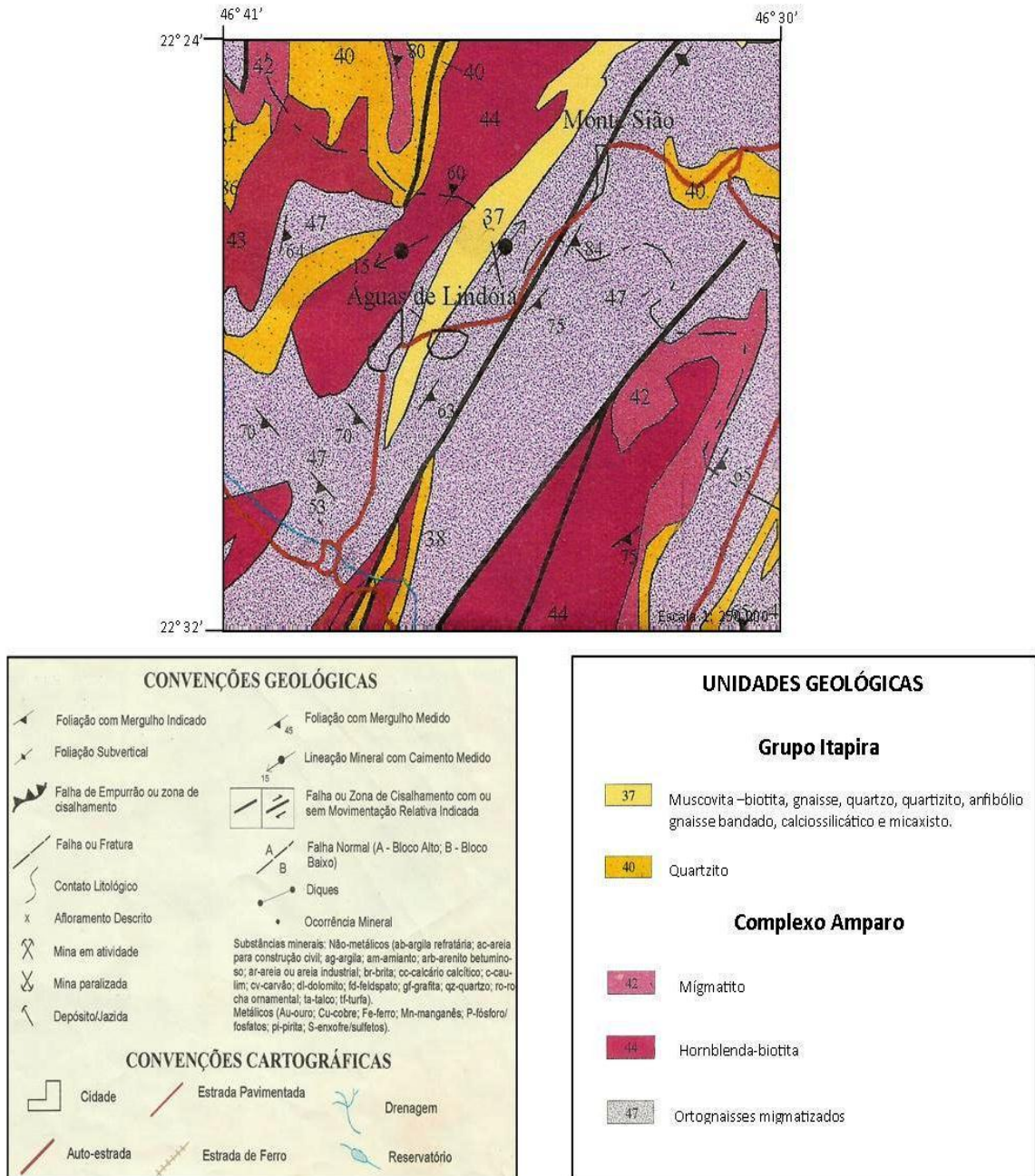
Ebert (1971) definiu o Grupo Itapira sendo composto por paragneisses e micaxistos, com intercalações de moscovitas quartzito, por vezes feldspáticos, rochas calciossilicáticas, anfíbolitos e metagrauvacas. Subordinadamente ocorrem pequenas lentes de gonditos e metacalcários. O Grupo Amparo apresenta o conjunto de rochas mais antigo desse domínio tectônico, sendo inclusive reconhecidas idades paleoproterozóicas e arqueanas no âmbito do mesmo. Artur et al. (1979) e Artur (1980) distinguiram rochas atribuídas ao Grupo Amparo e um conjunto de biotitas e/ou hornblenda-gnaisses, gnaisses graníticos e gnaisses porfiroblásticos atribuídos ao embasamento pré-Amparo, determinando idades mais antigas que 2500 M.a. O Grupo Amparo é constituído predominantemente por (granada)-hornblenda-biotita tonalitos a granodioritos gnáissicos, localmente migmatizados, com leucossomas thondhemíticos a graníticos. Subordinadamente ocorrem núcleos de rochas máficas e ultramáficas metamorfizadas e migmatizadas, e ortogneisses cálcio-alcálicos (EBERT, 1968).

A Figura 12 apresenta o mapa geológico da região de Águas de Lindóia, segundo CPRM (1999). Tendo em vista a importância geológica para análise dos resultados, a seguir são apresentadas as descrições das principais litologias da região:

37 – muscovita-biotita gnaisse quartzoso médio a grosso, varia para quartzito micáceo/feldspático com raros bancos ortoquartzíticos; intercalações métricas de anfíbolito, anfíbolio gnaisse bandado, calciossilicática e no topo micaxisto (sillimanita, granada e/ou plagioclásio);

40 – quartizito branco médio a fino, muscovítico, localmente feldspático, às vezes, com turmalina, placóide, localizados bancos homogêneos, intercalações métricas de micaxisto e depósitos clasto-químicos (Fe,Mn);

**Figura 12 - Mapa geológico da região de Águas de Lindóia.**



Fonte: Adaptado de CPRM (1999).

42 – migmatito neblítico e schlieren, leucossoma granodiorítico/granítico;

44 – hornblenda-biotita tonalito/granodiorito gnaissé, equigranular, localmente migmatizado,

47 – ortognaisses migmatizados, composições granítica a tonalítica, com lentes de anfibólito.

#### 4.3.1 Pontos de coleta no município

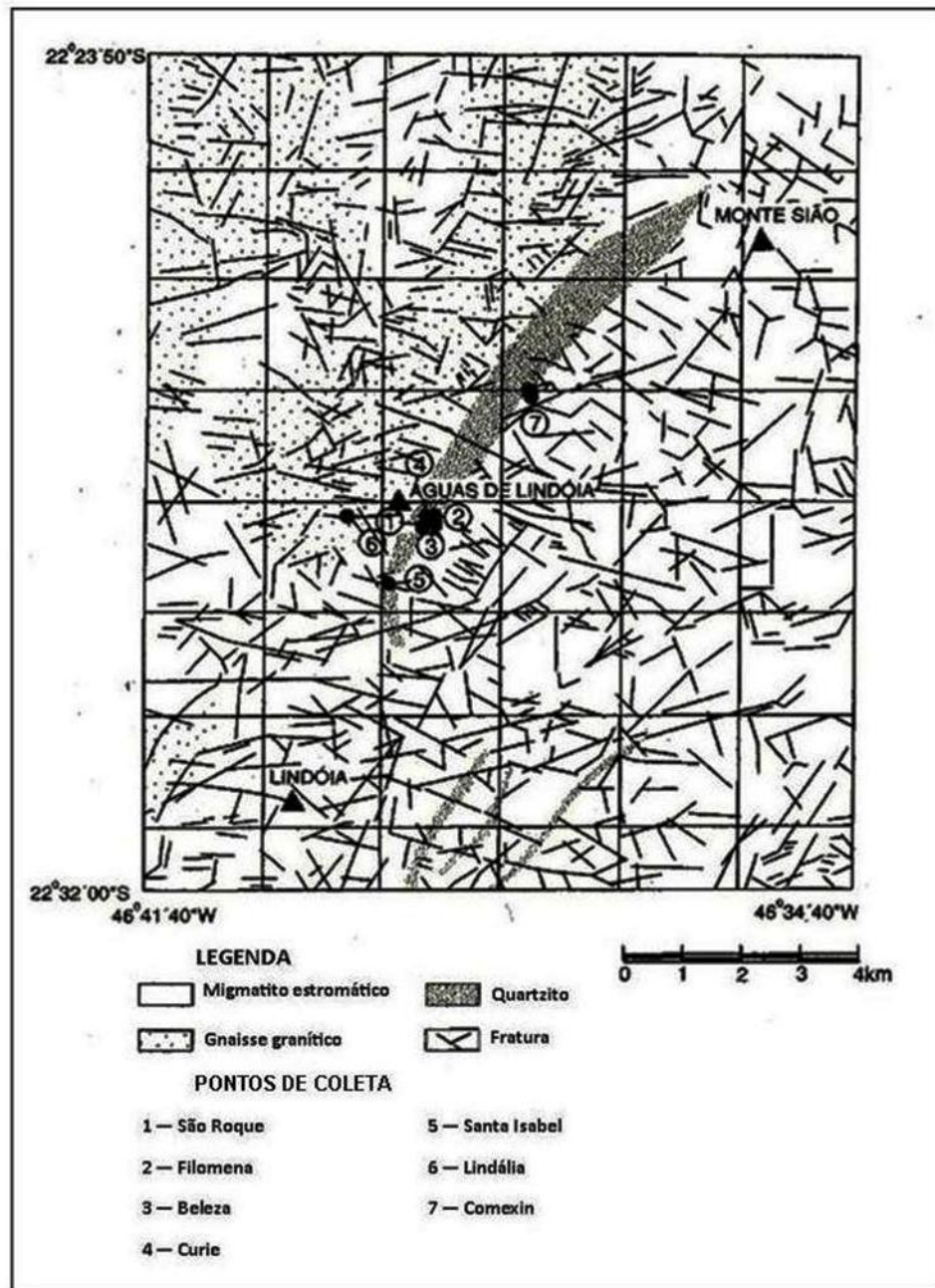
As amostras de água subterrânea do município de Águas de Lindóia foram coletadas nas seguintes fontes: Filomena, São Roque, Beleza, Curie, Santa Isabel, Lindália e Comexin. O mapa geológico-estrutural (Figura 13) apresenta a localização das fontes estudadas no município.

Segundo Bonotto e Silveira (2006), do ponto de vista litológico, as águas subterrâneas estudadas surgem de fraturas em migmatitos (Lindália e Santa Isabel), quartzitos (Curie, Filomena, Beleza, Comexin) e milonitos/quartzitos (São Roque).

As fontes Filomena, São Roque, Beleza e Curie estão situadas no Balneário Municipal Prof. Dr. João de Águia Pupo. Estas fontes já foram engarrafadas e comercializadas pelo Governo do Estado de São Paulo e atualmente encontra-se desativada, atendendo apenas a população local. A Fonte São Roque é utilizada para abastecimento do balneário, como piscina e bebedouro público. A Fonte Curie nasce dentro do balneário, sendo seu acesso restrito ao público.

Embora a fonte Santa Isabel tenha sido referida como fonte, na realidade trata-se de poço tubular profundo perfurado pelo método de percussão. Santa Isabel é comercializada pela concessionária Água Mineral Legítima Lindóia Ltda. A fonte Comexin é comercializada pela concessionária Empresa de Águas de São Lourenço S/A.

**Figura 13-** Mapa geológico-estrutural simplificado da área estudada e pontos de amostragem das águas subterrâneas no município de Águas de Lindóia.



Fonte: Adaptado de Del Rey (1989).

#### 4.4 Águas de São Pedro

O município de Águas de São Pedro está localizado na porção central do Estado de São Paulo, região administrativa de Piracicaba, a 22° 35' 59" de latitude sul e 47° 52' e 30" de longitude oeste. A cidade dista 187 quilômetros da capital do estado, São Paulo. Está inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba, entre dois

compartilhamentos geomorfológicos: Depressão Periférica e o Planalto Ocidental de ocorrência das Cuestas Basálticas a uma altitude de 470 m (FACINCANI, 1995).

O clima da região de Águas de São Pedro, segundo a classificação de Köppen, é do tipo Aw: clima tropical com estação seca. Possui duas estações bem definidas: quente e úmido (outubro a março, com temperaturas oscilando entre 19° a 30°) e seco-frio (abril a setembro, com temperaturas médias mensais entre 14° e 27°C), tendo assim uma temperatura média anual de 22,4°C e pluviosidade de 1307 mm/ano.

Águas de São Pedro possui, em sua maior parte, relevo pouco acidentado com colinas baixas e locais que só excepcionalmente ultrapassam 200m de desnível. O município é drenado pelo Rio Araquá, localizando também a Represa do Limoeiro, a Represa das Palmeiras e o Lago do Mini Pantanal. A vegetação no entorno do município foi, em sua maior parte, devastada dando lugar a pastagens; apresenta alguns resquícios da vegetação original, constituída por floresta latifoliada (FACINCANI, 1995).

A estância hidromineral de Águas de São Pedro está inserida na bacia sedimentar do Paraná, que constitui unidade geotectônica estabelecida sobre a Plataforma Sul-Americana a partir do Devoniano Inferior ou mesmo Siluriano (ALMEIDA ; MELO,1981). Localiza-se no centro-leste da América do Sul, onde abrange uma área de 1.600.000 km<sup>2</sup> distribuída pelos territórios de quatro países e vários estados brasileiros, dentre eles o de São Paulo. Constitui também um dos maiores sistemas geohidrológicos do mundo, com volume total de poros estimado em  $57 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup> (ARAÚJO, et al.,1999).

Na região de Águas de São Pedro ocorre o afloramento de dois grupos geológicos: São Bento, representado pelas formações Serra Geral, Botucatu e Pirâmboia; e Passa-Dois representado pela formação Corumbataí. Apesar de não aflorar a formação Irati e o Grupo Tubarão estão diretamente ligados com as amostras estudadas, devido à profundidade das fontes analisadas.

A Formação Serra Geral constitui uma designação proposta por White (1908) para o conjunto de basaltos formados por derrames em extenso vulcanismo de fissura. Os derrames são formados por rochas de cor cinza-escuro a preto,



afaníticas, com espessura individual variável, no geral de poucos metros a 50 ou 100 metros. Nos derrames mais espessos, a zona central é maciça, microcristalina, fraturada por juntas subverticais de contração, dividindo a rocha em colunas. Na parte superior do derrame, aparecem amígalas parcialmente ou inteiramente preenchidas por calcedônia, quartzo, calcita, zeólitas e nontronita, e vesículas. Petrograficamente os basaltos da Formação Serra Geral são constituídos principalmente de labradorita zonada associada à clinopirôxenos (augita e às vezes pigeonita), mostrando-se acessoriamente titano-magnetita, apatita, quartzo e raramente olivina e seus produtos de alteração.

A Formação Botucatu constitui-se quase que inteiramente de arenitos de granulação fina a média, uniforme, com boa seleção de grãos foscos com alta esfericidade. São avermelhados e exibem estratificação cruzada tangencial de médio a grande porte, são friáveis ou silicificados e exibem na parte basal corpos de arenitos conglomeráticos. Localmente, sobretudo nas partes mais baixas do pacote, intercalam-se arenitos de deposição subaquosa. Constituem corpos lenticulares de arenitos heterogêneos, de granulação média a grossa, passando a arenitos conglomeráticos, cujos seixos são em maioria de quartzo e quartzito (ALMEIDA ; MELO ,1981).

A Formação Pirambóia é uma das unidades sedimentares de maior ocorrência no centro-leste de São Paulo, constituída por arenitos geralmente de granulação fina à média, possuindo fração argilosa maior na parte inferior, onde as camadas de argila, folhelhos arenosos e siltitos também são frequentes. Na parte superior da formação predominam arenitos grossos, conglomeráticos. Predomina a estratificação plano-paralela, com alternância de lâminas mais ou menos ricas em argila e silte, ou ainda mostra estratificação cruzada de dimensões média a grande do tipo tangencial (SOARES, 1975).

O Grupo Passa Dois, da Seqüência Carbonífera-Eotriássica da Bacia do Paraná, compreende as formações Irati (unidade inferior) e Corumbataí (unidade superior) é litologicamente constituído, segundo Almeida e Melo (1981), por: siltitos, argilitos, folhelhos silticos, folhelhos pirobetuminosos, em alternância rítmica com calcários e restritos níveis conglomeráticos; argilitos, folhelhos e siltitos geralmente arroxeados e avermelhados, laminados, intercalações de bancos carbonáticos,

presença de lentes restritas de calcários oolíticos, sílex, e camadas de arenitos finos.

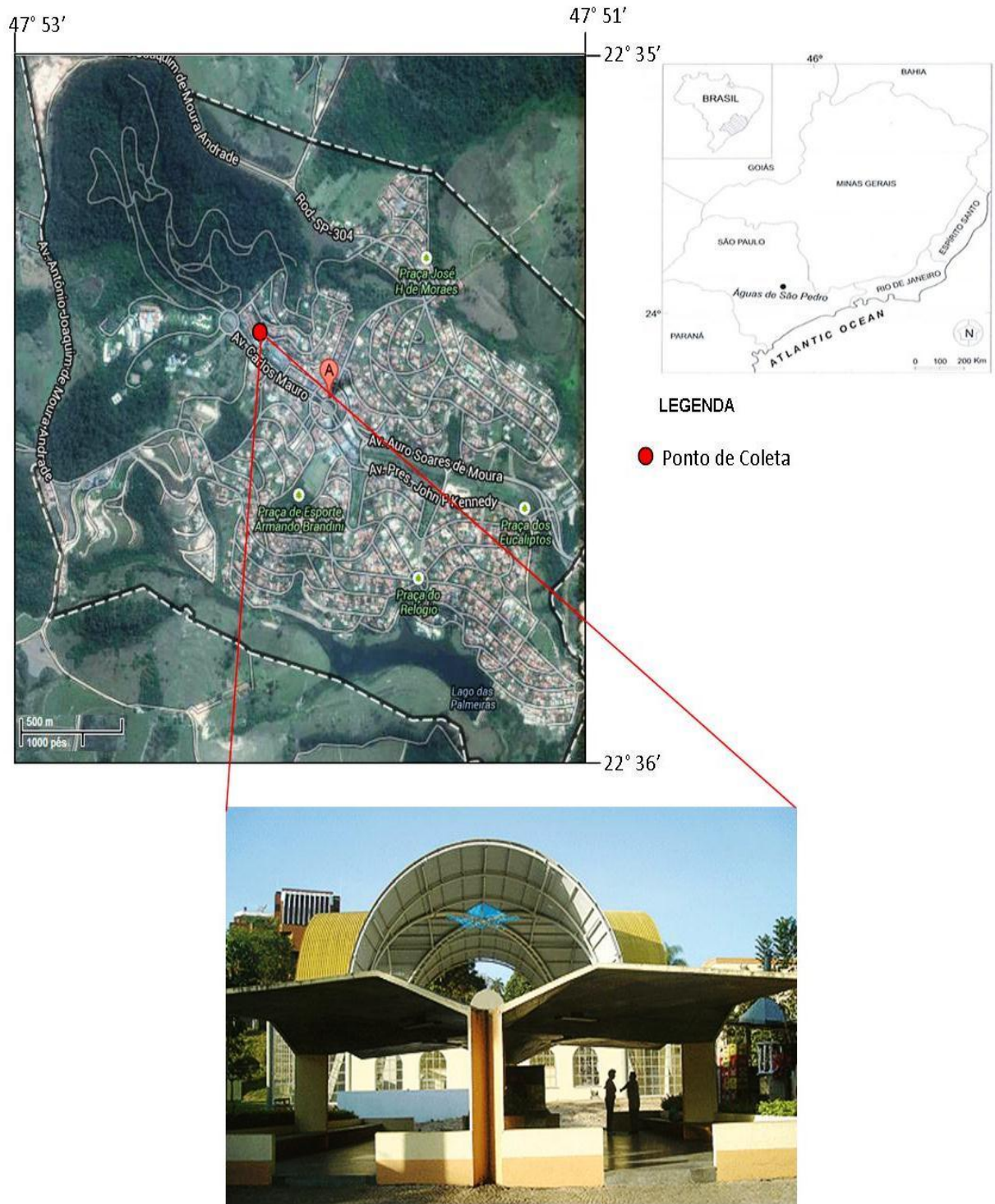
O Grupo Tubarão é composto de rochas de idade Permo-Carbonífera, da Bacia do Paraná, limitado na base pelo embasamento cristalino ou por sedimentos do Grupo Paraná e, no topo, por rochas do Grupo Passa Dois. Contêm os testemunhos da glaciação permocarbonífera, de ingressão marinha, restos de flora e camadas de carvão. É subdividido em uma unidade inferior representada pelo Subgrupo Itararé, Formação Aquidauna (porção norte da bacia) e outra sobrejacente representada pelas rochas da Formação Tatuí. O Subgrupo Itararé constitui-se, predominantemente, de arenitos finos a grosseiros, frequentemente feldspáticos ou mesmo arcóseos, lamitos, siltitos e diamictitos. A formação Aquidauna constitui-se principalmente de arenitos feldspáticos e siltitos, com ocorrência de conglomerados, diamictitos e ritmitos. A Formação Tatuí é predominantemente constituída de siltitos, ocorrendo também camadas de arenitos, calcários, folhelhos e sílex (ALMEIDA ; MELO, 1981).

#### 4.4.1 Pontos de coleta no município

As amostras de água subterrânea coletadas no município de Águas de São Pedro foram nos seguintes poços: Juventude, Almeida Salles e Gioconda. Há muito tempo esses poços são erroneamente designados como “fontes”, quando, na verdade, tratam-se de perfurações realizadas em 1936 pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) num programa de prospecção de petróleo (BONOTTO, 2004); porém o termo “fonte” também será aplicado à eles para simplificar a terminologia no texto.

Estas fontes segundo Szikszay e Teissedre (1981), são classificadas quimicamente como cloretadas sódicas. Elas têm surgência de arenitos e argilitos bastantes profundos correspondendo a Formação Irati e às águas mais profundas da Bacia do Paraná. A Figura 14 apresenta a localização dos pontos de coleta.

Figura 14 - Localização dos pontos de coleta em Águas de São Pedro



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os métodos analíticos empregados para a determinação do teor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido na água e para a determinação de alguns parâmetros físicos, físico-químicos e químicos das águas subterrâneas estudadas. A análise estatística e gráfica realizada para interpretação e correlação dos dados foi realizada utilizando o software OriginPro8.

### 5.1 Materiais estudados

Foram estudadas águas subterrâneas utilizadas para consumo público provenientes de três regiões geológicas bem distintas:

- Seis fontes da região de Poços de Caldas e sete fontes da região de Águas da Prata situadas no domínio do Maciço Alcalino de Poços de Caldas;
- Sete fontes da região de Águas de Lindóia, situadas, geologicamente, no domínio dos Grupos Itapira e Amparo.
- Três fontes da região de Águas de São Pedro, relacionadas aos Grupos São Bento, Passa Dois e Tubarão da Bacia do Paraná.

### 5.2 Amostragem e coleta de dados

As coletas das amostras para a análise do teor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido, foram realizadas no primeiro semestre de 2012. As datas de amostragem, localização e os números de identificação das fontes estão apresentados na Tabela7. Ressaltar-se que todas as fontes escolhidas possuíam água corrente, de tal modo, que a água coletada veio recentemente do fundo do poço, evitando assim, possíveis erros na mensuração do teor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$ .

**Tabela 7** - Amostragem de águas subterrânea nos municípios de Águas de São Pedro, Poços de Caldas, Águas da Prata e Águas de Lindóia.

| Data de coleta | UF | Município          | Fonte                    | Amostra N° |
|----------------|----|--------------------|--------------------------|------------|
| 28/03/2012     | SP | Águas de São Pedro | Almeida Salles           | 1          |
| 28/03/2012     | SP | Águas de São Pedro | Juventude                | 2          |
| 28/03/2012     | SP | Águas de São Pedro | Gioconda                 | 3          |
| 11/04/2012     | MG | Poços de Caldas    | Macacos                  | 4          |
| 11/04/2012     | MG | Poços de Caldas    | Quisisana<br>Ferruginosa | 5          |
| 11/04/2012     | MG | Poços de Caldas    | Quisisana Sulfurosa      | 6          |
| 11/04/2012     | MG | Poços de Caldas    | Sinhazinha               | 7          |
| 11/04/2012     | MG | Poços de Caldas    | Pedro Botelho            | 8          |
| 11/04/2012     | MG | Poços de Caldas    | Frayha                   | 9          |
| 18/04/2012     | SP | Águas da Prata     | Boi                      | 10         |
| 18/04/2012     | SP | Águas da Prata     | Platina                  | 11         |
| 18/04/2012     | SP | Águas da Prata     | Paíol                    | 12         |
| 18/04/2012     | SP | Águas da Prata     | Padre                    | 13         |
| 18/04/2012     | SP | Águas da Prata     | Prata Nova               | 14         |
| 18/04/2012     | SP | Águas da Prata     | Vitória                  | 15         |
| 18/04/2012     | SP | Águas da Prata     | Villela                  | 16         |
| 27/04/2012     | SP | Águas de Lindóia   | São Roque                | 17         |
| 27/04/2012     | SP | Águas de Lindóia   | Comexin                  | 18         |
| 27/04/2012     | SP | Águas de Lindóia   | Santa Isabel             | 19         |
| 27/04/2012     | SP | Águas de Lindóia   | Curie                    | 20         |
| 27/04/2012     | SP | Águas de Lindóia   | Lindália                 | 21         |
| 27/04/2012     | SP | Águas de Lindóia   | Beleza                   | 22         |
| 27/04/2012     | SP | Águas de Lindóia   | Filomena                 | 23         |

A metodologia de amostragem das águas é importante para assegurar êxito analítico. Técnica de amostragem, ou falta dela, é geralmente a maior fonte de erro na medição do teor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$ . Assim, as coletas foram programadas de maneira que a amostra tivesse a menor exposição possível ao ar atmosférico, para evitar perda do gás estudado. Resumidamente, o frasco de amostragem foi colocado na saída de água da fonte, enchendo cuidadosamente até transbordar a água.

