

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Geologia

**ESTUDO HIDROQUÍMICO E RADIOMÉTRICO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA
ESTÂNCIA HIDROMINERAL DE SERRA NEGRA (SP)**

Pietro Demattê Avona

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

PIETRO DEMATTÊ AVONA

ESTUDO HIDROQUÍMICO E RADIOMÉTRICO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DA ESTÂNCIA HIDROMINERAL DE
SERRA NEGRA (SP)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho",
para obtenção do grau de Geólogo.

Rio Claro - SP

2021

A961e Avona, Pietro Demattê
Estudo hidroquímico e radiométrico de águas subterrâneas da estância hidromineral de Serra Negra (SP) / Pietro Demattê Avona. -- Rio Claro, 2021
51 f. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Geologia. 2. Hidroquímica. 3. Radioatividade. 4. Físico-química. 5. Águas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

PIETRO DEMATTÊ AVONA

ESTUDO HIDROQUÍMICO E RADIOMÉTRICO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS DA ESTÂNCIA HIDROMINERAL DE
SERRA NEGRA (SP)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho",
para obtenção do grau de Geólogo.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto (orientador)

Prof. Dr. Marcus Cesar Avezum Alves de Castro

Msc. Marina Lunardi

Rio Claro, 11 de março de 2021.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço meus pais, Francisco e Milena, e meus irmãos Monise e Enrico, por todo suporte dado a mim durante toda minha vida e graduação, e por indiretamente fazerem parte junto comigo desta jornada de autoconhecimento.

A todos meus familiares que acreditaram em mim e deram o apoio necessário durante todo o período que estive em Rio Claro, em especial minha Titi Mônica e Tio Lu por me receberem tão bem em sua casa em todos os finais de semana que estive aí.

Aos meus primos que junto comigo fizeram com que está jornada e tempo passado em Rio Claro tenham sido os melhores da minha vida. Obrigado Fabricio, Nicole, Melina, Raissa, Rebeca e Reana por serem os melhores primos da vida. E obrigado Tata por ser essa pessoa tão especial que entrou na vida de todos nós.

À Júlia e Heloisa por estarem sempre presentes em minha vida desde pequeno até hoje. Obrigado por serem o que são e o que representam para mim.

Aos meus grandes amigos que tive a honra de conhecer, Cynthia, Isabella e Davi por estarem presentes em todos os melhores (e piores) momentos desta incrível jornada. Que venham novas histórias!

A todos os amigos que fiz ao longo da graduação, em especial Bruno, Helena, Jeje, Thales, Murilo e a todos os outros que fizeram com que essa graduação se tornasse sensacional.

Um obrigado também especial a Ana Carolina e Luís que fizeram com a graduação fosse menos entediante e mais alegre. Obrigado por todos os momentos que passamos juntos aí e espero que venham (e virão) muitos outros pela frente.

Ao meu orientador, Prof. Daniel Marcos Bonotto por ter me ensinado com extrema excelência tudo o que aprendi e apliquei, e por ter aceitado conduzir esse projeto junto comigo. Um obrigado também ao técnico do laboratório Fábio por ter a paciência necessária para me ajudar em toda parte prática do trabalho.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa concedida no âmbito do Programa de Iniciação Científica PIBIC-CNPq-UNESP.

Por fim, agradeço a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP e todos seus funcionários e professores que permitiram que um sonho se tornasse realidade.

Resumo

A água é o principal recurso mineral existente na Terra, sendo responsável por possibilitar a manutenção e a continuidade da vida nesse planeta. Sabe-se que somente 0,6% da água líquida disponível na superfície é doce. Dessa porcentagem, o Brasil possui cerca de 12% de toda a água doce disponível, o que revela a importância de sua conservação e pesquisa. Estudos hidroquímicos e radiométricos em águas potáveis se mostram relevantes nesse contexto. Assim, o trabalho tem como objetivo apresentar novos dados físico-químicos sobre amostras de água da cidade de Serra Negra (SP), pertencente ao Circuito das Águas Paulista, com o intuito de averiguar sua potabilidade. Como a região frequentemente recebe visitantes, as análises contínuas são recomendadas, uma vez que a hidroquímica pode sofrer variação ao longo do tempo. Os resultados obtidos atenderam ao padrão de potabilidade das águas, sendo somente uma amostra inapta para consumo. A radioatividade de todas as amostras analisadas ficou abaixo dos valores estabelecidos pela OMS (2011) de 0,5 Bq/l e 1 Bq/l para alfa e beta total, respectivamente. Exceto nitrato para três amostras, os parâmetros hidroquímicos se mostraram todos dentro dos limites estabelecidos pelas legislações brasileira e internacional. As amostras de água foram classificadas como doces segundo critérios salinos e ligeiramente ácidas (pH médio de 6,50). Uma amostra apresentou pH 5,40, abaixo do padrão de potabilidade recomendado pela norma brasileira (6,0). O ânion dominante foi o bicarbonato, o que está de acordo com o pH observado. No aspecto químico, as águas foram classificadas em sua maioria como bicarbonatadas sódicas, exibindo baixas concentrações de magnésio, cloreto, sulfato e nitrato, o que pode sugerir um contexto hidrogeoquímico ligeiramente mais evoluído.

Palavras-chave: Águas potáveis; Hidroquímica; Radioatividade; Serra Negra (SP).

Abstract

Water is the main mineral resource on Earth, being responsible for enabling the maintenance and continuity of life on this planet. It is