Por ocasião da coleta, efetuaram-se *in situ* determinações complementares envolvendo os parâmetros: temperatura e o teor de oxigênio, gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e  $CO_2$  dissolvidos na água. O teor de oxigênio foi determinado utilizando o oxímetro HANNA modelo HI-9146, o qual também dispõe o sensor que detecta a temperatura da água. Os teores de  $H_2S$  e  $CO_2$  foram determinados utilizando o espectrofotômetro Hach (DR 2000).

### 5.3 Determinação de $^{220}\text{Rn}$ e $^{222}\text{Rn}$

A determinação de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  dissolvidos nas amostras de água foi realizada *in situ* por intermédio de uma unidade portátil da DurrIDGE Co. O sistema completo é composto por um acessório de arejamento, RAD H<sub>2</sub>O, acoplado a um detector portátil de torônio, RAD7.

O RAD7 é um equipamento portátil que possui um detector de partículas alfa de estado sólido, material semiconductor de silício, que converte a energia das partículas alfa diretamente num sinal elétrico. Sua célula interna de amostragem é um hemisfério de 0,7 litros, revestida no interior com um conduto elétrico, em cujo centro está localizado um detector de silício (Figura 15). O circuito de alimentação de alta tensão carrega o condutor para um potencial de 2000 a 2500 V, em relação ao detector, que cria um campo elétrico em todo o volume da célula (DURRIDGE, 2011).

**Figura 15-** Monitor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  RAD7 e sua configuração interna.



Fonte DurrIDGE (2011)

Para determinação do teor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  na água foi utilizado o acessório RAD H<sub>2</sub>O que emprega um sistema de aeração em um circuito fechado no qual o volume de ar e de água são constantes independente da taxa de fluxo (Figura 16). A bomba de ar interna no RAD7 recircular o ar a uma taxa de cerca de 1L/min, extraíndo  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  da água até que um estado de equilíbrio entre radônio, água

e ar se desenvolva. O sistema do RAD H<sub>2</sub>O atinge um equilíbrio em cerca de 5 minutos, a partir do qual não é mais possível extraí-los da água. A eficiência de extração, ou porcentagem de <sup>220</sup>Rn e <sup>222</sup>Rn removidos da água para o circuito de ar, é de 94% para uma amostra de 250 mL (DURRIDGE, 2012).

**Figura 16** - Processo de aeração

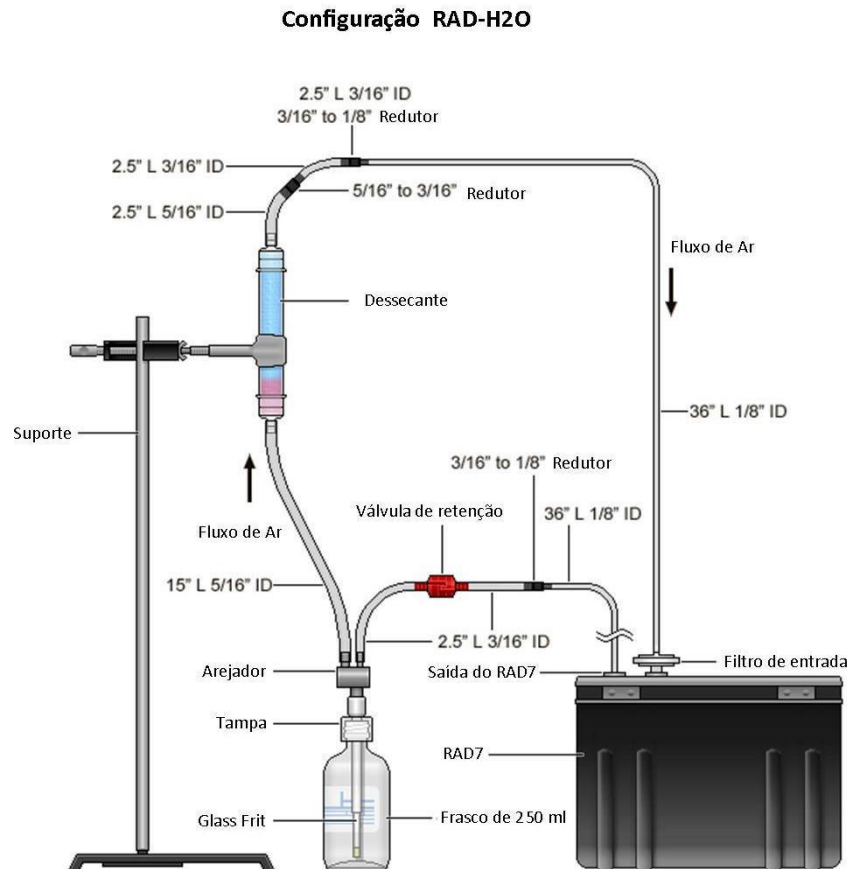


Fonte: DurrIDGE (2012)

Foram utilizados frascos de 250 mL, lacrados por uma tampa modificada conectada a um arejador projetado com duas saídas; a primeira saída está ligada ao RAD7, e a outra está ligada a uma coluna dessecante. A coluna dessecante é composta por grãos de drierite, que tem por finalidade absorver a umidade, uma vez que a eficiência de detecção do RAD7 diminui à medida que aumenta a umidade, devido à neutralização dos íons de polônio por partículas de água. Um filtro de ar é colocado na entrada do RAD7 para evitar a contaminação da câmara de análise por partículas de poeira e por outros íons carregados. A Figura 17 ilustra a configuração

do RAD H<sub>2</sub>O para a análise de <sup>220</sup>Rn e <sup>222</sup>Rn dissolvidos em água. Após <sup>220</sup>Rn e <sup>222</sup>Rn passarem por este circuito eles são medidos pelo RAD7.

**Figura 17-** Configuração RAD H<sub>2</sub>O para a determinação de <sup>220</sup>Rn e <sup>222</sup>Rn dissolvidos em água.

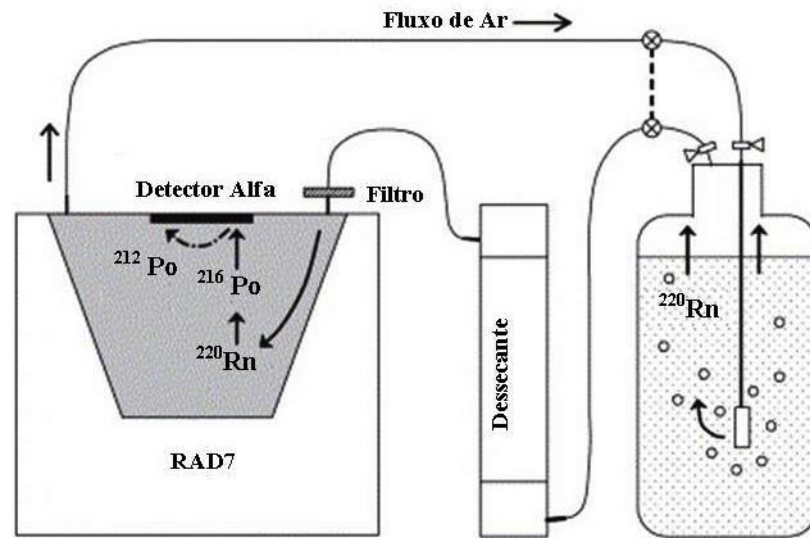


Fonte: Adaptado de Durrige (2012)

Quando um núcleo <sup>220</sup>Rn ou de <sup>222</sup>Rn decai, para sua respectiva progenia, dentro da célula interna do RAD7, transforma-se em um íon carregado positivamente. O campo elétrico no interior da célula conduz este íon ao detector, ao qual ele adere. Quando a progenia de <sup>220</sup>Rn e de <sup>222</sup>Rn depositadas sobre a superfície do detector decaem, a partícula alfa resultante entra no detector produzindo um sinal elétrico proporcional à força da energia da partícula alfa (Figura 18). Diferentes isótopos possuem diferentes energias alfa, logo produzem sinais de força diferentes no detector (DURRIDGE, 2011).



**Figura 18-** Diagrama esquemático do sistema de medição de  $^{220}\text{Rn}$  nas amostra de águas subterrâneas utilizando o RAD7.



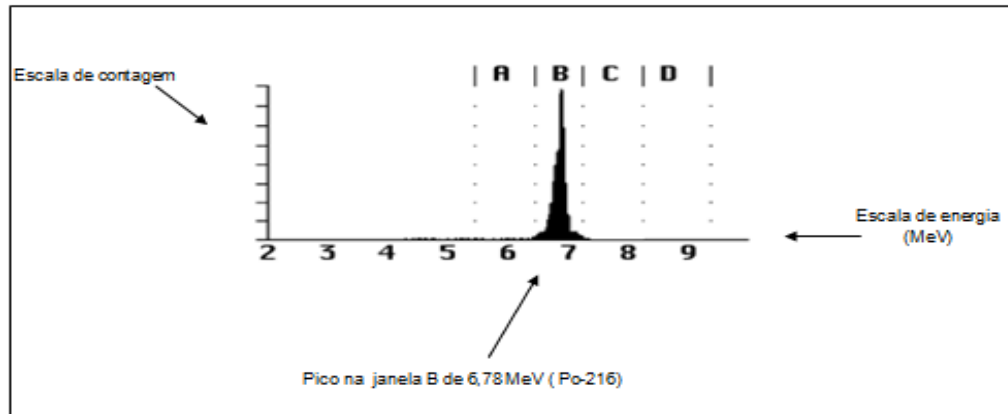
Fonte: Lee e Kim (2006)

O RAD7 amplifica, filtra e classifica os sinais de acordo com a sua intensidade, em seguida converte-os para a forma digital e armazena-os em sua memória de acordo com a energia da partícula. O RAD7 captura somente os sinais do  $^{218}\text{Po}$  e  $^{214}\text{Po}$  para determinar a atividade concentração de radônio e do  $^{216}\text{Po}$  e  $^{212}\text{Po}$ , para medir a atividade concentração de torônio. O acúmulo de muitos sinais resulta em um espectro (DURRIDGE, 2011).

O espectro do RAD7 é apresentado numa escala de energia alfa de 0-10 MeV disposta numa série de 200 canais, cada canal representando 0,05 MeV, que agrupa em oito janelas os diferentes intervalos de energia. *A*, *B*, *C* e *D* são as janelas principais e *E*, *F*, *G* e *H* são os diagnósticos das janelas principais. O  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$ , que são de interesse nesta pesquisa, estão localizados entre 6 e 9 MeV (DURRIDGE, 2011).

Na janela *A*, são obtidas contagens de partículas alfa resultantes do decaimento do  $^{222}\text{Rn}$  em  $^{218}\text{Po}$  (6,00 MeV). Na janela *B*, são registradas contagens associadas ao decaimento de  $^{220}\text{Rn}$  em  $^{216}\text{Po}$  (6,78 MeV) (Figura 19). A janela *C*, registra contagens devidas ao decaimento da progenia de  $^{222}\text{Rn}$  em  $^{214}\text{Po}$  (7,69 MeV), enquanto que a janela *D* o decaimento da progenia de  $^{220}\text{Rn}$  em  $^{212}\text{Po}$  (8,78 MeV) (DURRIDGE, 2011).

**Figura 19-** Exemplo de espectro do RAD7, onde o pico do  $^{216}\text{Po}$  demonstra a presença de  $^{220}\text{Rn}$  na amostra.



Fonte: Adaptado de Durrige (2011)

Como o RAD7 separa os sinais de torônio e radônio pela energia das partículas alfa de suas progenias, com pouca interferência cruzada, torna-se possível medir os dois ao mesmo tempo (DURRIDGE, 2011).

O RAD7 além de gerar os resultados in situ, através de uma impressora, possui uma memória interna, que possibilitou gravar os resultados das análises e levá-los para o LABIDRO - Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do IGCE-UNESP - Campus de Rio Claro, onde foram analisados utilizando o software CAPTURE DURRIDGE, que disponibilizou o espectro de contagens e análise gráfica da concentração de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$ , além da umidade e temperatura do sistema (Apêndice A).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Parâmetros físicos, físico-químicos e químicos

As metodologias empregadas nesse estudo possibilitaram determinar parâmetros físicos e físico-químicos das águas para poderem classificar e caracterizar as fontes estudadas. A maioria dos parâmetros foi mensurada in situ, com exceção do pH, Eh e condutividade, que foram obtidos por Szikszay (1981), Cruz (1987), Bonotto (1993), Silveira e Bonotto (1995) e Bonotto (2004). Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

A temperatura das águas subterrâneas coletadas variou de 22,4 à 35,7°C. Os valores mais elevados foram obtidos nas fontes Macacos (PC) e Pedro Botelho (PC) (amostras 4 e 8), e os valores mais baixos foram obtidos nas fontes Quisisana Ferruginosa (PC) e Santa Isabel (AL) (amostras 5 e 19).

De acordo com o Código Brasileiro de Águas Minerais (Decreto-Lei nº 7.841 de 8 de agosto de 1945, Capítulo VIII, art. 36, parágrafo 2º, incisos I, II e III), as fontes de água mineral são classificadas quanto à temperatura como: frias, quando sua temperatura for inferior a 25°C; hipotermiais, quando sua temperatura estiver compreendida entre 25 e 33°C; mesotermiais, quando sua temperatura estiver compreendida entre 33 e 36°C (BRASIL, 1945). Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que: dez fontes (amostras 5; 9; 10; 12; 13; 15; 16; 18; 19; 21) são classificadas como frias, doze fontes (amostras 1; 2; 3; 4; 6; 7; 11; 14; 17; 20; 22; 23) são classificadas como hipotermiais e uma fonte (amostra 8) é classificada como mesotermal.

**Tabela 8-** Resultados dos parâmetros físicos, físico-químicos e químicos das amostras de água subterrânea estudadas. Os dados de pH, Eh e condutividade foram obtidos por Szikszay (1981), Cruz (1987), Bonotto (1993), Silveira e Bonotto (1995) e Bonotto (2004).

| Amostra N° | Município                | Fonte                 | Temperatura (°C) | Litologia                            | pH   | Eh (volts) | O <sub>2</sub> (mg/L) | CO <sub>2</sub> (mg/L) | H <sub>2</sub> S (mg/L) | Condutividade (µS/cm em 25°C) |
|------------|--------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------------|------|------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 1          | Águas de São Pedro (ASP) | Almeida Salles        | 27,1             | Arenito                              | 8,54 | -0,168     | 2,90                  | 12,0                   | 0,003                   | 3510                          |
| 2          | Águas de São Pedro (ASP) | Juventude             | 26,7             | Arenito                              | 8,73 | -0,304     | 2,61                  | 8,8                    | 3,060                   | 3850                          |
| 3          | Águas de São Pedro (ASP) | Gioconda              | 27,4             | Arenito                              | 6,40 | 0,062      | 4,70                  | 10,0                   | 0,006                   | 3290                          |
| 4          | Poços de Caldas (PC)     | Macacos               | 32,1             | Nefelina-sienito, fonólito           | 9,77 | -0,150     | 0,79                  | 0,0                    | 0,296                   | 1010                          |
| 5          | Poços de Caldas (PC)     | Quisisana Ferruginosa | 22,4             | Nefelina-sienito, fonólito           | 5,17 | 0,198      | 2,28                  | 10,4                   | 0,001                   | 120                           |
| 6          | Poços de Caldas (PC)     | Quisisana Sulfurosa   | 25,7             | Nefelina-sienito, fonólito           | 9,51 | -0,251     | 1,36                  | 0,0                    | 0,259                   | 505                           |
| 7          | Poços de Caldas (PC)     | Sinhazinha            | 25,7             | Nefelina-sienito, fonólito           | 9,60 | -0,31      | 3,00                  | 14,0                   | 0,003                   | 830                           |
| 8          | Poços de Caldas (PC)     | Pedro Botelho         | 35,7             | Nefelina-sienito, fonólito           | 9,75 | -0,334     | 1,17                  | 0,0                    | 0,383                   | 985                           |
| 9          | Poços de Caldas (PC)     | Frayha                | 23,2             | Nefelina-sienito, fonólito           | 6,02 | 0,164      | 3,88                  | 5,2                    | 0,001                   | 10                            |
| 10         | Águas da Prata (AP)      | Boi                   | 24,2             | Arenito                              | 4,59 | 0,312      | 3,74                  | 12,8                   | 0,004                   | 64,8                          |
| 11         | Águas da Prata (AP)      | Platina               | 25,8             | Fonólito                             | 5,67 | 0,225      | 1,32                  | 40,0                   | 0,005                   | 1299,1                        |
| 12         | Águas da Prata (AP)      | Paiol                 | 23,0             | Tufos vulcânicos, Fonólitos          | 6,00 | 0,107      | 2,96                  | 80,0                   | 0,012                   | 3802,7                        |
| 13         | Águas da Prata (AP)      | Padre                 | 23,7             | Arenito                              | -    | -          | 5,00                  | 25,6                   | 0,004                   | -                             |
| 14         | Águas da Prata (AP)      | Prata Nova            | 25,1             | Diabásio, Fonólito                   | 5,81 | 0,144      | 7,00                  | 18,0                   | 0,004                   | 3045                          |
| 15         | Águas da Prata (AP)      | Vitória               | 24,5             | Diabásio, Fonólito e Aluvião         | 5,58 | 0,224      | 1,31                  | 103,2                  | 0,020                   | 1389,4                        |
| 16         | Águas da Prata (AP)      | Villela               | 24,3             | Arenito                              | 4,41 | 0,326      | 5,58                  | 14,0                   | 0,003                   | 48,6                          |
| 17         | Águas de Lindóia (AL)    | São Roque             | 27,3             | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | 7,72 | 0,070      | 4,39                  | 16,4                   | 0,002                   | 99                            |
| 18         | Águas de Lindóia (AL)    | Comexin               | 23,6             | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | 5,72 | 0,215      | 6,00                  | 10,0                   | 0,001                   | 9                             |
| 19         | Águas de Lindóia (AL)    | Santa Isabel          | 22,5             | Micas-xistos - Quartzitos            | 6,48 | 0,131      | 5,26                  | 9,6                    | 0,001                   | 81                            |
| 20         | Águas de Lindóia (AL)    | Curie                 | 26,2             | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | 6,90 | 0,092      | 4,60                  | 12,8                   | 0,005                   | 100                           |
| 21         | Águas de Lindóia (AL)    | Lindália              | 24,6             | Gnaisses                             | 6,20 | 0,168      | 5,60                  | 13,6                   | 0,004                   | 92                            |
| 22         | Águas de Lindóia (AL)    | Beleza                | 26,4             | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | 7,30 | 0,061      | 3,80                  | 8,8                    | 0,002                   | 130                           |
| 23         | Águas de Lindóia (AL)    | Filomena              | 26,9             | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | 6,80 | 0,097      | 4,60                  | 10,8                   | 0,002                   | 107                           |

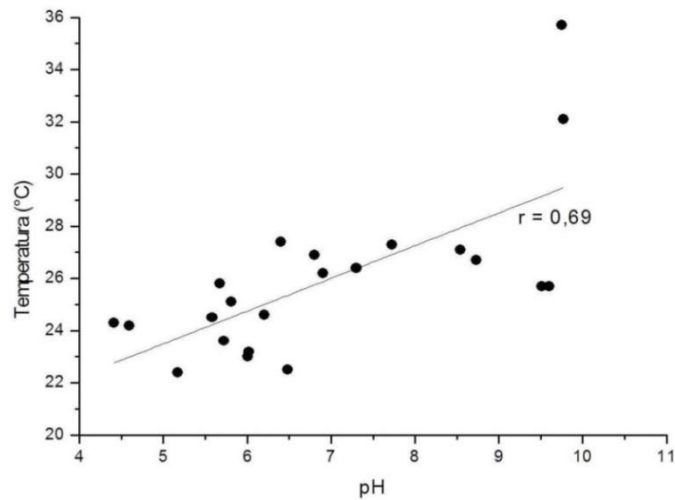
As temperaturas mais elevadas foram encontradas em algumas águas subterrâneas de fontes de Poços de Caldas e Águas de São Pedro. Estas fontes estão relacionadas a sistemas de fraturas e poços tubulares profundos de aproximadamente 300 metros. Desta forma os resultados obtidos para a temperatura estão de acordo com Teissedre e Barner (1981), que indicaram uma tendência de aumento de temperatura da água com a profundidade de confinamento do aquífero, provocado pelo efeito do gradiente geotérmico. Outro fator que está diretamente ligada com a profundidade do topo aquífero é a pressão litostática, que é a pressão exercida por uma coluna de terreno compreendida desde o topo do aquífero até a superfície do solo. Segundo estudos realizados por Bonotto (2004) observou-se uma linearidade (coeficiente de correlação Pearson  $r = 0,94$ ) entre a pressão litostática e temperatura das águas subterrâneas. Desta forma, a temperatura e a litologia da região possibilita maior compreensão dos valores obtidos para os outros parâmetros neste estudo.

A condutividade elétrica das amostras variou de 9 a 3850  $\mu\text{S}/\text{cm}$  em 25°C. Observou-se a existência de dois grupos principais. Um grupo de condutividade baixa, indicando uma mineralização fraca das águas e um tempo de percolação rápido, representativo de rochas clásticas e cristalinas. O outro grupo, com condutividade elevada, corresponde às águas provenientes de rochas alcalinas, diabásios e de rochas vulcânicas de profundidade. As fontes de Águas de São Pedro apresentaram valores de condutividades elevados, mesmo caracterizado por rochas clásticas. Sabe-se que a condutividade elétrica nas águas corresponde à quantidade de sais dissolvidos e que, em profundidade, onde a circulação da água é mais lenta, existe maior possibilidade de dissolução e mineralização da água; justificando assim os valores de condutividade obtidos nas fontes de Águas de São Pedro, que são poços que exploram água de formações profundas.

Conforme ilustra a Tabela 8 o potencial hidrogeniônico (pH), que mede a capacidade de um ambiente fornecer prótons (íons de hidrogênio) a uma base ou de retirar prótons de um ácido, variou de 4,41 à 9,77 ; em que o maior valor foi determinado na amostra da fonte Macacos (PC) e o menor para à amostra da fonte Villela (AP). Os resultados ilustram uma tendência de o pH variar com a temperatura e a profundidade, de tal forma que águas subterrâneas de zona superficial, que incluem nascentes e fontes frias, possuem pH mais ácido que as águas

subterrâneas termais. Para representar tal tendência os dados de temperatura foram representados em função do pH das amostras, estando ilustrado na Figura 20.

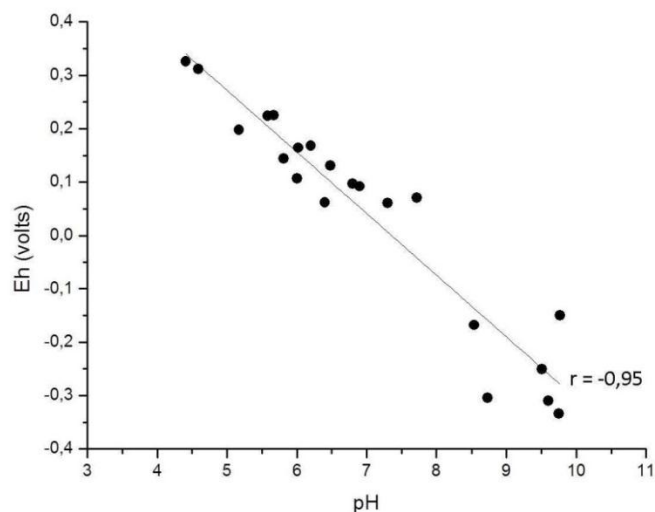
**Figura 20-** Relação temperatura *versus* pH das amostras de águas subterrâneas analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor

O potencial de oxirredução (Eh), que mede a capacidade de ambiente em fornecer elétrons a um agente oxidante, ou em retirar elétrons de um agente redutor, variou de -0,334 a +0,326 volts, no qual o maior valor foi obtido na fonte Villela (AP) e o menor na fonte Pedro Botelho (PC). Uma correlação inversa é observada entre os dados de pH e Eh, conforme ilustra a Figura 21; na qual, dados que possuem altos valores de pH observa-se valores de Eh baixos e para baixos valores de pH observam-se altos valores de Eh.

**Figura 21-** Relação Eh *versus* pH das amostras de águas subterrâneas analisadas.

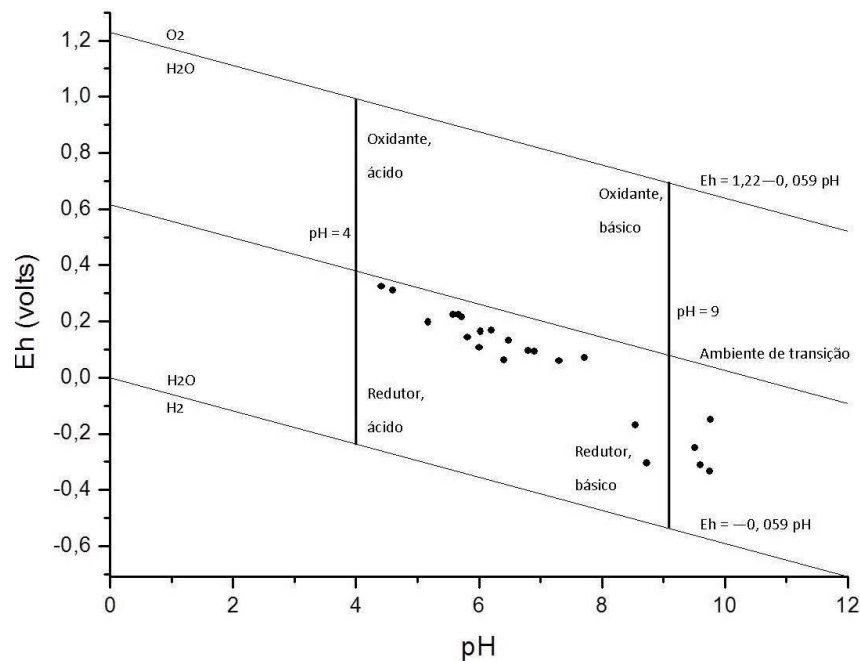


Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de pH e Eh são instrumentos importantes para compreensão do ambiente de estudo, mas para serem utilizados é necessário, pelo menos, uma ideia aproximada dos limites entre quais são encontrados na natureza. Neste estudo foram utilizados valores limites habituais de pH, para ambientes naturais, propostos por Krauskopf (1972), sendo eles: pH = 4 como limite inferior e pH = 9 como limite superior. Os dados obtidos de Eh e Ph foram inseridos no diagrama Eh e pH de Krauskopf (1972), ilustrado na Figura 22, no qual é possível visualizar os limites habituais de pH e Eh.

Observa-se que o ambiente das águas analisadas varia de transicional para redutor. Um parâmetro que possivelmente poderia influenciar no ambiente das águas é a concentração de  $O_2$  dissolvido na água. O  $O_2$  dissolvido na água tem sua origem a partir do solo até  $\pm 30$  metros de profundidade (SZIKSZAY,1981), proveniente de reações químicas e biológicas, contato direto com o ar, mistura de águas profundas com águas superficiais e baixa profundidade de circulação das águas (SILVEIRA, 1992).

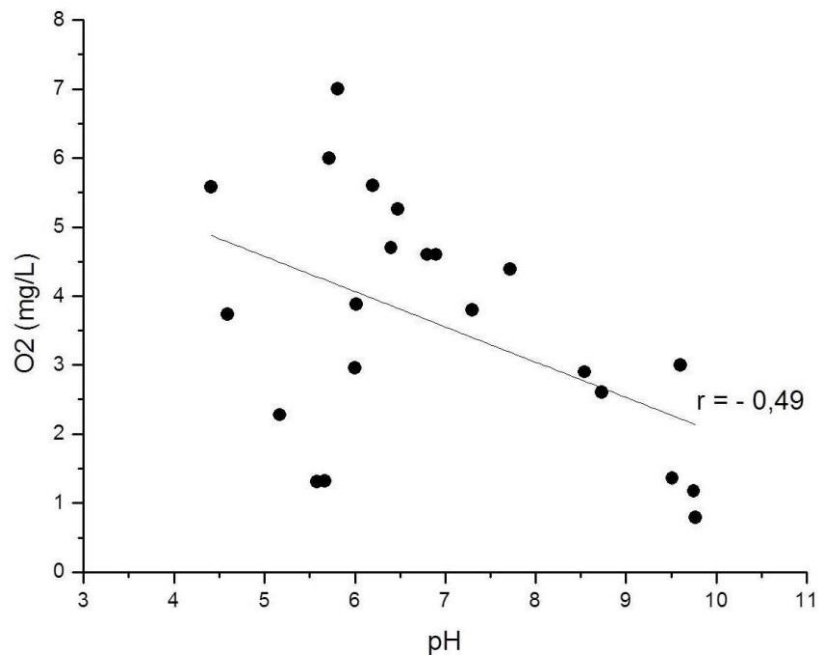
**Figura 22-** Diagrama de oxirredução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) para as amostras de águas subterrâneas analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 23 ilustra que a concentração de  $O_2$  dissolvido tem uma correlação inversa com o pH, na qual quanto maior a concentração de  $O_2$  menor o pH, observando assim um ambiente oxidante, e quanto menor a concentração de  $O_2$  maior o pH, observando um ambiente redutor.

**Figura 23-** Relação  $O_2$  versus pH das amostras de águas subterrâneas analisadas.



Fonte: Elaborado pelo autor

A concentração de  $O_2$  dissolvido nas amostras analisadas variou de 0,79 a 7 mg/l. Os maiores valores de  $O_2$  foram obtidos nas fontes Prata-Nova, Villela e Padre, localizadas em Águas da Prata, indicando origem de surgência superficial; e os menores valores foram obtidos nas fontes Macacos, Pedro Botelho, na cidade de Poços de Caldas, Vitória e Platina, na cidade de Águas da Prata, indicando origem de surgência mais profundas ou seja fissuras ou perfuração.

A partir dos resultados obtidos para a concentração de  $O_2$ , era esperado que o ambiente de circulação das águas da fonte Prata-Nova fosse oxidante, devido sua concentração elevada, mas de acordo com o diagrama Eh- pH, isto não foi observado. Logo o teor de  $O_2$  dissolvido não é um parâmetro seguro para definir se o ambiente de circulação das águas é oxidante ou redutor. Outro fator relevante a ser considerado é a contaminação atmosférica durante o momento de coleta e análise.



Observa-se no diagrama Eh-pH que quatro fontes (amostras 4, 6, 7 e 8) obtiveram valores acima do limite superior para ambientes naturais. Segundo Krauskopf (1972), uma água com o teor de  $CO_2$  dissolvido muito baixo ou ausente, em contato com rochas de carbonatos pode alcançar, por hidrólise, um pH maior que o limite superior sugerido. Na Tabela 8 é possível visualizar que as amostras 4,6 e 8 (ambas em PC), não possuem  $CO_2$  dissolvido e que o teor de  $CO_2$  na amostra 7 (PC) é baixo, resultados que justificam os altos valores de pH.

O gás carbônico dissolvido nas águas é produzido, principalmente, pelas reações químicas e bioquímicas que ocorrem no solo, pela respiração de organismos e decomposição da matéria orgânica (SZIKSZAY,1981). O  $CO_2$  é um parâmetro muito importante na evolução química das águas subterrâneas em relação à profundidade. As águas subterrâneas da zona superficial, incluindo as nascentes e fontes frias, são caracterizadas por uma maior concentração de  $CO_2$  livre, o que influencia no aumento de sua acidez e conseqüentemente capacidade de dissolução. À medida que aumenta a profundidade, ocorre uma lenta e progressiva elevação do pH e da temperatura, enriquecendo em  $HCO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$  e sílica, tornando o  $CO_2$  menos solúvel, o que implica uma diminuição da concentração desse gás (CRUZ ; PEIXOTO, 1989; BONOTTO, 2004).

O teor de gás carbônico dissolvido nas amostras variou de 0 a 103,2 mg/L. Os maiores valores foram obtidos nas fontes Vitória e Paiol, ambas da cidade de Águas da Prata, cujo razão poderia ser o fato de que a água surge de rochas vulcânicas. O teor mais baixo foi encontrado na fonte Juventude (ASP) , que é proveniente de arenitos. Para as fontes Macacos, Quisisana Sulfurosa e Pedro Botelho, localizadas em Poços de Caldas, o  $CO_2$  dissolvido não foi detectado, possivelmente devido a profundidade do aquífero.

O teor de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) dissolvido nas águas das fontes estudadas varia de 0,001 a 3,06 mg/L. O maior teor foi determinado para a amostra da fonte Juventude em Águas de São Pedro, onde segundo Szikszay e Teissedre (1981) a água provém de sedimentos profundos constituídos de folhelhos pirobetuminosos, com presença de pirita ( $FeS_2$ ), denunciando a existência de matéria orgânica.

## 6.2 Radioatividade

A metodologia descrita no capítulo anterior para a determinação do teor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  foi aplicada às amostras coletadas das estâncias hidrominerais. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 9.

**Tabela 9-** Concentração de atividade de torônio e radônio dissolvido nas amostras de águas subterrâneas analisadas.

| Cidade             | Amostra N° | Litologia                            | Fonte                 | Concentração de Atividade (Bq/L) |                   |
|--------------------|------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------|
|                    |            |                                      |                       | $^{220}\text{Rn}$                | $^{222}\text{Rn}$ |
| Águas de São Pedro | 1          | Arenito                              | Almeida Salles        | 0,04 ± 0,05                      | 1,35 ± 0,26       |
| Águas de São Pedro | 2          | Arenito                              | Juventude             | < LD*                            | 0,06 ± 0,03       |
| Águas de São Pedro | 3          | Arenito                              | Gioconda              | < LD*                            | 1,54 ± 0,29       |
| Poços de Caldas    | 4          | Nefelina-sienito, fonólito           | Macacos               | < LD*                            | 2,04 ± 0,32       |
| Poços de Caldas    | 5          | Nefelina-sienito, fonólito           | Quisisana Ferruginosa | 0,04 ± 0,05                      | 8,40 ± 0,7        |
| Poços de Caldas    | 6          | Nefelina-sienito, fonólito           | Quisisana Sulfurosa   | 0,09 ± 0,09                      | 16,20 ± 0,9       |
| Poços de Caldas    | 7          | Nefelina-sienito, fonólito           | Sinhazinha            | 0,53 ± 0,25                      | 35,50 ± 1,5       |
| Poços de Caldas    | 8          | Nefelina-sienito, fonólito           | Pedro Botelho         | 0,31 ± 0,18                      | 17,60 ± 1,0       |
| Poços de Caldas    | 9          | Nefelina-sienito, fonólito           | Frayha                | 0,93 ± 0,33                      | 23,20 ± 1,20      |
| Águas da Prata     | 10         | Arenito                              | Boi                   | 0,05 ± 0,06                      | 74,4 ± 2,30       |
| Águas da Prata     | 11         | Fonólito                             | Platina               | 0,27 ± 0,17                      | 24,4 ± 1,30       |
| Águas da Prata     | 12         | Tufos vulcânicos, Fonólitos          | Paiol                 | 0,20 ± 0,14                      | 4,81 ± 0,5        |
| Águas da Prata     | 13         | Arenito                              | Padre                 | 0,25 ± 0,16                      | 5,62 ± 0,6        |
| Águas da Prata     | 14         | Diabásio, Fonólito                   | Prata Nova            | 0,07 ± 0,07                      | 23,3 ± 1,2        |
| Águas da Prata     | 15         | Diabásio, Fonólito e Aluvião         | Vitória               | 0,06 ± 0,08                      | 53,1 ± 2,0        |
| Águas da Prata     | 16         | Arenito                              | Villela               | 0,23 ± 0,20                      | 104,0 ± 3,0       |
| Águas de Lindóia   | 17         | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | São Roque             | < LD*                            | 4,97 ± 0,5        |
| Águas de Lindóia   | 18         | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | Comexin               | 0,01 ± 0,021                     | 5,95 ± 0,5        |
| Águas de Lindóia   | 19         | Micas-xistos - Quartzitos            | Santa Isabel          | 0,01 ± 0,022                     | 22,1 ± 1,1        |
| Águas de Lindóia   | 20         | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | Curie                 | 0,09 ± 0,08                      | 9,22 ± 0,7        |
| Águas de Lindóia   | 21         | Gnaisses                             | Lindália              | 0,23 ± 0,15                      | 7,37 ± 0,6        |
| Águas de Lindóia   | 22         | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | Beleza                | 0,07 ± 0,07                      | 8,30 ± 0,7        |
| Águas de Lindóia   | 23         | Gnaisses - Micas-xistos - Quartzitos | Filomena              | 0,20 ± 0,14                      | 7,80 ± 0,6        |

\*LD (Limite de detecção): 0,004 Bq/L.

A atividade de  $^{220}\text{Rn}$  variou de 0.01 a 0.93 Bq/L. Os maiores valores foram obtidos nas fontes Frayha e Sinhazinha da cidade de Poços de Caldas e os menores obtidos nas fontes Comexin e Santa Isabel em Águas de Lindóia; para quatro fontes (amostras 2, 3, 4 e 17) o resultado da análise foi inferior ao limite de detecção do equipamento de 0,004 Bq/L. Para  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido, obteve-se uma variação de 0.06 a 104 Bq/L. Os maiores teores foram obtidos nas fontes Villela e Boi localizadas em Águas da Prata e os menores foram obtidos nas fontes Juventude e Almeida Salles em Águas de São Pedro. Observa-se que em nenhuma fonte o teor de  $^{220}\text{Rn}$  foi superior ao teor de  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido.

O teor de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  dissolvidos na água estão diretamente ligados ao tipo de formação geológica da região, visto que as rochas podem apresentar, em maior ou menor quantidade, minerais de urânio e tório. Observa-se que os maiores valores foram encontrados em fontes situadas nas cidades de Poços de Caldas e Águas da Prata, inseridas no maciço Alcalino de Poços de Caldas. O maciço alcalino de Poços de Caldas é considerado uma região de alta radioatividade natural (BONOTTO, 2010), devido ao seu conjunto de rochas alcalinas vulcânicas, subvulcânicas e plutônicas (principalmente fonólitos, tinguaitos e nefelina sienitos) que acumulam os radioelementos naturais urânio, tório e elementos terras raras (REEs) (SCHORSCHER ; SHEA ,1991). Segundo Fujimori (1974) a radioatividade nas fontes inscritas no planalto de Poços de Caldas está correlacionada com os minerais radioativos encontrado na região, como: zircão, badelleyta e minérios de tório não identificados, monazita, apatita, eudialita, etc. em que os elementos radioativos ocorrem como traços.

Outros autores, utilizando metodologias diferentes, já realizaram a análise do teor  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido em algumas das estância estudadas neste trabalho; seus resultados estão apresentados na Tabela 10. Szikszay (1981) determinou a concentração de radônio utilizando espectrometria de cintilação em líquidos (LSC), para algumas fontes da cidade de Águas da Prata, na qual se observam valores superiores aos determinados neste estudo, da mesma forma que os resultados de Bonotto (2004), que empregou o método da Câmara de Cintilação (CC), em algumas estâncias da cidade de Águas de São Pedro. Registra-se, porém, tal comparação realizada é difícil por se tratarem de determinações efetuadas por diferentes

métodos e épocas, sendo alguns dados muito antigos; mas conforme esperado, apesar das técnicas serem diferentes verificou-se uma correlação significativa ( $r = 0,91$ ) com os resultados de  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido obtidos neste estudo (Figura 24). Podendo considerar que a metodologia empregada no estudo apresentou-se eficaz na determinação da concentração de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$ .

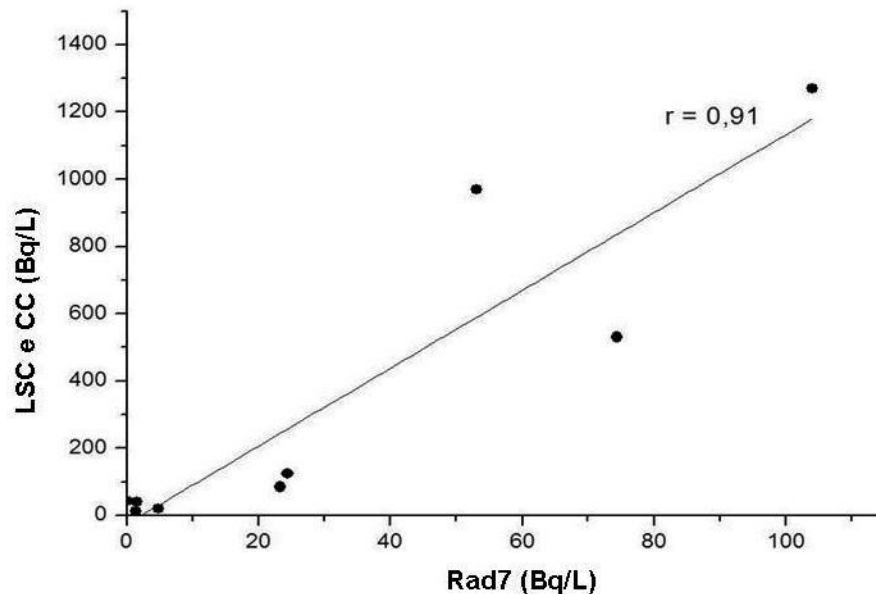
**Tabela 10-** Teores de  $^{222}\text{Rn}$  obtidos neste estudo utilizando o Rad7 e os teores obtidos por Szikszay (1981) e Bonotto (2004) que utilizaram os métodos LSC e CC respectivamente.

| Cidade             | Amostra N° | Fonte          | $^{222}\text{Rn}$ (Bq/L) |              |
|--------------------|------------|----------------|--------------------------|--------------|
|                    |            |                | Rad7                     | (CC) e (LSC) |
| Aguas de São Pedro | 1          | Almeida Salles | 1,35                     | 13,32 *      |
| Aguas de São Pedro | 2          | Juventude      | 0,064                    | 43,18 *      |
| Aguas de São Pedro | 3          | Gioconda       | 1,54                     | 41,11 *      |
| Aguas da Prata     | 10         | Boi            | 74,4                     | 530,65 **    |
| Aguas da Prata     | 11         | Platina        | 24,4                     | 125,00 **    |
| Aguas da Prata     | 12         | Paiol          | 4,81                     | 19,61 **     |
| Aguas da Prata     | 14         | Prata Nova     | 23,3                     | 85,25 **     |
| Aguas da Prata     | 15         | Vitória        | 53,1                     | 969,29 **    |
| Aguas da Prata     | 16         | Villela        | 104                      | 1270,47 **   |

\* Valor obtido por Bonotto (2004) (CC)

\*\* Valor obtido Szikszay (1981) (LSC)

**Figura 24-** Relação entre os teores de  $^{222}\text{Rn}$  obtidos neste estudo utilizando o Rad7 e os obtidos por Szikszay (1981) e Bonotto (2004) utilizando os métodos LSC e CC respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

Quanto à radioatividade, as fontes de água mineral estudadas podem ser classificadas de acordo com o Código Brasileiro de Águas Minerais (Decreto-Lei nº 7.841 de 8 de agosto de 1945, Capítulo VIII, art. 36, parágrafo 1º, incisos I e II), como: toriativas se a concentração de gás torônio dissolvido na água excede a 2 unidades Mache (26,9 Bq/L); fracamente radiativas se a concentração de gás radônio dissolvido variar de 5 a 10 unidades Mache (67,25 a 134,5 Bq/L), radioativas caso este gás varie 10 a 50 unidade Mache (134,5 Bq/L e 672,5 Bq/L) e fortemente radioativas quando o valor excede 50 unidades Mache (672,5 Bq/L) (Brasil, 1945). De acordo com a Tabela 9 é possível observar que a concentração de torônio é muito inferior ao estabelecido para classificar uma fonte como toriativa. Para radônio a maioria das amostras obteve concentrações abaixo do valor determinado. As fontes Vilela e Boi, localizadas na cidade de Águas da Prata, que obtiveram concentrações de 104,0 Bq/L e 74,4 Bq/L respectivamente, são consideradas fontes fracamente radioativas.

A importância assumida pelo radônio como causador de câncer pulmonar ou de câncer no estômago e intestinos levou vários órgãos internacionais a estabelecerem limites para a sua ingestão em água potável. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) propôs o nível de concentração máximo

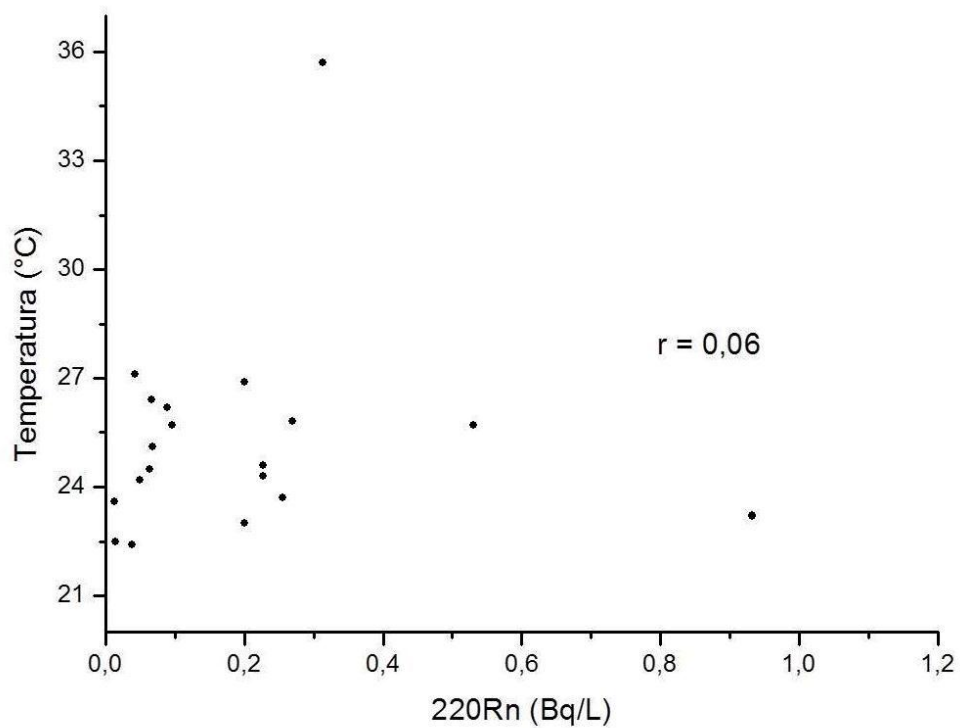
permitido (MCL) para a ingestão de radônio na água de 11 Bq/L (USEPA,1999b). De acordo com os dados obtidos, observa-se que este limite é ultrapassado por 10 fontes ( amostras 6; 7; 8; 9; 10; 11; 14; 15; 16; 19) analisadas. Entretanto, deve-se esclarecer que o nível de radônio encontrado para cada água corresponde ao valor obtido na respectiva fonte e certamente não deve ser a concentração final deste gás no momento do consumo pela população, em virtude das perdas durante o engarrafamento, transporte e manuseio.

### **6.3 Caracterização do gás torônio nas amostras de águas subterrâneas**

Pelos dos dados obtidos neste estudo pode-se afirmar que o teor de  $^{220}\text{Rn}$  dissolvido está diretamente ligado a com litologia do aquífero. As regiões que apresentaram maior concentração, Águas da Prata e Poços de Caldas, são caracterizadas por um acúmulo de minerais ricos em tório. Outros fatores representativos no nível de  $^{220}\text{Rn}$  dissolvido são a superfície de contato entre as rochas e as águas e o tempo de trânsito das águas até sua surgência; este último está diretamente ligado a sua meia vida curta.

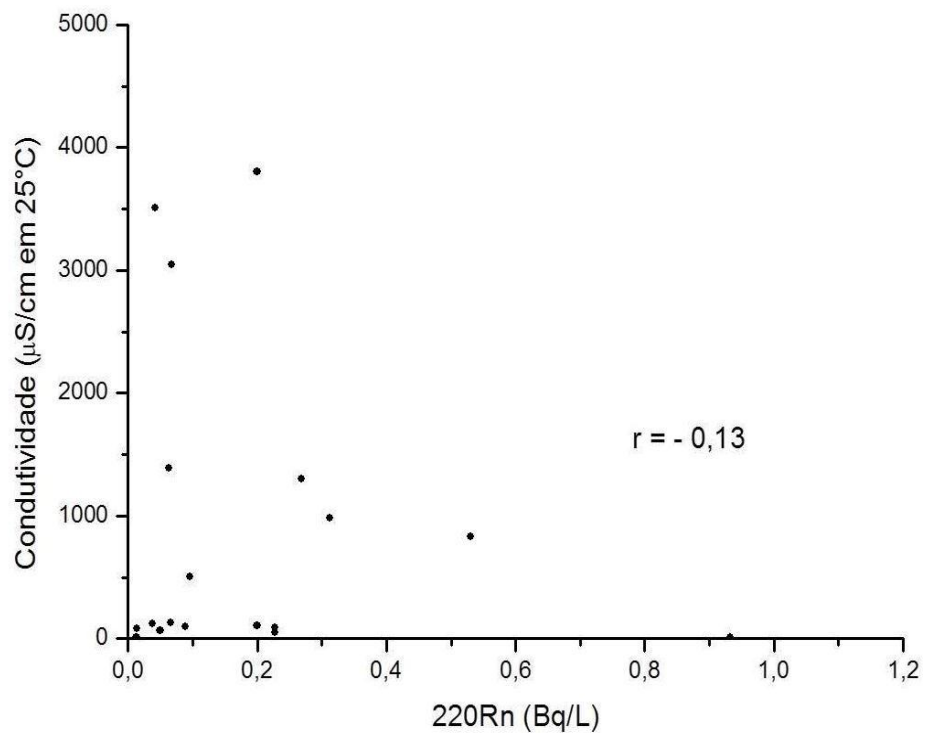
Para poder caracterizar o comportamento do gás torônio no aquífero, a partir do momento em que escapa da rocha sendo inteceptada pela fase fluida circundante (águas subterrâneas) até sua surgência, os valores obtidos do teor de  $^{220}\text{Rn}$  dissolvido foram correlacionados com os parâmetros físicos , físico-químicos e químicos do ambiente onde foram coletadas as amostras. Conforme observa-se nas Figuras 25 a 31 , não há correlação significativa entre o teor de  $^{220}\text{Rn}$  e estes parâmetros. Por ser um gás era esperado que tivesse o mesmo comportamento do gás carbônico e oxigênio em relação à temperatura e o pH, onde se observou uma correlação inversa significativa (Figura, 23), valor este não observado para o  $^{220}\text{Rn}$ .

**Figura 25-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus a temperatura das amostras.



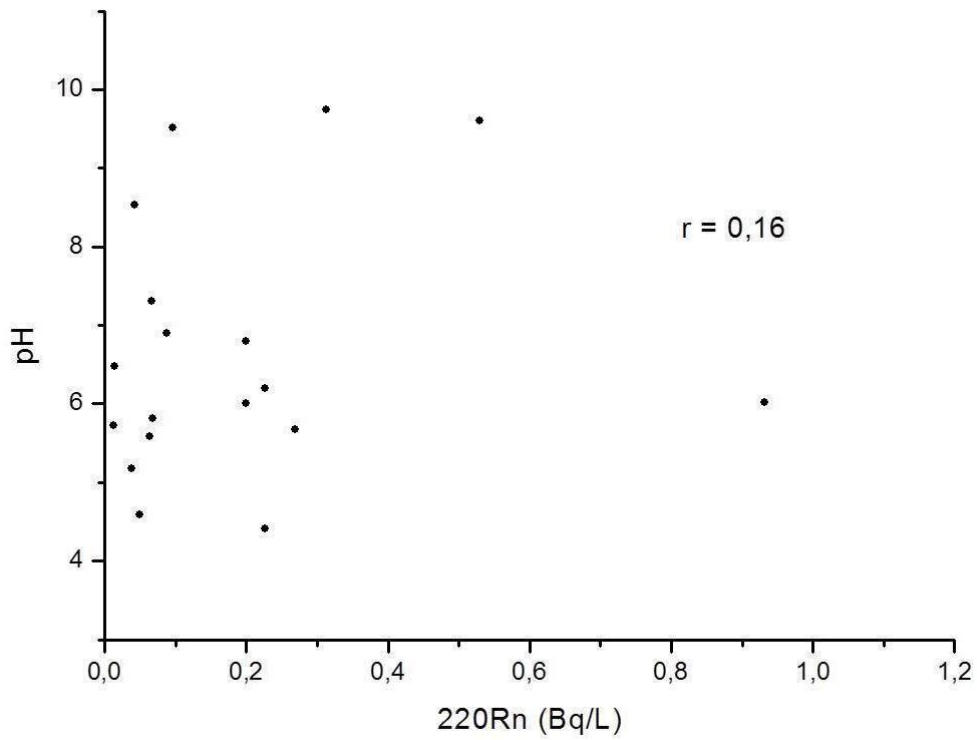
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 26-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus a condutividade quantificado em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  nas amostras.



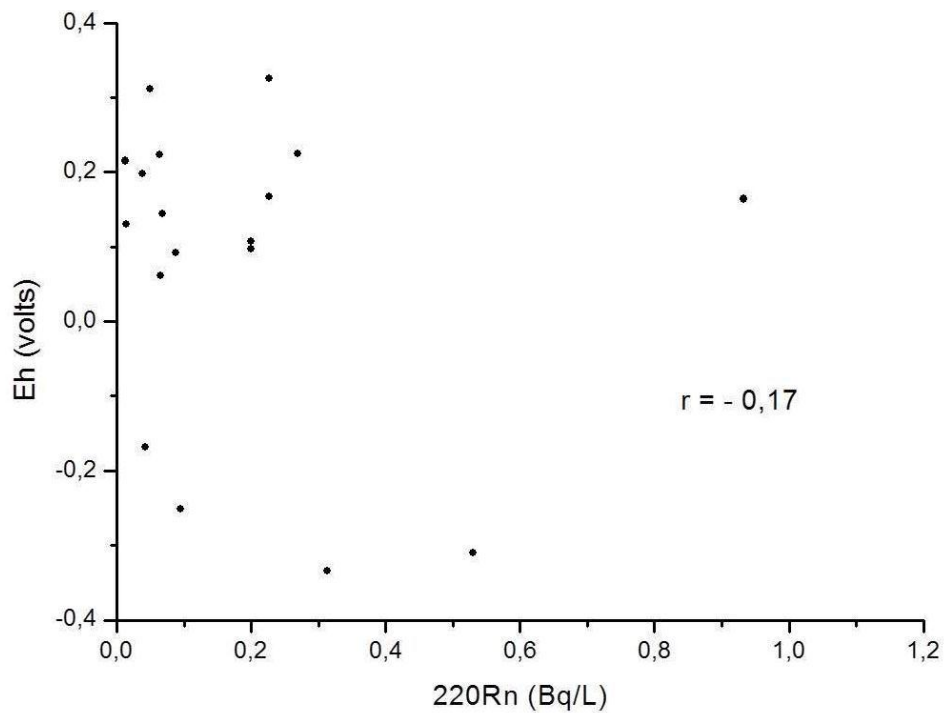
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 27-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus o potencial hidrogeniônico (pH) das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

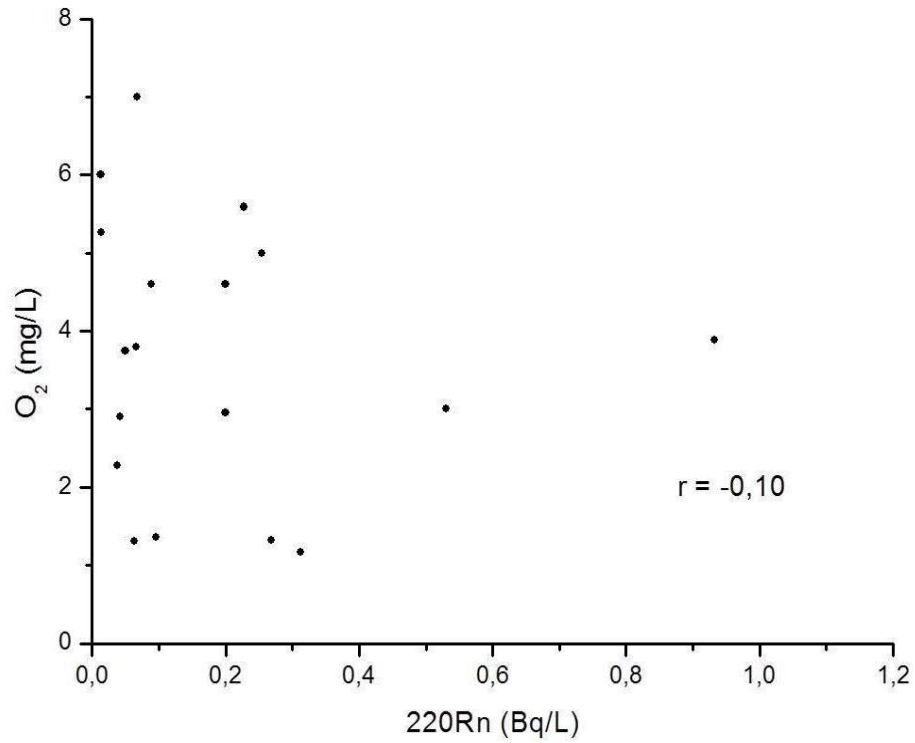
**Figura 28-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus o potencial de oxirredução (Eh) das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

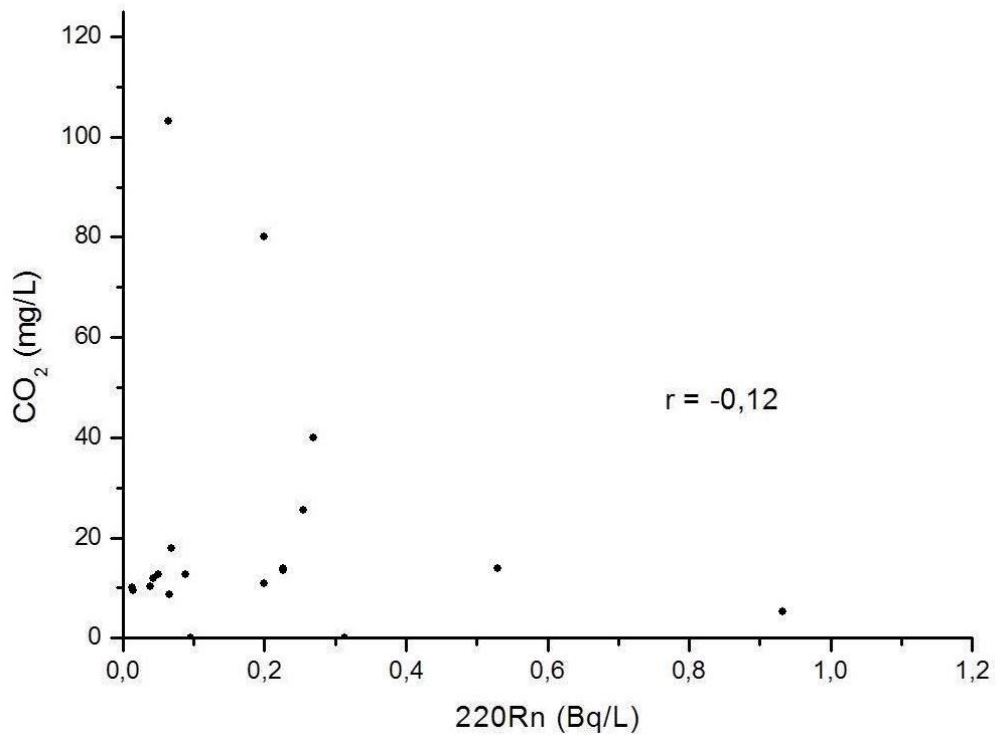


**Figura 29-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus teor de oxigênio ( $\text{O}_2$  mg/L) dissolvido nas amostras.



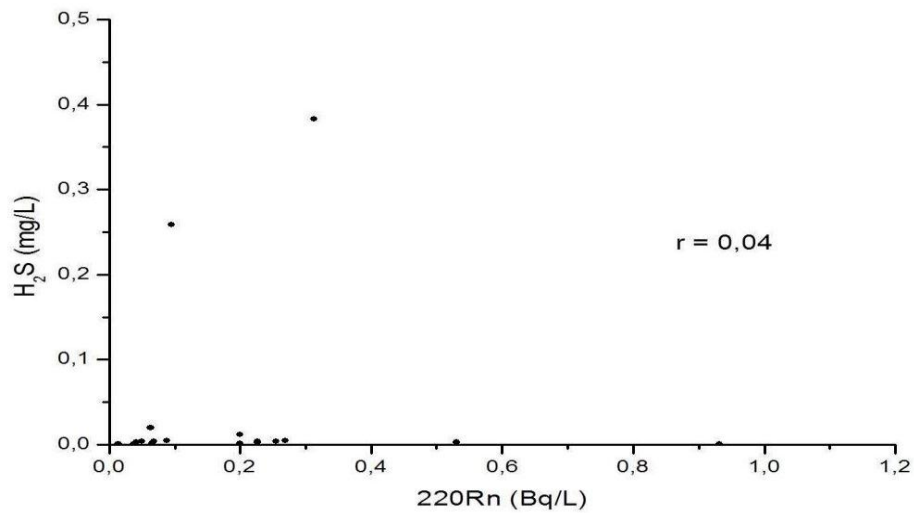
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 30-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus teor de gás carbônico ( $\text{CO}_2$  mg/L) dissolvido nas amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

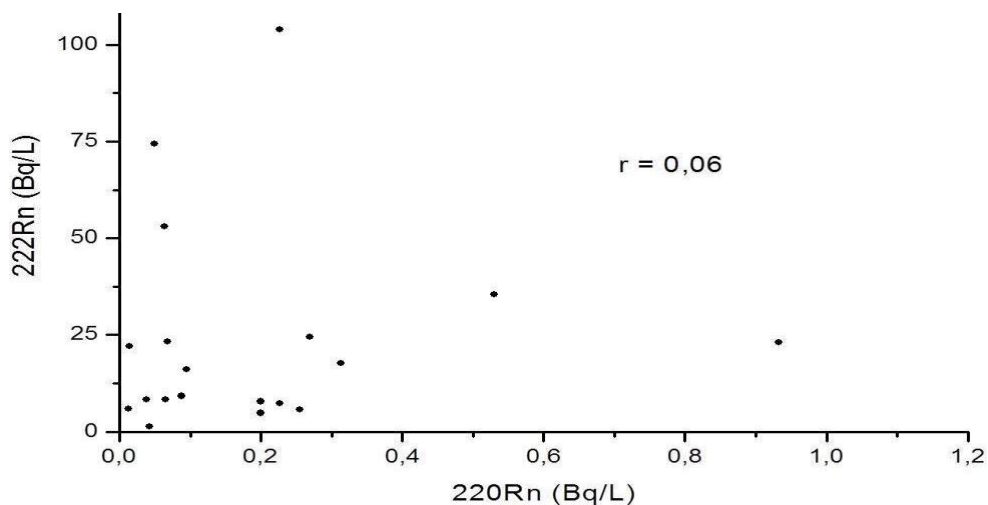
**Figura 31-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus teor de gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$  mg/L) dissolvido nas amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 32 representa o teor de  $^{220}\text{Rn}$  em função do teor de  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido na água, no qual não se observa correlação significativa. Apesar de serem, geralmente, encontrados no meio ambiente em conjunto,  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  são gerados através de elementos “pais” diferentes ( $^{224}\text{Ra}$  e  $^{226}\text{Ra}$ , respectivamente), deste modo, regiões que tiverem maior concentração de  $^{224}\text{Ra}$  terão maior teor de  $^{220}\text{Rn}$  e regiões que tiverem maior concentração de  $^{226}\text{Ra}$  maior será o teor de  $^{222}\text{Rn}$ ; mostrando-se assim coerente o resultado obtido.

**Figura 32-** Atividade de  $^{220}\text{Rn}$  versus a atividade de  $^{222}\text{Rn}$  dissolvido nas amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

É importante ressaltar que o caráter dos experimentos realizados prestaram, sobretudo, para demonstrar a aplicabilidade da metodologia para a determinação do teor de  $^{220}\text{Rn}$ , dissolvido nas águas subterrâneas, no qual pôde-se verificar sua eficácia mediante aos dados obtidos para  $^{222}\text{Rn}$ , que comparados com resultados registrados por outras metodologias observou-se uma ótima correlação (Figura 24). Desta forma, investigações mais sistemáticas devem ser realizadas, utilizando esta mesma metodologia e envolvendo os mesmos parâmetros e outros não considerados, para assim poder caracterizar o gás torônio de acordo com seu ambiente de surgência.

Ressalta-se novamente a dificuldade de mensuração do gás torônio devido sua meia-vida muito curta, o que faz com que o tempo de coleta e análise seja considerado fator crucial nos resultados obtidos. Outro fator importante a ser considerado é possíveis perdas do gás para o ambiente no momento de coleta e análise. Uma solução para este problema é a análise com um fluxo contínuo de água, no qual um acessório do RAD7 liga-o diretamente a saída de água da fonte, impossibilitando a perda de  $^{220}\text{Rn}$  para o ambiente.

## 7 CONCLUSÃO

Este estudo permitiu realizar análise das águas de algumas estâncias hidrominerais tradicionais, situadas nos municípios de Poços de Caldas, Águas da Prata, Águas de Lindóia e Águas de São Pedro, no sudeste do Brasil, visando desenvolver protocolos analíticos para a caracterização do  $^{220}\text{Rn}$  em águas subterrâneas.

Para compreender o ambiente de circulação das águas subterrâneas, foram determinados alguns parâmetros físicos, físico-químicos e químicos, pelos quais observou-se que a profundidade e a litologia do aquífero são fatores de grande importância para interpretação dos dados obtidos. O resultado de Eh-pH possibilitou averiguar que o ambiente de circulação das águas estudadas apresenta características predominantemente redutoras.

A metodologia utilizada permitiu a determinação das concentrações de atividade de  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{222}\text{Rn}$  dissolvidos nas vinte e três amostras de águas minerais. Os resultados obtidos quanto à radioatividade mostram que maiores valores foram obtidos nas cidades de Poços de Caldas e Águas da Prata, situadas no planalto de Poços de Caldas, que é uma região caracterizada por alta radioatividade natural devido ao seu conjunto de rochas alcalinas vulcânicas e plutônicas que acumulam os radioelementos naturais urânio, tório e elementos terras raras (REEs).

As concentrações de  $^{220}\text{Rn}$  foram inferiores às de radônio em todas as fontes analisadas. A concentração de torônio variou de 0,01 a 0,93 Bq/L, inferiores ao valor de 26,9 Bq/L estabelecido pelo Código Brasileiro de Águas Minerais para águas toriativas. Para o radônio, houve uma variação de 0,06 a 104,0 Bq/L, onde somente duas fontes excederam o valor de 67,25 Bq/L, sendo segundo o Código Brasileiro de Águas Minerais fracamente radioativas para águas. Algumas amostras excederam o valor estipulado por USEPA para ingestão de radônio dissolvido em água. Mesmo considerando que as análises foram realizadas *in situ* e que a concentração de radônio ingerida pela população seja inferior ao mensurado, é importante realizar avaliações periódicas destas fontes.

As correlações efetuadas entre o teor de  $^{220}\text{Rn}$  e outros parâmetros obtidos, não obtiveram resultados significativos, sugerindo que investigações mais sistemáticas devem ser realizadas; utilizando esta mesma metodologia no modo de fluxo contínuo de água, impossibilitando a perda de  $^{220}\text{Rn}$  para o ambiente no

momento da coleta; e, envolvendo os mesmos parâmetros e outros não considerados nos experimentos realizados.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F.F.M.; MELO, M.S. A bacia do Paraná e o vulcanismo Mesozóico. In: PROMOCET. *Mapa geológico do Estado de São Paulo*. v.1. São Paulo, Programa de Desenvolvimento de Recursos Minerais - Pró Minério, p. 46-81, 1981.
- AMARAL, E.C.S.; AZEVEDO, H. L. P.; MENDONÇA, A. H. Pre-operational environmental survey at the uranium mine and mill site, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.*, v.42, p.257-66, 1985
- ARAÚJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrogeology Journal*. v.7,p. 317-336,1999.
- ARTUR, A. C.; WERNICK, E; KAWASHITA, K. Dobramentos superpostos na região de Itapira (SP): Caracterização e Cronologia. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 2, 1979, São Paulo. *Atas...* São Paulo: SBG-Núcleo de São Paulo, p.58-70, 1979.
- ARTUR, A. C. *Rochas metamórficas dos arredores de Itapira, SP*. 1980. 133f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1980.
- BARBOSA, R. A. Síntese petrográfica do Planalto Poços de Caldas. *Min. Met*, v.42 (408), p.38-41, 1979.
- BETEJTIN, A. *Curso de Mineralogia*. Moscou: Editorial Mir, 1970.720p.
- BITTENCOURT, I.; TALTASSE, P. Mapa geológico de Águas da Prata (SP). São Paulo-IG/USP,1972.
- BJÖRNBERG, A. J. S. Rochas clásticas do planalto de Poços de Caldas. *Boletim da FFCL – USP*, São Paulo, n.237, Geologia n.18 , p.64.122, 1959.
- BONOTTO, D. M. Aplicações hidrogeoquímicas dos isótopos naturais das séries do U ( $4n+2$ ) e Th ( $4n$ ) no Morro de Ferro, Poços de Caldas (MG). 1986. 377f. Tese

(Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

BONOTTO, D. M. The Behavior Of Dissolved Uranium In Groundwaters Of The Morro do Ferro Thorium Deposit, Brazil. *J. of Hydrol*, Amsterdam, v. 2, n.107, p. 155-168, 1989.

BONOTTO, D. M. Enhancement Of U-234 In Spring Waters Of Aguas da Prata (Sp), Brazil. *Water Resources Research*, Washington, v. 29, n.7, p. 2041-2048, 1993.

BONOTTO, D. M. . Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani. 1. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2004. v. 1. 251p .

BONOTTO, D. M. ; SILVEIRA, Ene Gloria da . Geoquímica do urânio aplicada a águas minerais. 1. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2006. v. 1. 160p .

BONOTTO, D. M. Groundwater toxicity due to natural dissolved radionuclides belonging to the U and Th decay series. In: Mathis H. Lefebvre; Matheo M. Roux. (Org.). *Progress on drinking water research*. 1 ed. New York: Nova Science Publishers, 2008. v.1, p.199-240.

BONOTTO, D.M. The Poços de Caldas Hot Spot: A Big Blast for Nuclear Energy in Brazil. 1. ed. New York: Nova Science Publishers, 2010. v. 1. 228p

BRASIL Decreto-lei nº7.841 de 8 de agosto de 1945, Código de Águas Minerais. Diário Oficial da União, Rio de Janeiro, 1945.

BUSHEE, J. A geochronological study of the alkaline massif of Poços de Caldas, Brazil. 1971. 145 f. Tese (Ph.D). University of California, Berkeley, 1971.

CAMPANHA, G. A. C.; FERNANDES, L. A.; GIMENEZ FILHO, A. Mapeamento geológico na escala 1: 50000 das Folhas Mogi-Guaçu (parte correspondente ao embasamento cristalino) e Águas de Lindóia ( parte correspondente ao estado de São Paulo). São Paulo Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo, Relatório Final. M.17446, 94p, 1982.

CHEN, J.; et al. Preliminary Results of simultaneous radon and thoron tests in Ottawa. *Radiat. Prot. Dosim.* vol. 130, n.2, p. 253-256, 2008.

CHRISTOFOLETTI, A. *Análise morfométrica das bacias hidrográficas do Planalto de Poços de Caldas (MG)*. 1970. 215f. Tese (livre-Docência) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1970.

CPRM. Integração geológica da folha Campinas SF.23-Y-A. Escala 1:250.000, São Paulo, 1999.

CRUZ, W.B.; PEIXOTO, C. A.M. As águas termais de Poços de Caldas, MG – estudo experimental das interações água-rocha. *Ver. Bras. Geoc.* ,V.19, p.76-86, 1989.

CRUZ, W. B. *Avaliação hidrogeológica e hidroquímica dos arredores de Poços de Caldas*. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1987. 152p. (Relatório)

DEL REY, A. C. *Estudo hidrogeotérmico da região de Águas de Lindóia, Amparo e Socorro – nordeste do Estado de São Paulo*. 1989. 124f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Astronômicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica) Estudo de águas subterrâneas: Região Administrativa 5 – Campinas. São Paulo – Secretaria de Obras de Meio Ambiente, 1981. 639p.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), 1945. Código de Águas Minerais.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), Boletim nº28. Perfil analítico do tório e terras raras. Rio de Janeiro, 1973, 72p.

DURRIDGE COMPANY Inc. RAD7 Radon Detector. In: User Manual, Bedford, MA, United States, 2011.



DURRIDGE COMPANY Inc.. RAD AQUA Radon in Water Accessory. In: User Manual, Bedford, MA, United States , 2012.

EISENBUD, M.; COWAN, G.A; DUGUID, J.O.; KRAUSKOPF, K. Findings and recommendations concerning the thorium deposit of the Morro do Ferro. New York, New York University Medical Center, 1979, 21p.

ELLERT, R. Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas. *Boletim Geol FFCL USP*. v. 237, p.5-64, 1959.

EBERT, H. Sedimentos metamórficos de origem clástica e sua significação para o esclarecimento da estrutura geológica do Escudo Cristalino Brasileiro. *Eng. Min. Met*, V.22 (7), p.39-40, 1955.

EBERT, H. Relatório de atividades durante o ano de ano 1955. DNPM, *Rel. Na. Dir. Div. Geol. Mineral*, p.62-81, 1956.

EBERT, H. A tectônica do sul do Estado de Minas Gerais. DNPM, *Rel. Na. Dir. Div. Geol. Mineral*, p.343-359, 1957.

EBERT, H. The manganese-bearing Lafaiete Formation as a guide Horizon in the Pre-Cambrian of Minas Gerais. *An. Acad. Brasil. Ciênc*, p.343-359, 1963.

EBERT, H. D. Ocorrência da fácies granulítica do sul de Minas Gerais e em áreas adjacentes, em dependência da estrutura orogênica: hipótese sobre sua origem. *An. Acad. Brasil. Ciênc*, v.40,p.215-229, 1968.

EBERT, H. D. Os paraíbides entre São João Del Rei, Minas Gerais e Itapira (SP), e a bifurcação entre paraibedes araxaídes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25, São Paulo, 1971. *Anais...São Paulo: SBG*, v.1, p.177-178, 1971.

ETCHEBEHERE, M. L. C. *Modelo de exploração mineral aplicado à pesquisa de fontes termais no planalto de Poços de Caldas, MG-SP*. 1990. 158f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1990.

FACINCANI, E.M. *Influência da Estrutura e Tectônica no desenvolvimento das boçorocas da região de São Pedro-SP: Proposta de reabilitação e aspectos jurídico-institucionais correlatos*. 1995. 124f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1995.

FELICÍSSIMO-JR, J. Notas sobre a “Fonte Paiol” Águas da Prata, SP. *Engenharia, Mineração e Metalurgia*, v.41, p. 221-224, 1965.

FREEBORN, P. Examination of thin sections from Morro do Ferro, Brazil. Pennsylvania State University, 1980.

FRONDEL, C. Mineralogy of thorium. *U.S. Geol. Surv. Profess. Papers*, p.300-567, 1956.

FUJIMORI, K. *Minerais Radioativos do Campo Agostinho, Poços de Caldas (MG)*. 1974. 160f. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1974.

FUJIMORI, K. Silicato de terras raras e cheralita, minerais responsáveis pela anomalia no Morro do Ferro, Poços de Caldas – MG. In: Congresso Brasileiro de Geologia. *Anais*. Salvador, SBG, v.2 , p.669-671, 1982.

FUJIMORI, K. Migração de tório e outros elementos do Morro do Ferro. CNEN. Relatório de Pesquisa, 1983.

GASCOYONE, M. *Uranium-series disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. Oxford: Claredon Press, cap.2, p.34-62, 1992.

GOLDSCHMIDT, V. M. *Geochemistry*. Oxford: Claredon Press, 1954,730p.

GROSSI SAD, J. H; BARBOSA, A. L. M. Síntese geológica da Folha Socorro, São Paulo. In: “A jornada sobre a carta geológica do estado de São Paulo em 1: 50000”. São Paulo, Prominério, p.109-135, 1983.

KOVACS, T. Thoron measurements in hungary. *Radiat. Prot. Dosim.* v. 141, n.4, p. 328-334, 2010.

KRAUSKOPF, K. B. Introdução à geoquímica. Tradução de Michael Lando e Paulo S. São Paulo: EDUSP: Polígono, 1972. 647p.

LANGMUIR, D.; HERMAN, J. S. The mobility of thorium in natural waters at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta, Great Britain*, v.44, p.1753-1766, 1980.

LEE, J. M.; KIM, G. A simple and rapid method for analyzing radon in coastal and ground waters using a radon-in-air monitor. *J. Environ. Radioactivity*, v.89 p.219-228, 2006.

LEI, W. Thorium mobilization in a terrestrial environment. 1984. 414f. Tese (Ph.D). New York University Medical Center, New York, 1984.

LIESAR, K. H.; HILL, R. Hydrolysis and colloid formation of thorium in water and consequences for its migration behavior – comparison with uranium. *Radiochimica Acta*, Munique, v.56, p. 37-45, 1992.

LIMA, J. L. N. *Implementação de metodologia para a mensuração de <sup>222</sup>Rn e sua aplicação no estudo da radioatividade das águas de Águas da Prata (SP)*. 1993. 155p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1993.

MIGLIORINI, D.; RUIZ, C.R; SCALOGNOLATTO, E .D.; PEREIRA, E. *Projeto Boa Vista*. Relatório Final. Turma VII. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 97p, 1983.

MILANI, E. J. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. 1997. 255 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MOREIRA-NORDEMANN, L. M. *Etude de la vitesse d' alteration des roches au moyen de l uranium utilise comme traceus naturel. Application a deux bassins du Bresil* . 1977. 162f. Tese (Doutorado), Université Pirre et Marie Curie, Paris, 1977.

OLIVEIRA, A. G. Mineralização de urânio e molibdênio no Planalto de Poços de Caldas – MG. In: Congresso Brasileiro de Geologia. *Anais*: Porto Alegre, SBG, v.1, p.207-221, 1974.

PERTLIK, F.; ROGER, J. J. N.; ADAMS, J. A.S. Uranium. In: Handbook of Geochemistry WEDWPOHL, K. H (ed.), Berlin: Springer Verlag, 1974. p. 92.0192.08

PICCIOTTO, E. F. Distribution de la radioactivité dans les roches éruptives. *Soc. Belge Géol. Bull.*, v.59, p.170-178. 1950.

REDDY, M. S.; et al. Thoron levels in the dwellings of Hyderabad city, Andhra Pradesh, India. *J. Environ. Radioact.* v.73, p.21-28, 2004.

ROGERS, J.J.W.; ADAMS, J.A.S. Thorium. In: WEDEPOHL, K.H. (Ed.) Handbook of Geochemistry. New York: Springer-Verlag, 1969a. v.4, cap. 90.

ROGERS, J.J.W.; ADAMS, J.A.S. Uranium. In: WEDEPOHL, K.H. (Ed.) – Handbook of Geochemistry. New York: Springer-Verlag, 1969b. v.4, cap. 92.

SCHORSCHER, H.D.; SHEA, M.E. *The regional geology, mineralogy, and geochemistry of the Poços de Caldas alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil*. NAGRA NTB 90-19, SKB 90-10, UKDOE WR 90-041. 1991, 36p. (Poços de Caldas Project, Rep.n.1).

SHANG, B., et al. Thoron levels in traditional Chinese residential dwellings. *Radiat. Environ. Biophys.* v.44, p.193-199, 2005.

SILVEIRA, E. G. *Hidrogeoquímica do urânio em Águas de Lúndia (SP)*. 1992. 119f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1992.

SILVEIRA, E. G.; BONOTTO, D. M. . Comportamento Hidrogeoquímico dos Isótopos de Urânio Em Águas de Lúndia (Sp), Brasil. *Ver. Bras. Geoc.* v. 25, n.3, p. 165-172, 1995.

SOARES, P. C. Divisão estratigráfica do mesozoico no estado de São Paulo. *Rev. Bras.Geoc.*,v.5,p.229-51, 1975.

STEINHÄUSLER, F. Environmental  $^{220}\text{Rn}$ : A Review. *Eviron. Int.* 22(1), 1111-1123, 1996.

SZIKSZAY, M. *Hidrogeoquímica das fontes de Águas da Prata, estado de São Paulo*. 1981. 193f. Tese (Livre-Docência) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1981.

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE, J. M. Fontes da estância de Águas da Prata, estado de São Paulo. *Bol. Inst. Geoc. USP*, v.8, p.83-96, 1977.

SZIKSZAY, M.; TEISSEDRE, J. M. Águas Minerais no estado de São Paulo: Características físico-químicas e classificação. *Bol. Inst. Geoc. USP*, v.12, p.11-22, 1981.

SZIKSZAY, M.; SAMPA, M. H. O. Variação da radioatividade nas águas de fontes da estância de Águas da Prata. . *Bol. Inst. Geoc. USP*, v.13, p.25-42, 1982.

TEISSEDRE, J. M.; BARNER, U. Comportamento geotérmico e geoquímico das águas do aquífero Botucatu na bacia do Paraná. *Revista Águas Subterrâneas*, v.4, p. 85-95, 1981.

TOKONAMI, S. Why is  $^{220}\text{Rn}$  (thoron) measurement important? *Radiat. Prot. Dosim.*v.141, p. 335-339, 2010.

TONETTO, E.M. *O tório em águas subterrâneas de Águas da Prata (SP)*. 1996. 81p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1996.

ULBRICH, M.N.C. *Aspectos mineralógicos e petrológicos de nefelina sienitos do Maciço Alcalino de Poços de Caldas, MG-SP*. 1983. 369f. Tese (Doutorado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1983.

ULBRICH, H.H. *A petrografia, a estrutura e o quimismo de nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas, MG-SP*. 1984. 480p. . Tese (Doutorado) – IG, Universidade de São Paulo, 1984.

ULBRICH, H.H.; ULBRICH, M.N.C. *O Maciço Alcalino de Poços de Caldas, MG-SP: características petrográficas e estruturais*. São Paulo, In: Roteiro das excursões do 37º Congresso Brasileiro de Geologia, 1992.

USEPA. National Primary Drinking Water Regulations: Radon-222. Fed. Reg. 64 (211), 59245-59294, 1999.

VAUPOTIČ, J; NÁVÁSI, N. Preliminary study of thoron and radon levels in various indoor environments in Slovenia. *Radiat. Prot. Dosim.*v.141, p.383-385, 2010.

WHITE, I. D. *Relatório final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra Brasil*. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1908.

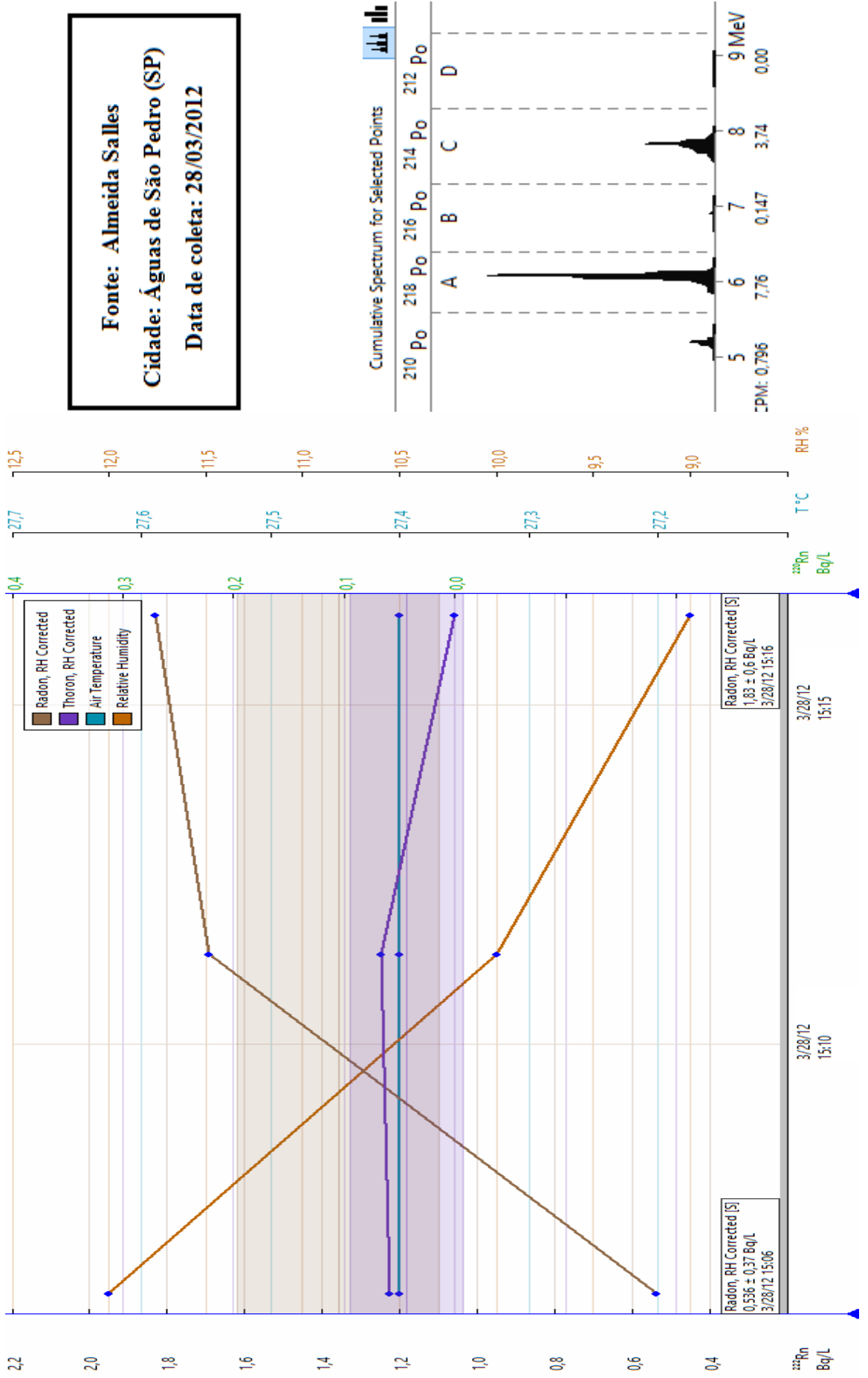
WHO (World Health Organization) Handbook on Indoor Radon. A public health perspective. Geneva, 2009.

YAMADA, Y., et al. Radon-thoron discriminative measurements in Gansu Province, China, and their implication for dose estimates. *J. Toxicol. Environ. Health A.* v.69, p.123-734, 2006.

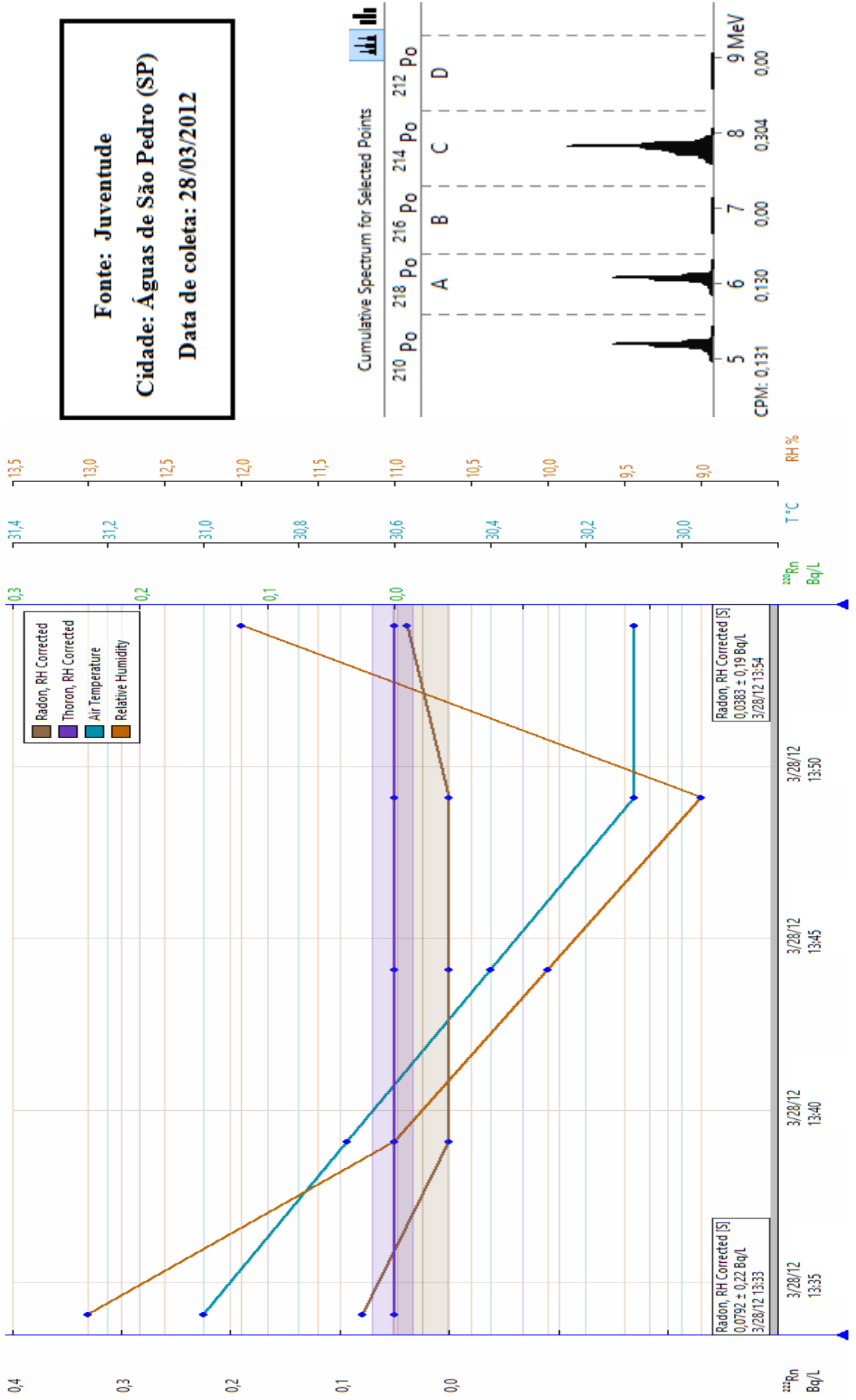
YOSHINAGA, S. *Estudo hidrogeológicos, hidroquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia, SP*. 1990.120f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

ZANARDO, A. *Análise petrográfica e microestrutural das rochas da Folha de águas de Lindóia*. 1987.270p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

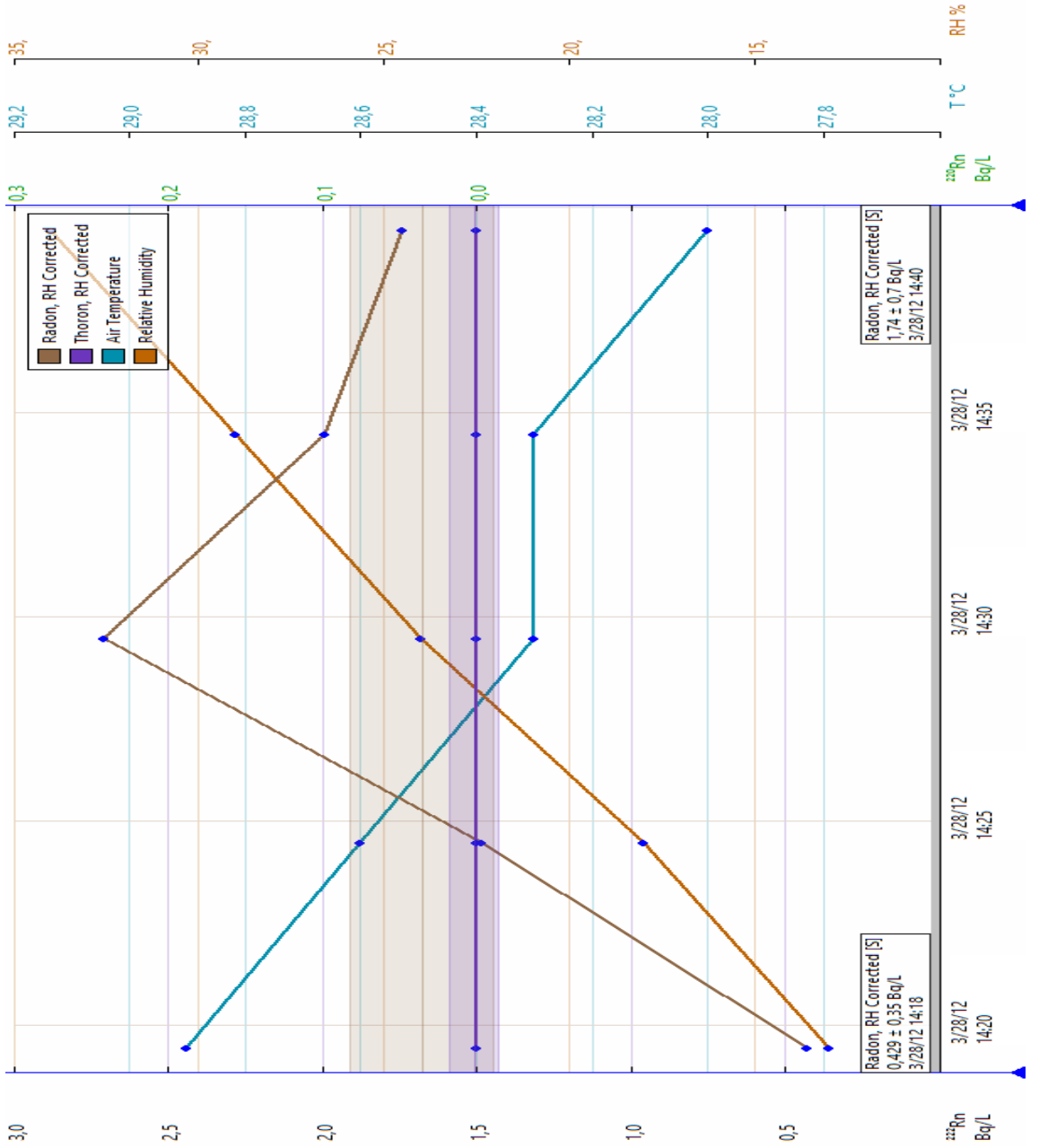
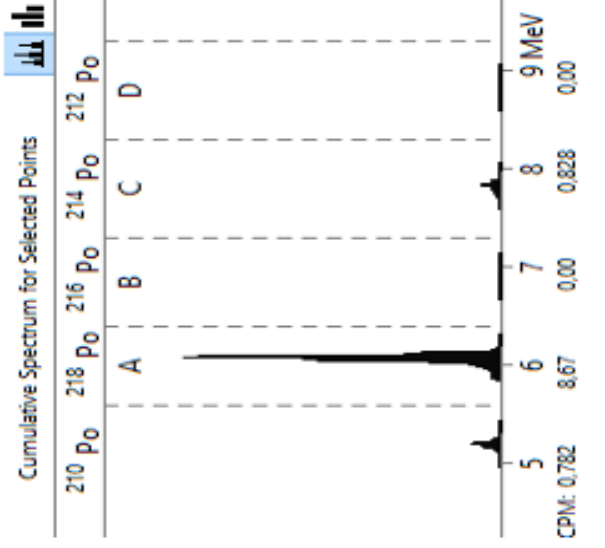
**APÊNDICE A – ESPECTRO DE CONTAGENS E ANÁLISE GRÁFICA DA  
CONCENTRAÇÃO DE  $^{220}\text{Rn}$  E  $^{222}\text{Rn}$**



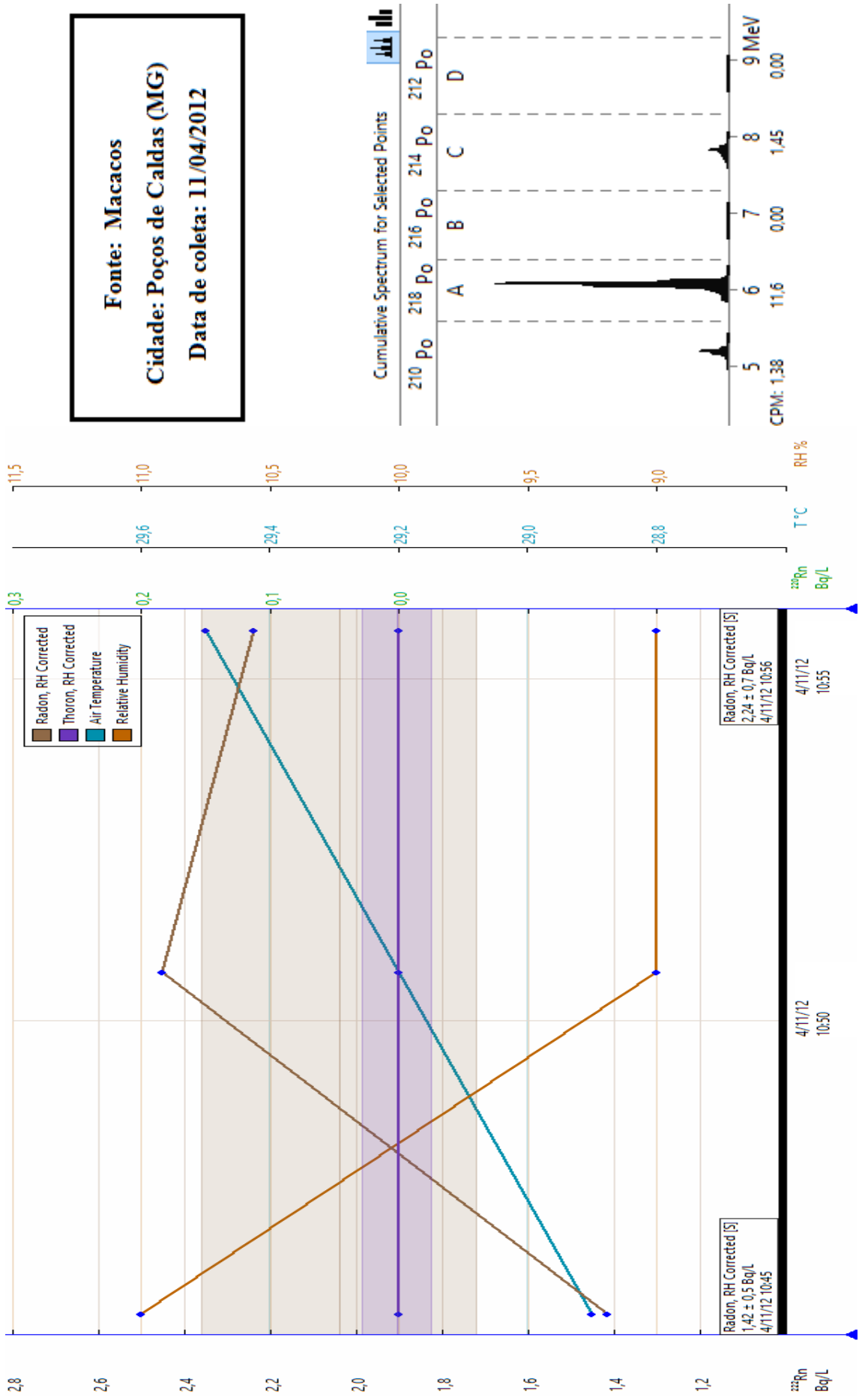




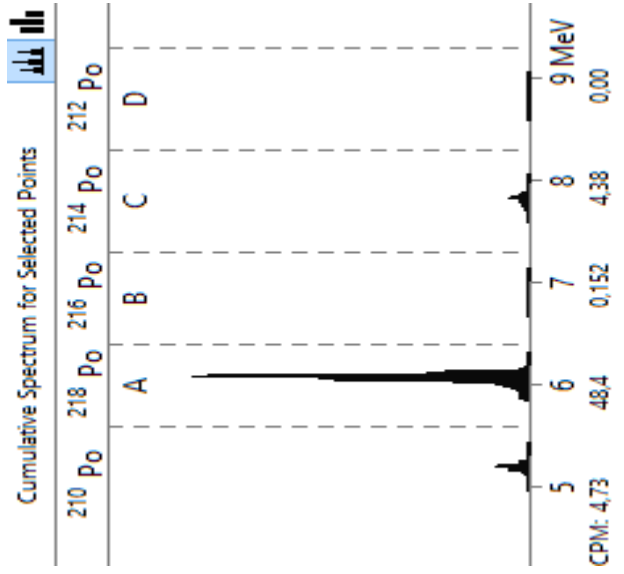
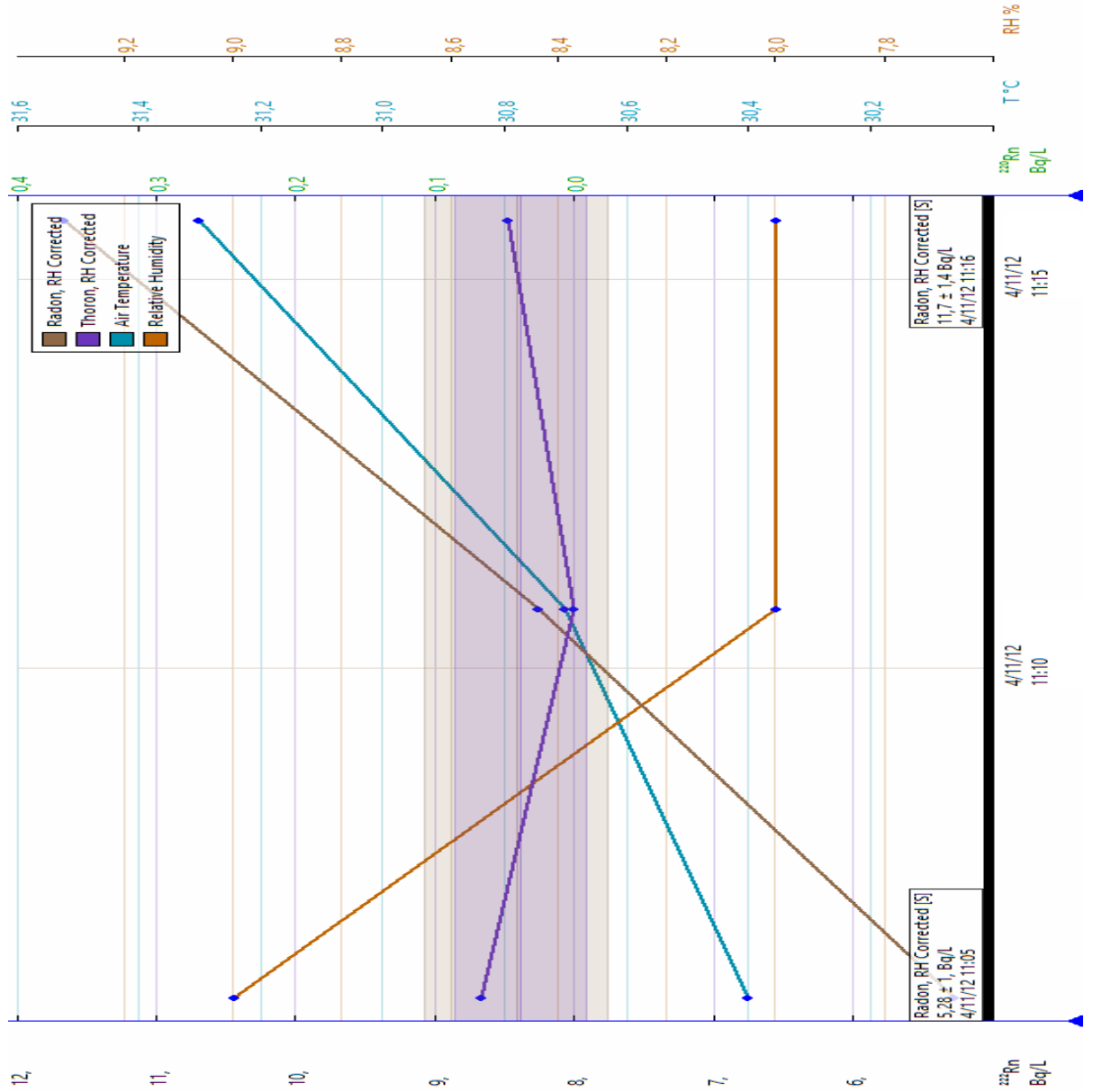
**Fonte: Gioconda**  
**Cidade: Águas de São Pedro (SP)**  
**Data de coleta: 28/03/2012**



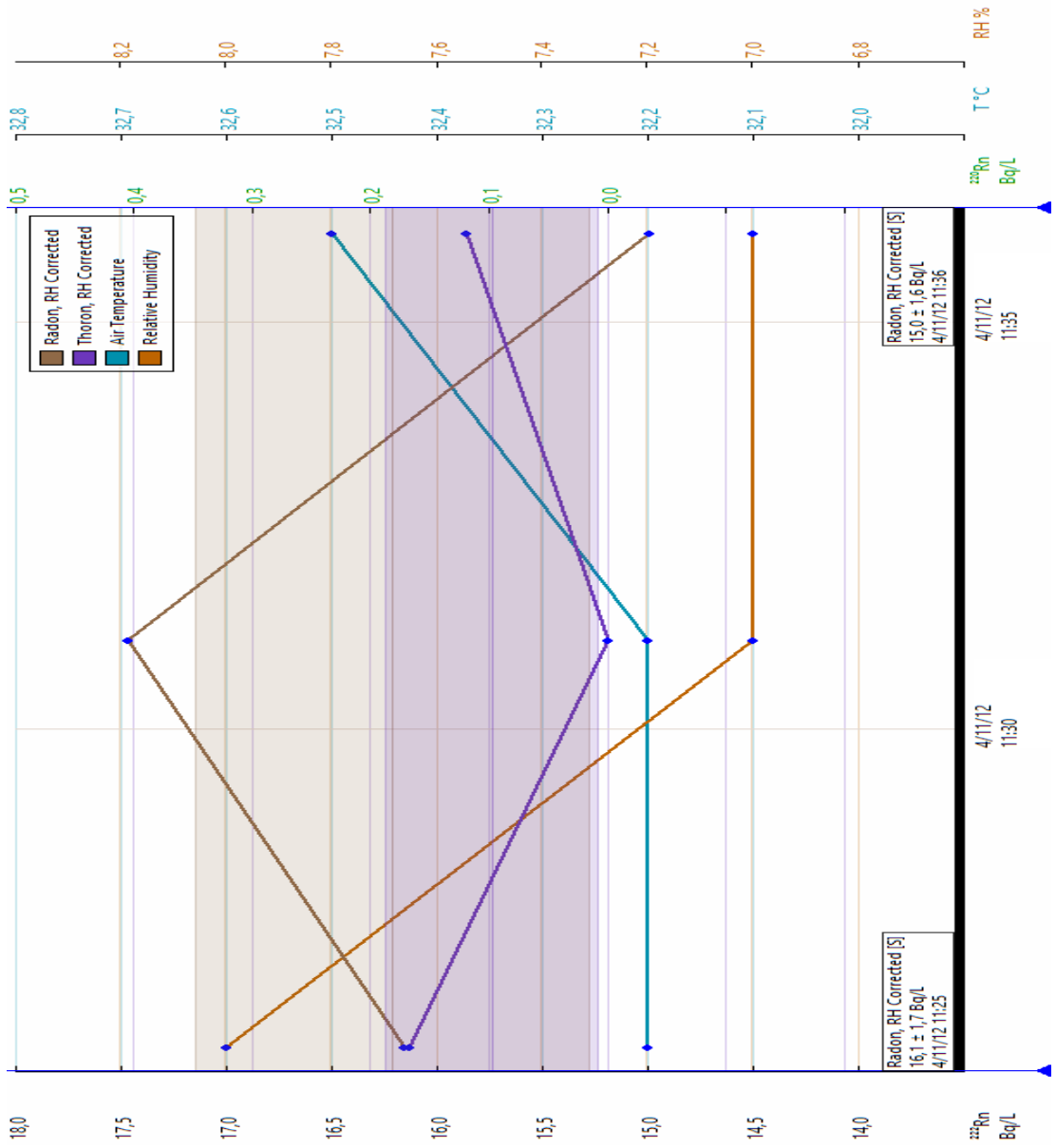
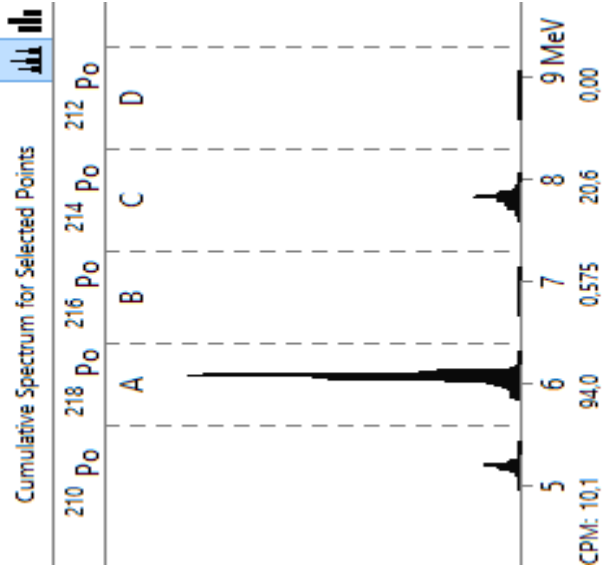
**Fonte: Macacos**  
**Cidade: Poços de Caldas (MG)**  
**Data de coleta: 11/04/2012**



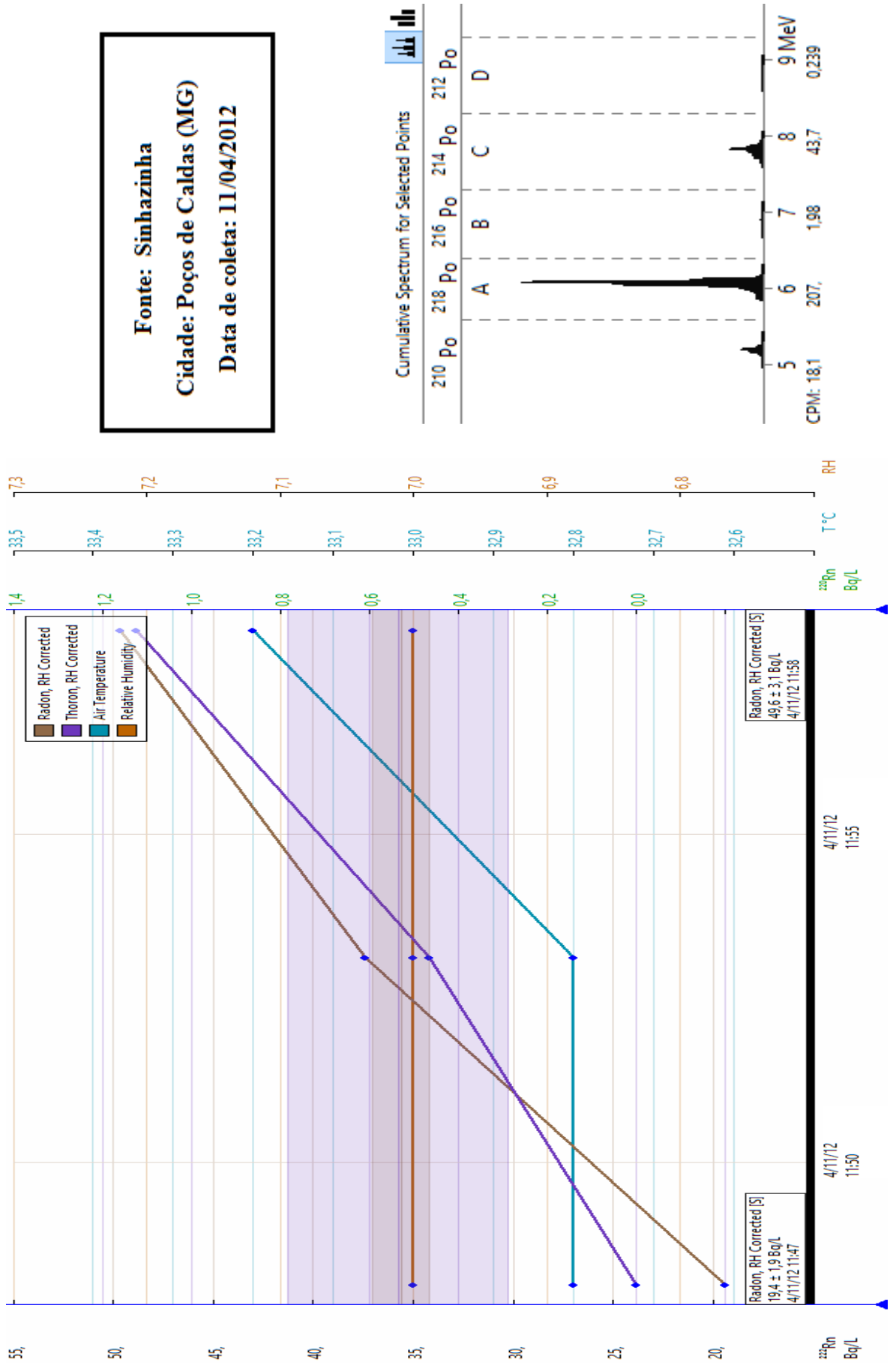
**Fonte: Quisisana Ferruginosa**  
**Cidade: Poços de Caldas (MG)**  
**Data de coleta: 11/04/2012**



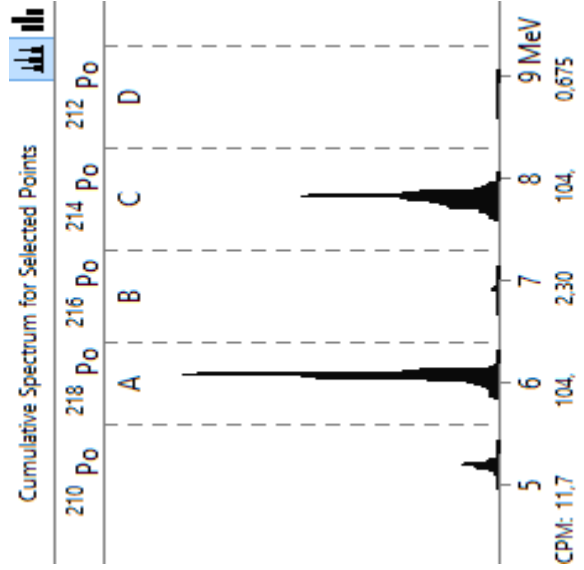
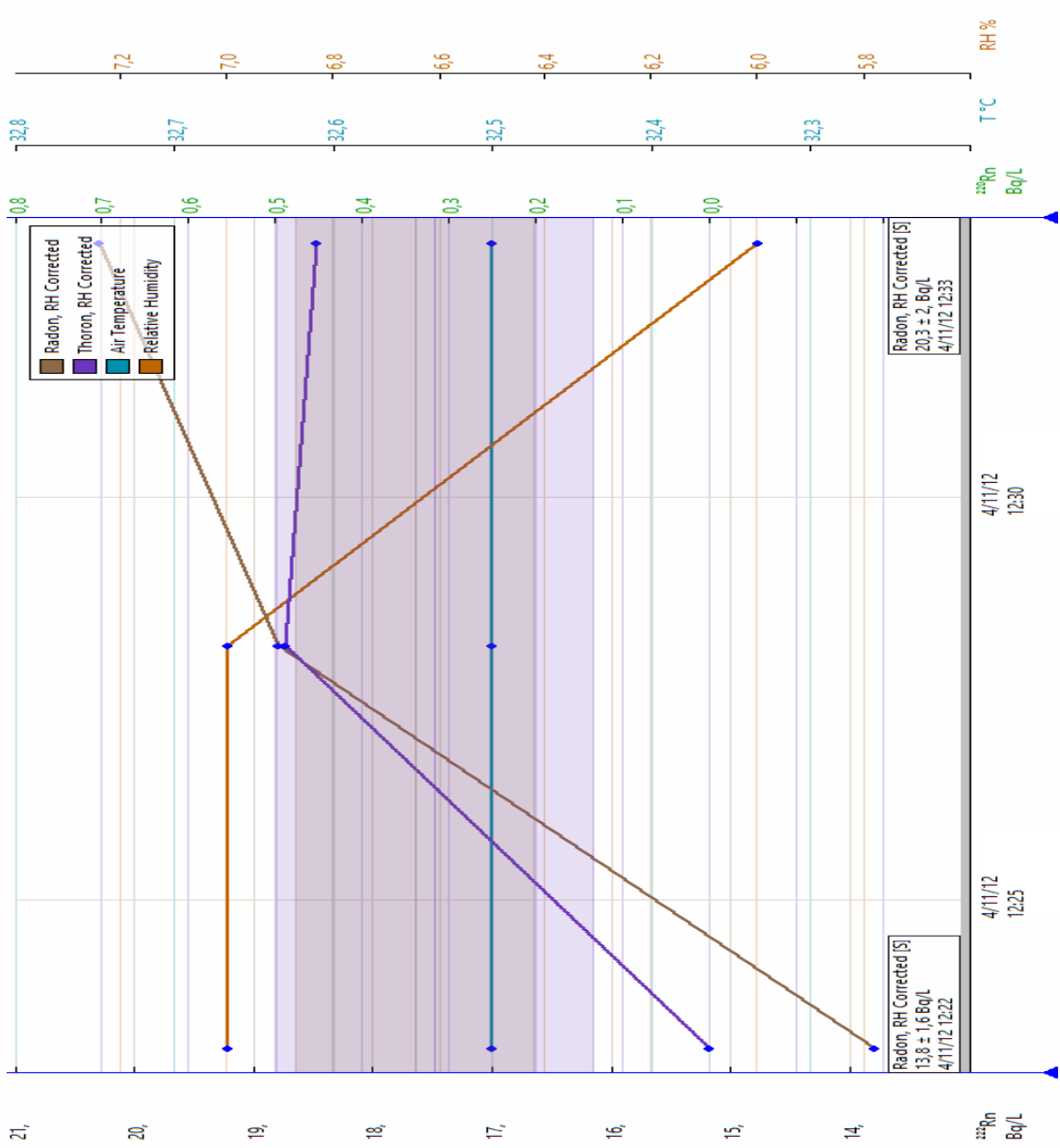
**Fonte: Quisiana Sulfurosa**  
**Cidade: Poços de Caldas (MG)**  
**Data de coleta: 11/04/2012**



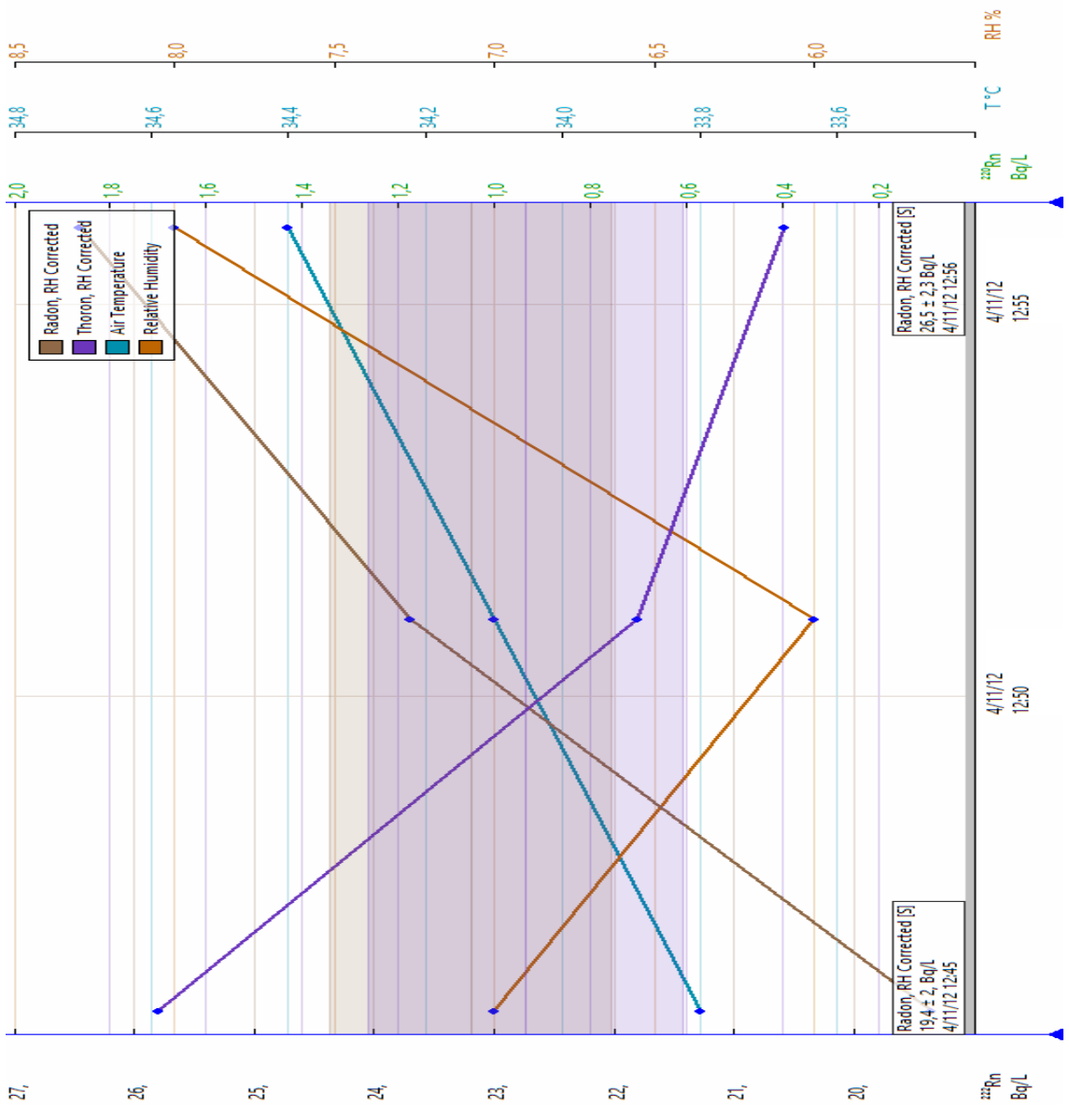
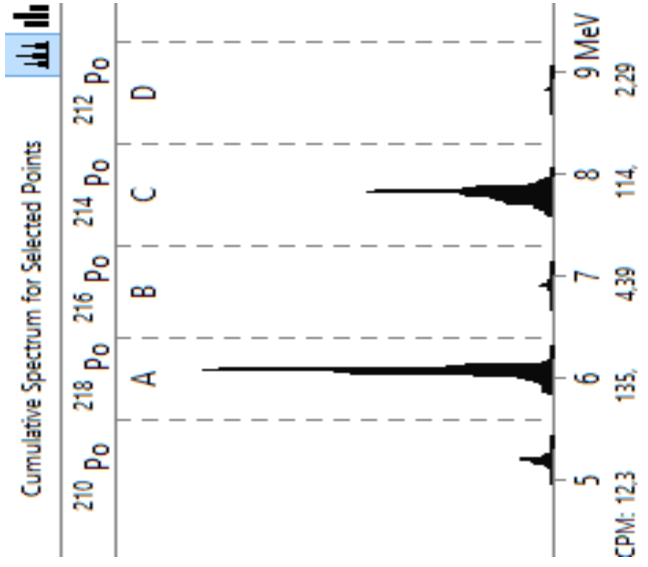
**Fonte: Sinhazinha**  
**Cidade: Poços de Caldas (MG)**  
**Data de coleta: 11/04/2012**



**Fonte: Pedro Botelho**  
**Cidade: Poços de Caldas (MG)**  
**Data de coleta: 11/04/2012**

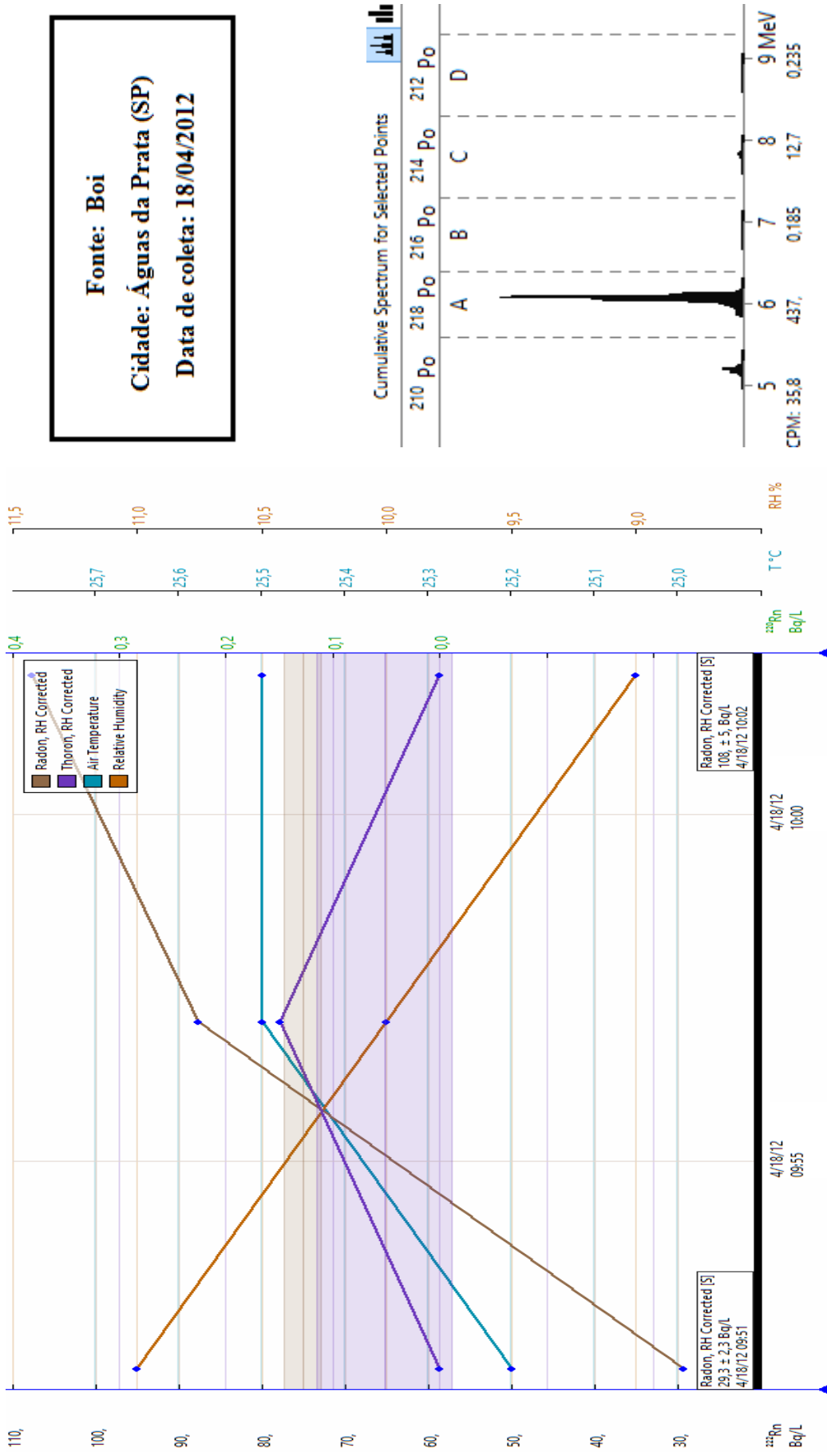


**Fonte: Frayha**  
**Cidade: Poços de Caldas (MG)**  
**Data de coleta: 11/04/2012**

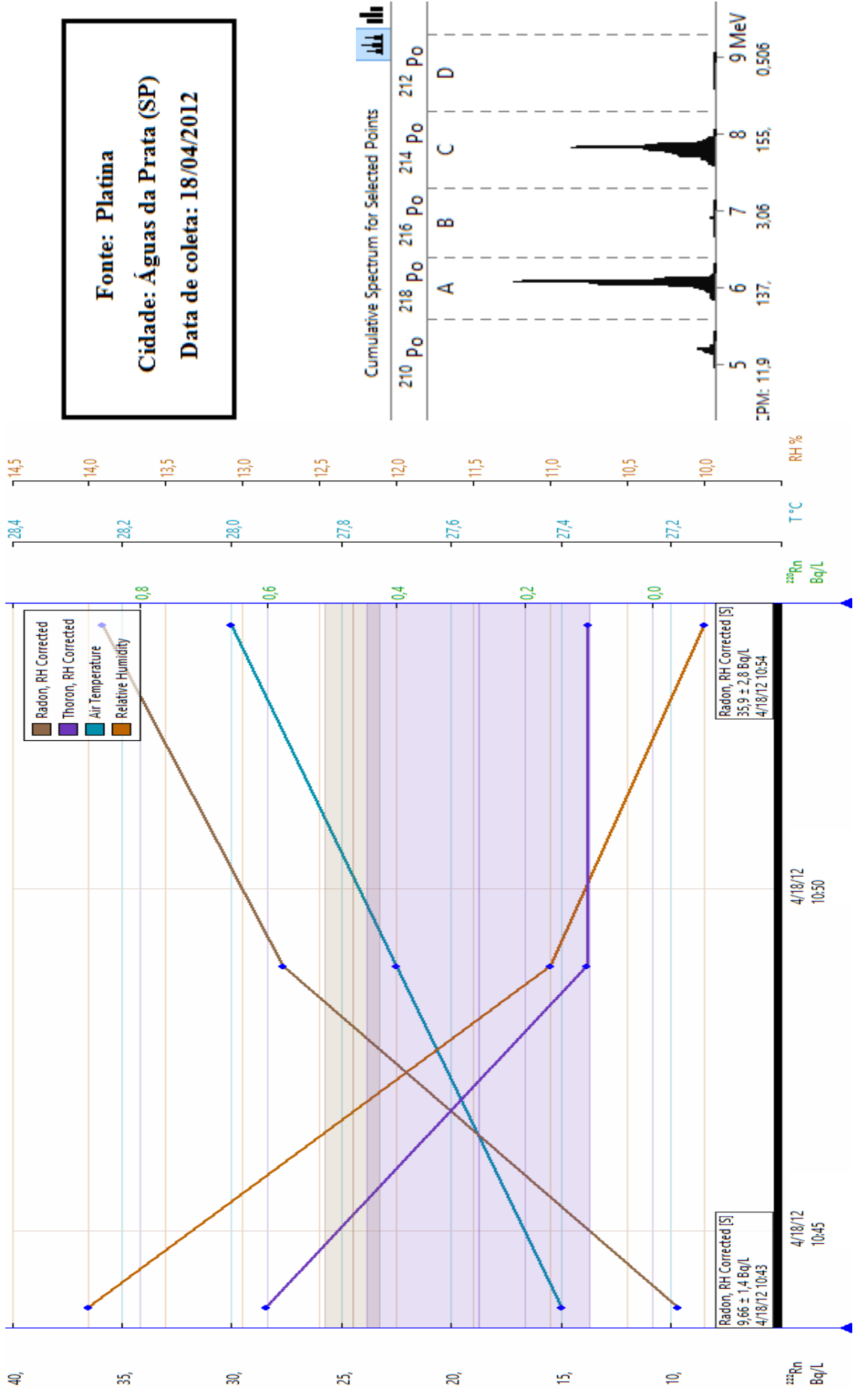




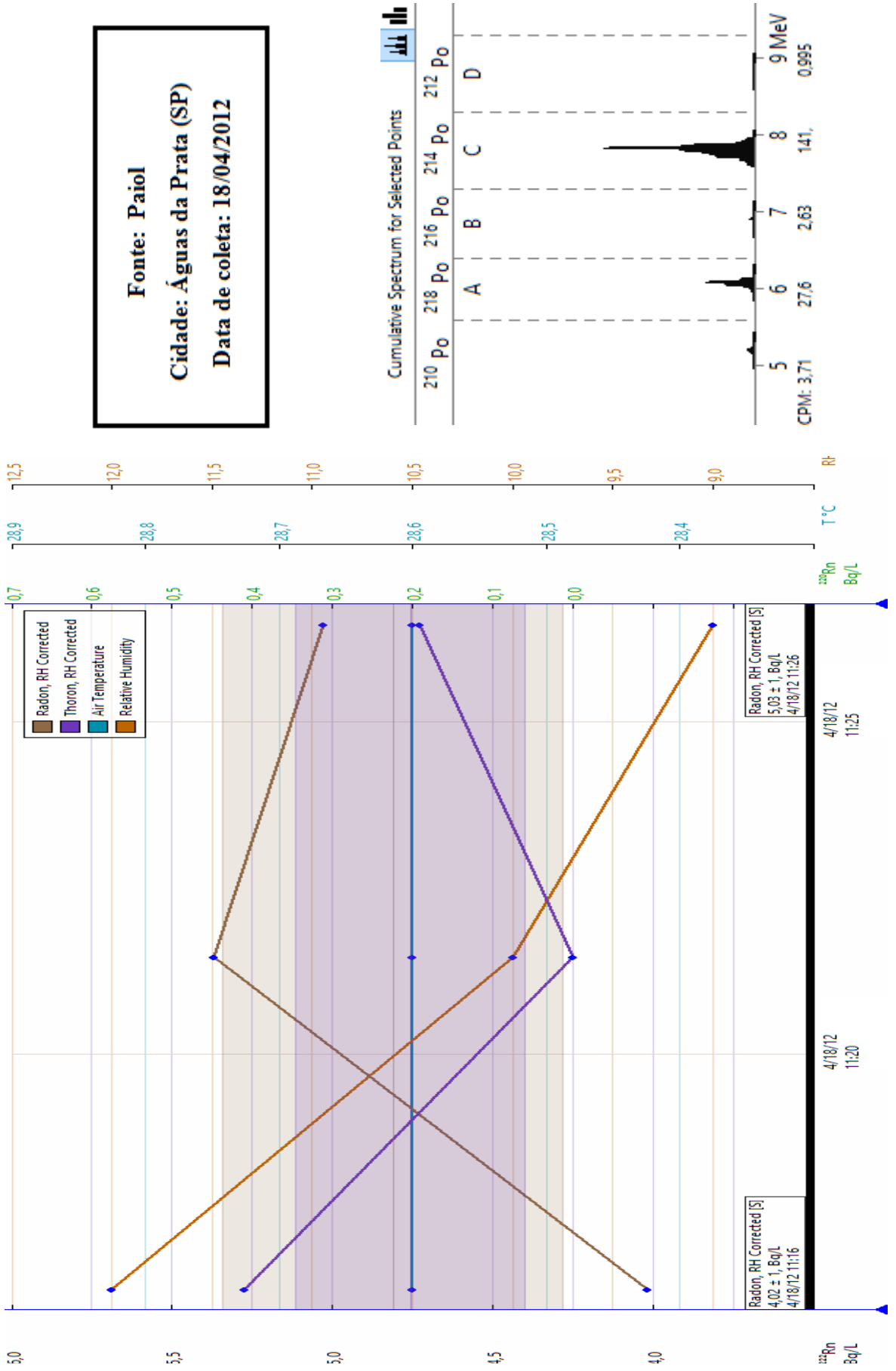
**Fonte: Boi**  
**Cidade: Águas da Prata (SP)**  
**Data de coleta: 18/04/2012**



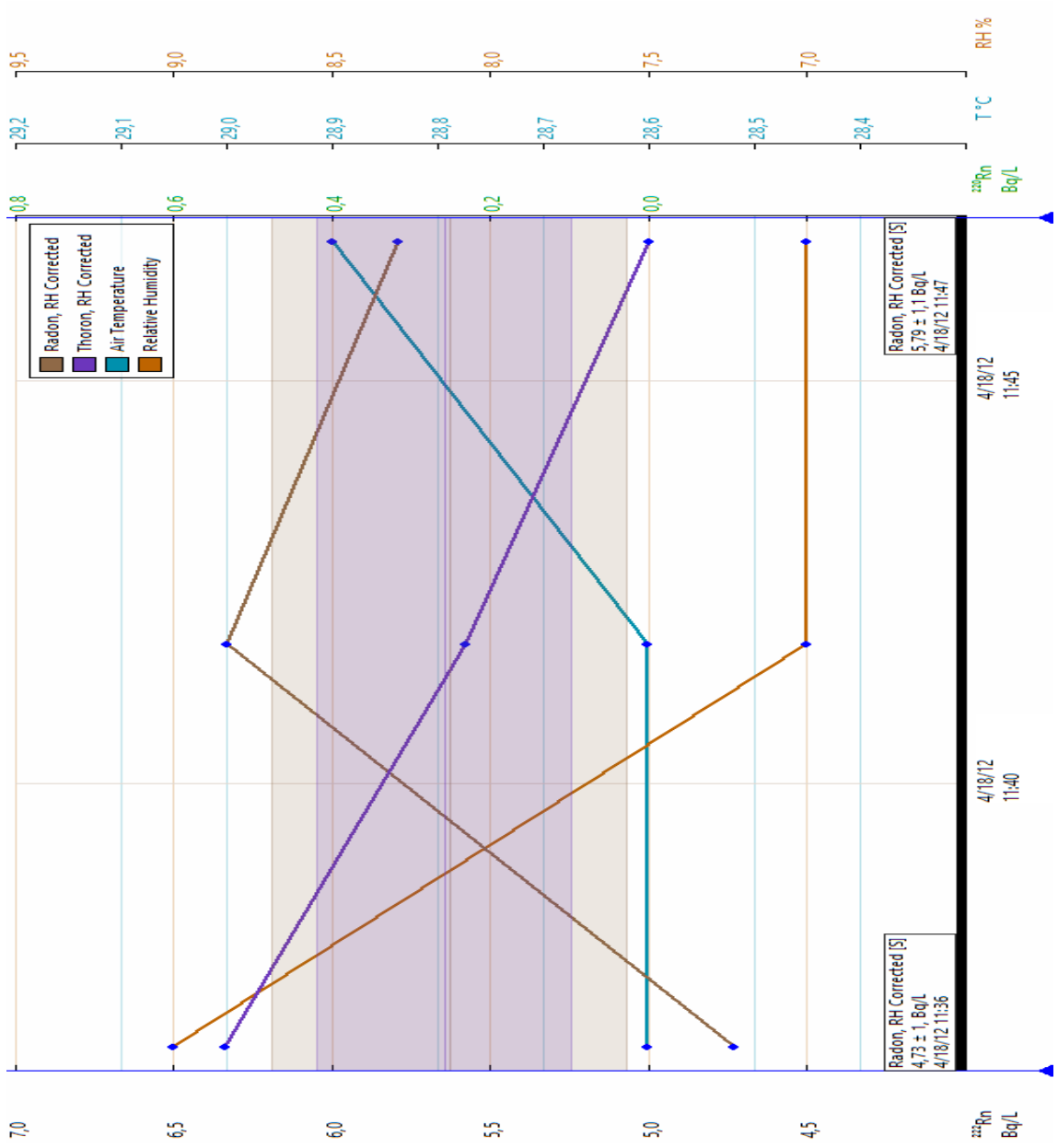
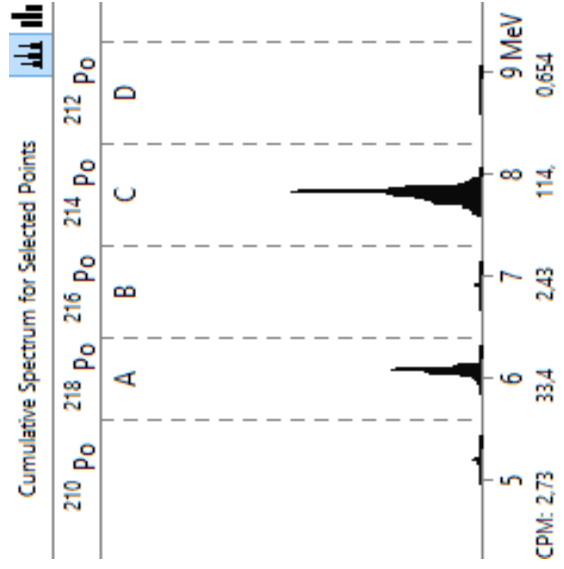
**Fonte: Platina**  
**Cidade: Águas da Prata (SP)**  
**Data de coleta: 18/04/2012**



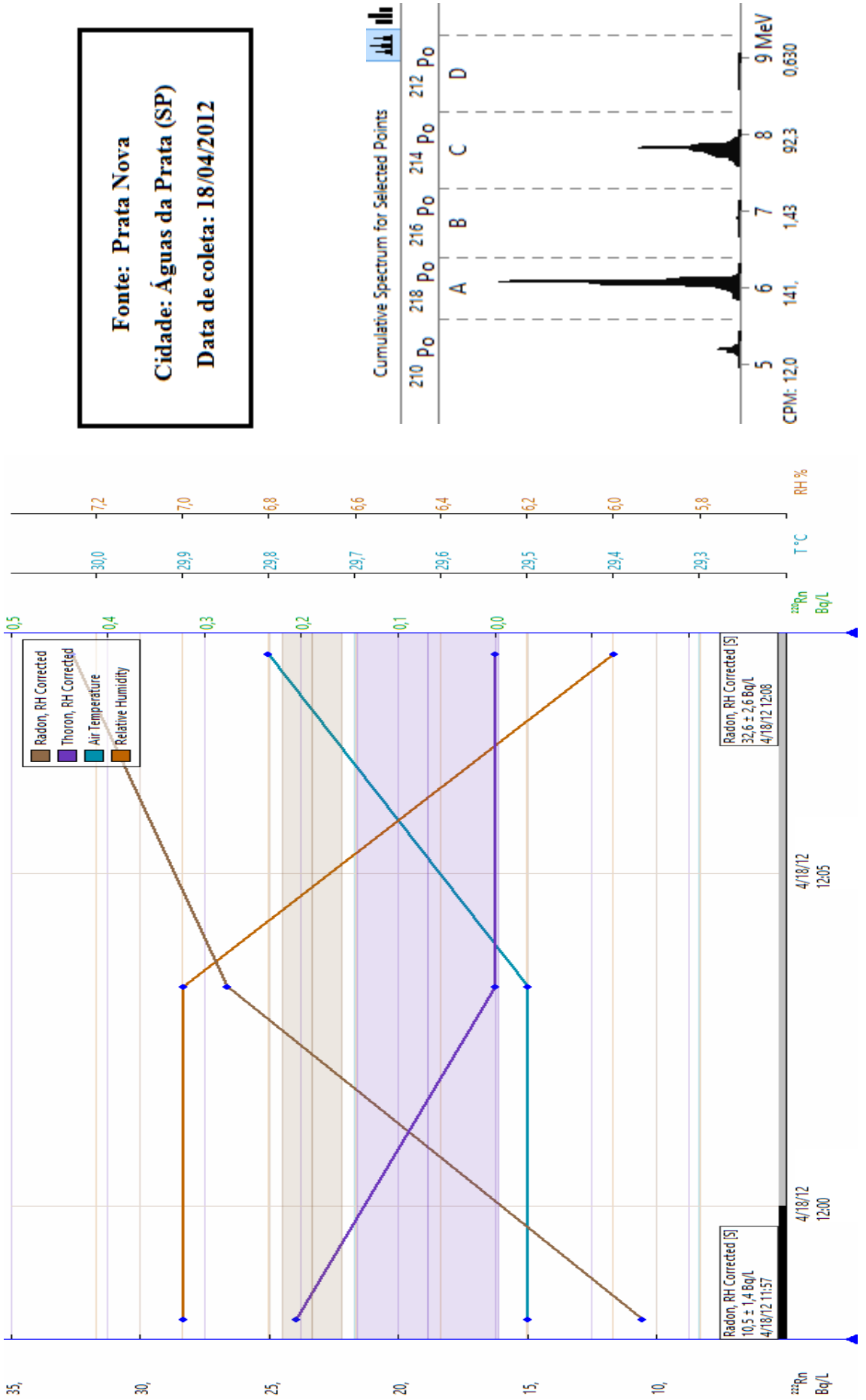
**Fonte: Paíol**  
**Cidade: Águas da Prata (SP)**  
**Data de coleta: 18/04/2012**



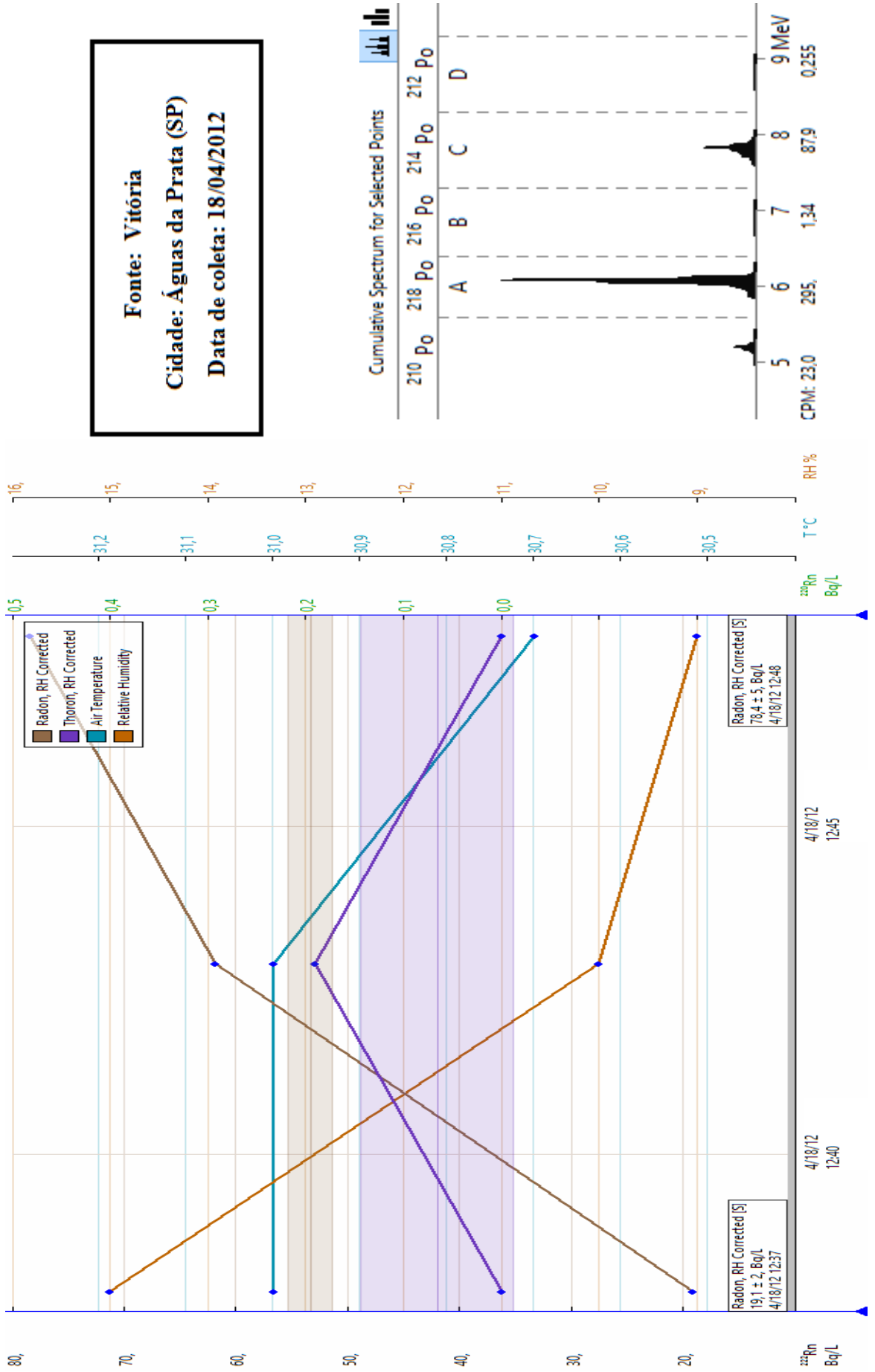
**Fonte: Padre**  
**Cidade: Águas da Prata (SP)**  
**Data de coleta: 18/04/2012**



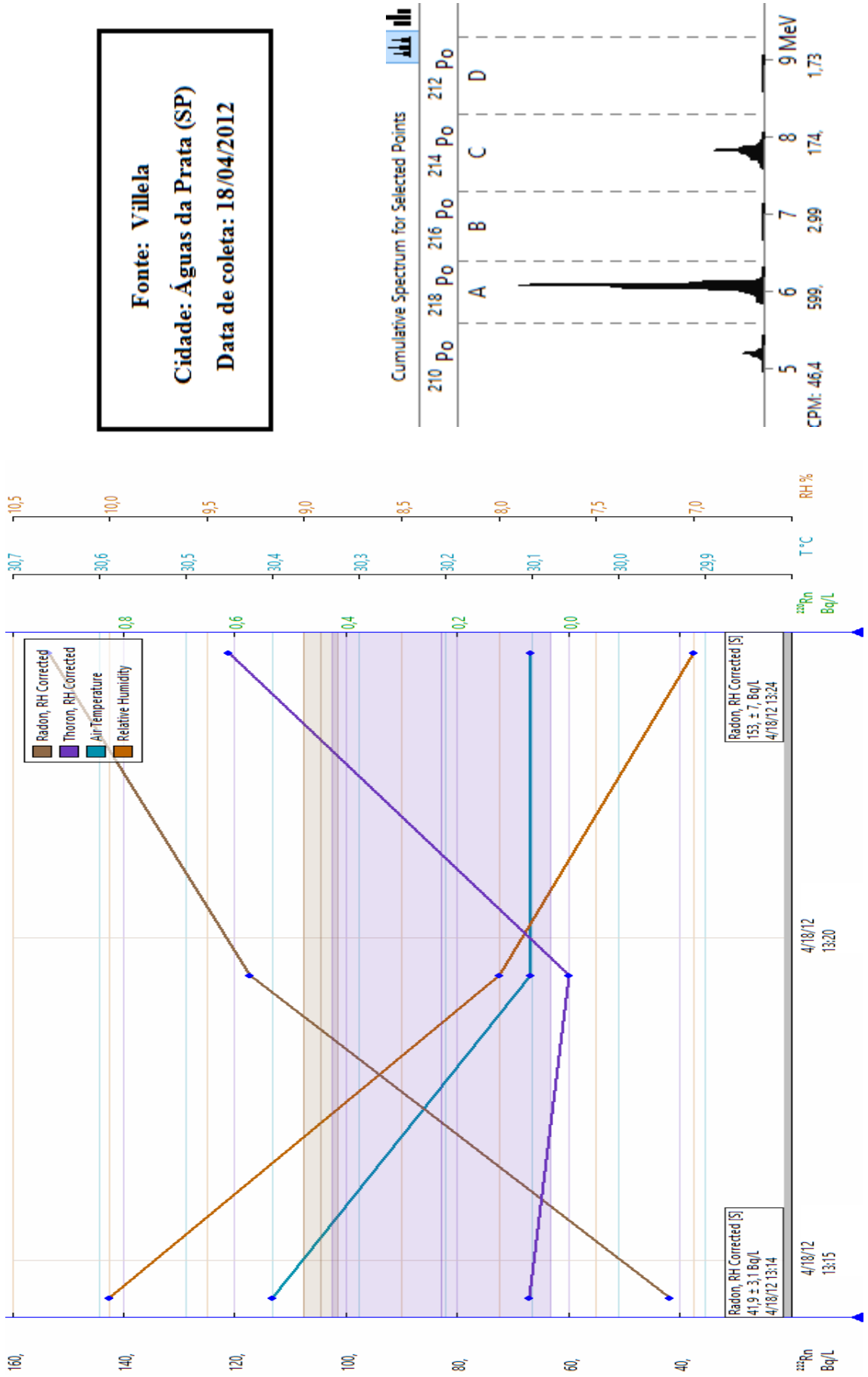
**Fonte: Prata Nova**  
**Cidade: Águas da Prata (SP)**  
**Data de coleta: 18/04/2012**

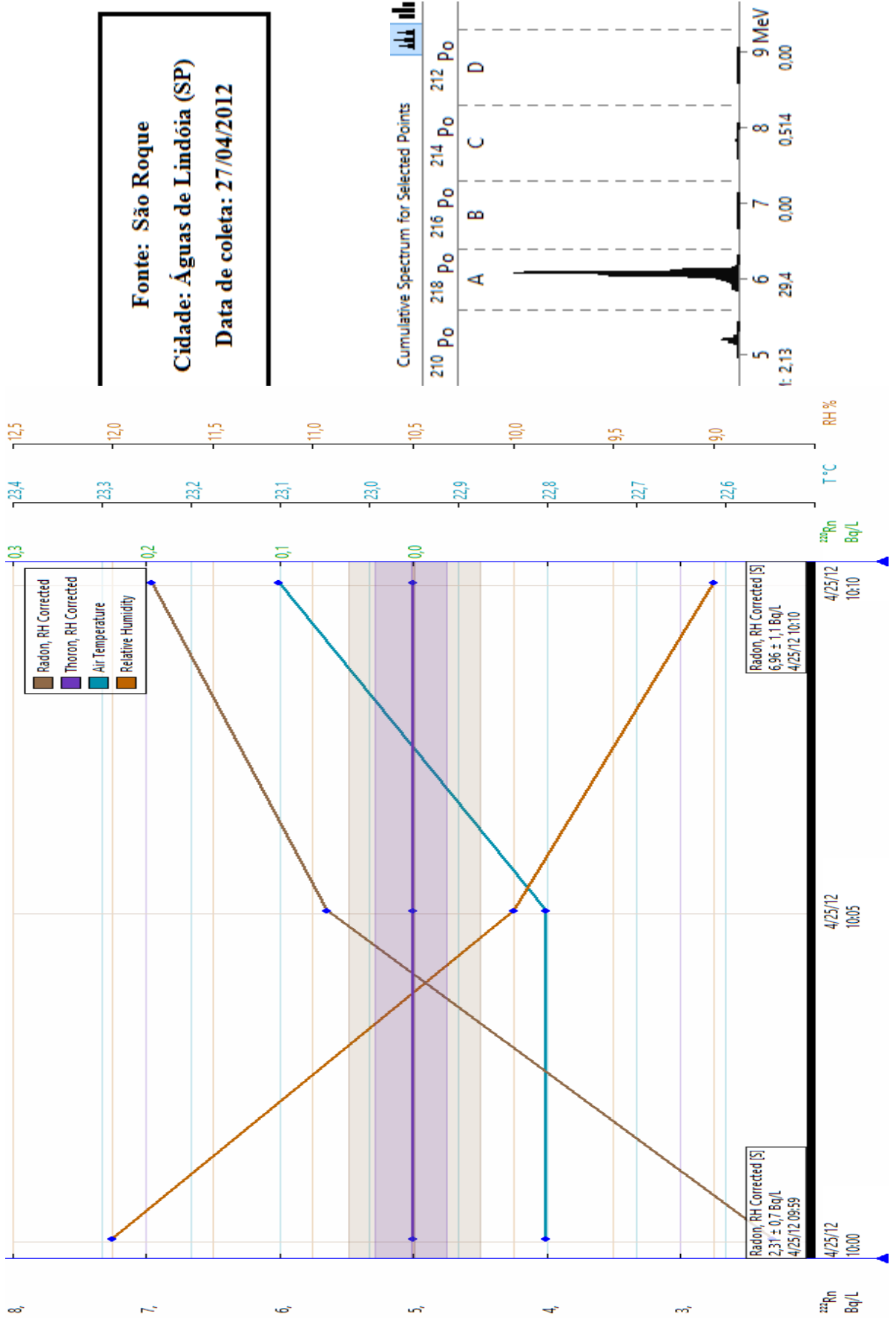


**Fonte: Vitória**  
**Cidade: Águas da Prata (SP)**  
**Data de coleta: 18/04/2012**



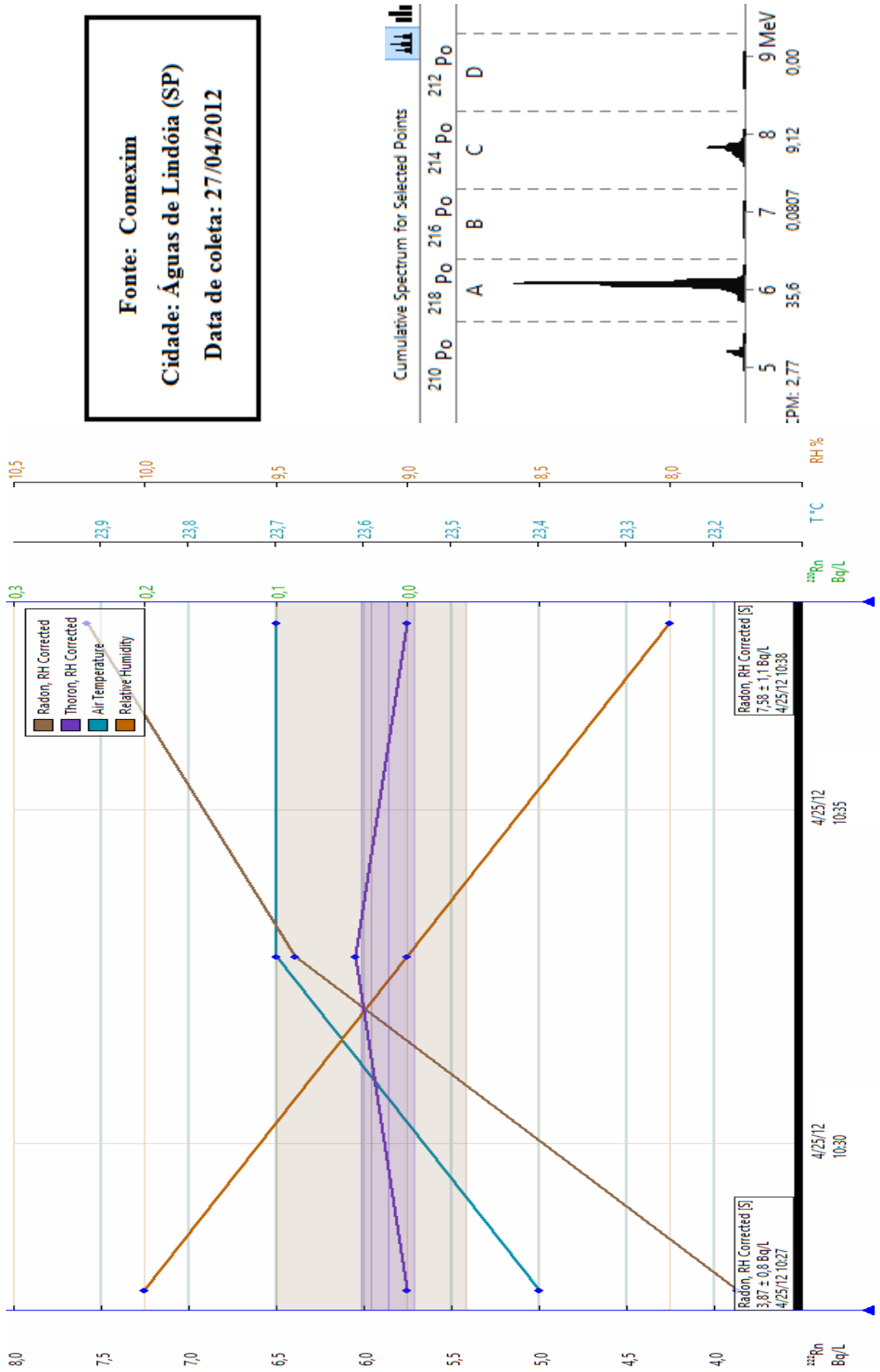
**Fonte: Villela**  
**Cidade: Águas da Prata (SP)**  
**Data de coleta: 18/04/2012**



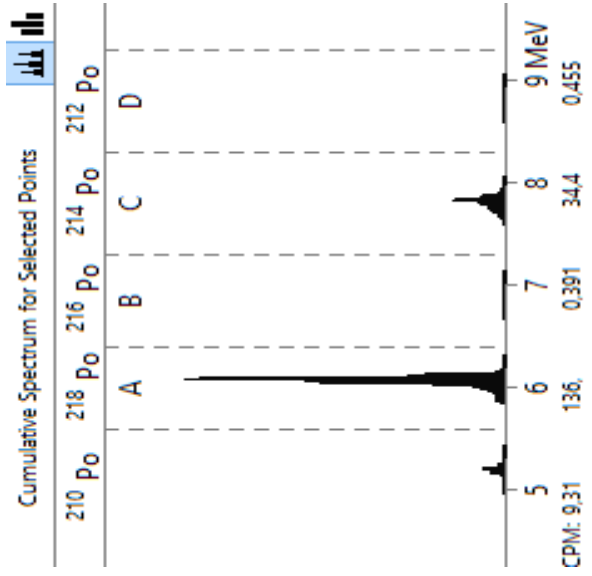
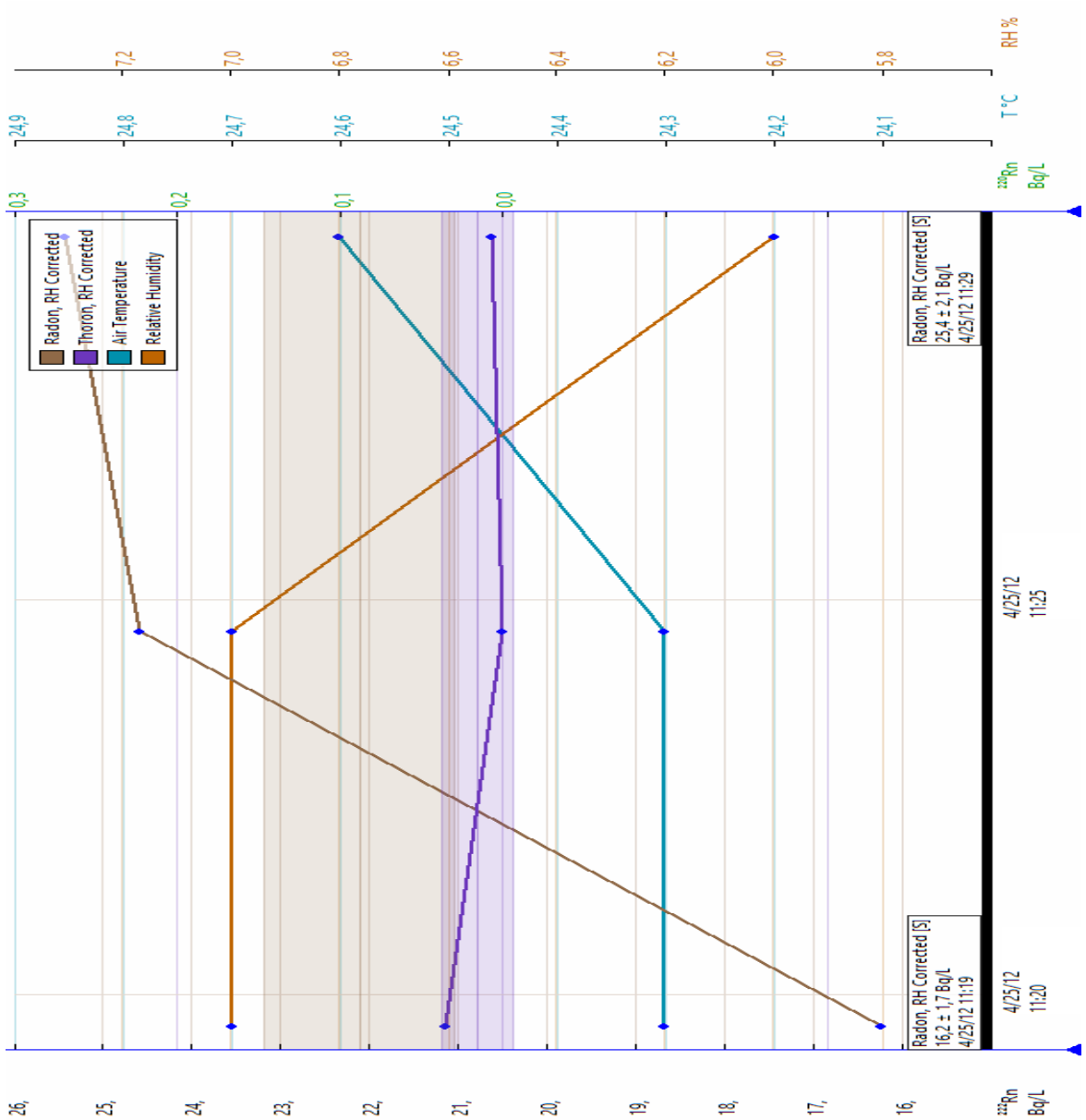


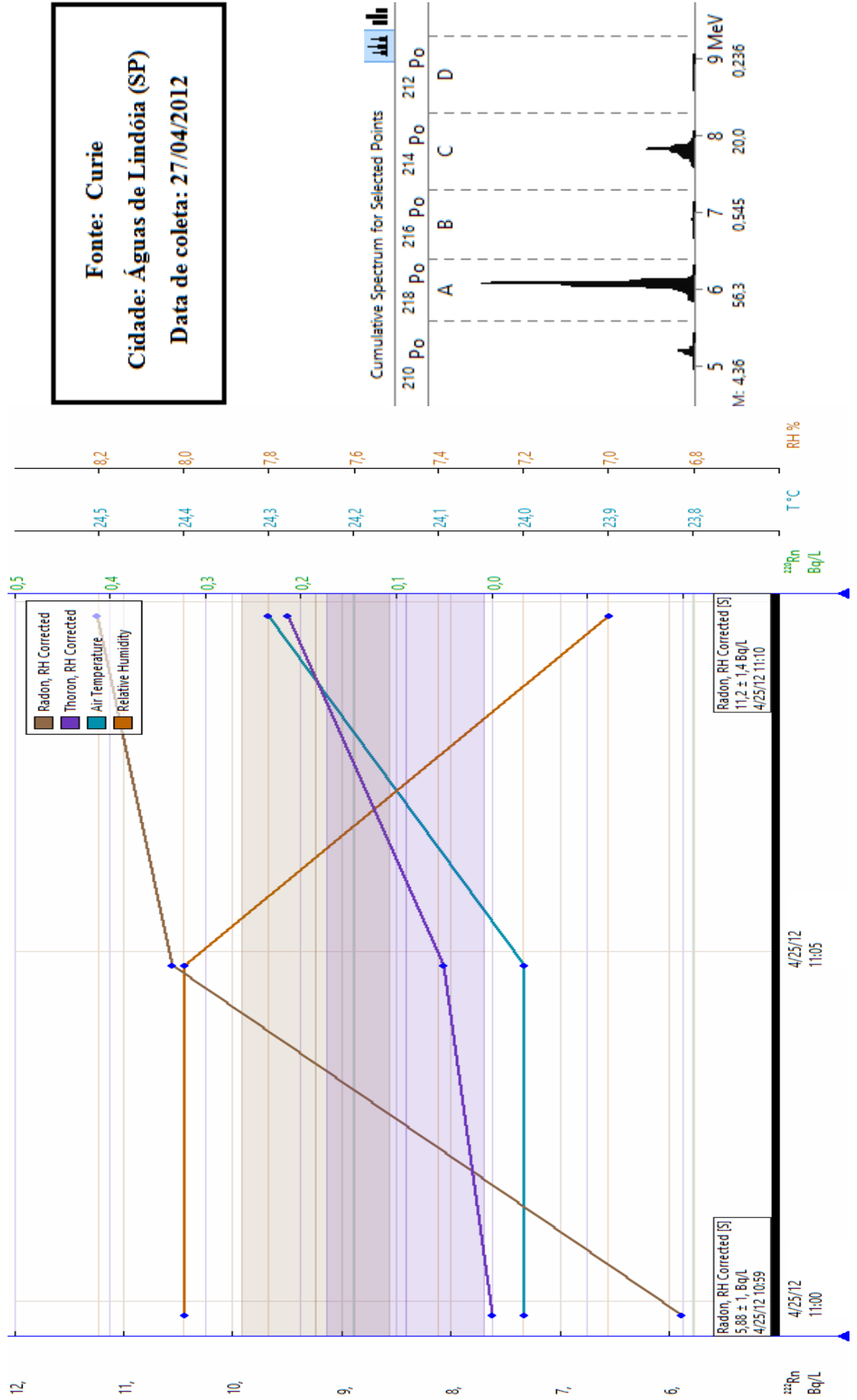


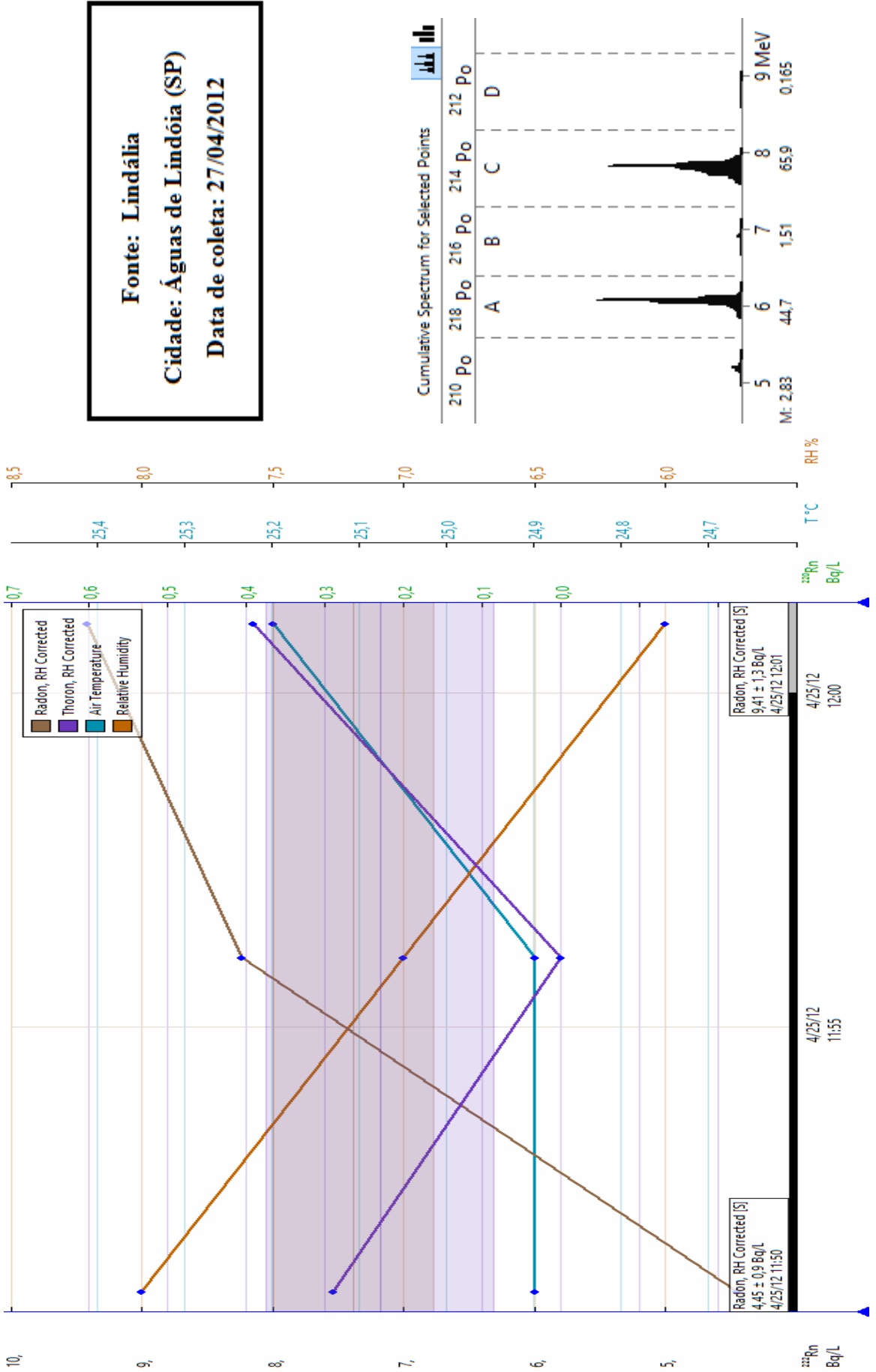
**Fonte: Comexim**  
**Cidade: Águas de Lindóia (SP)**  
**Data de coleta: 27/04/2012**



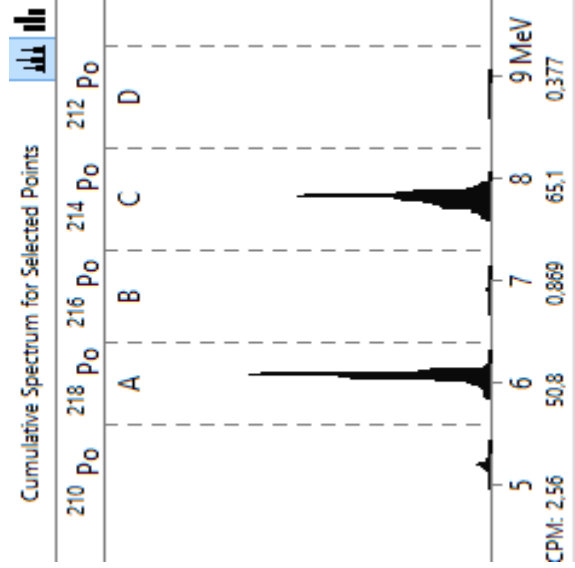
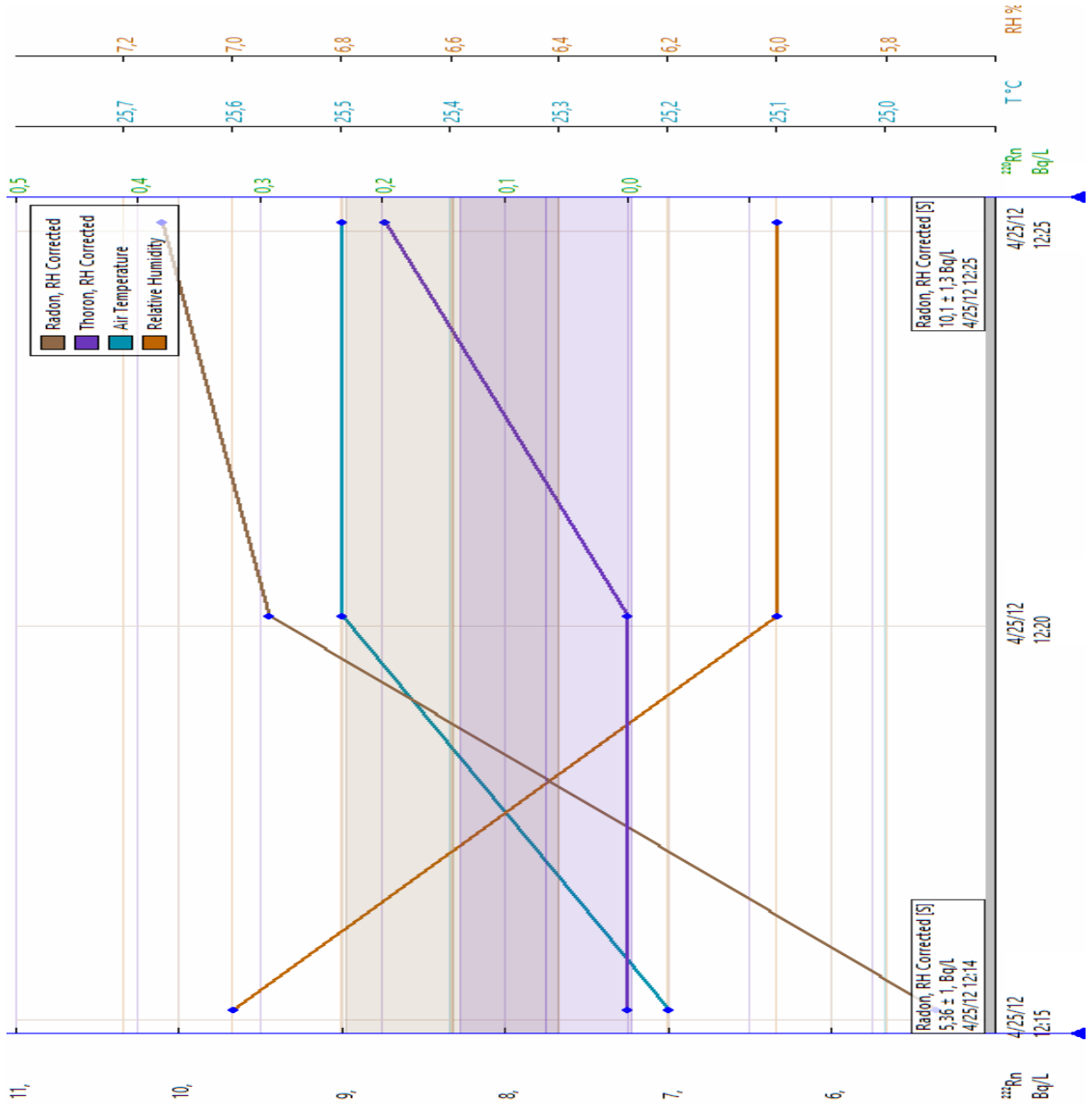
**Fonte: Santa Isabel**  
**Cidade: Águas de Lindóia (SP)**  
**Data de coleta: 27/04/2012**







**Fonte: Beleza**  
**Cidade: Águas de Lindóia (SP)**  
**Data de coleta: 27/04/2012**



**Fonte: Filomena**  
**Cidade: Águas de Lindóia (SP)**  
**Data de coleta: 27/04/2012**

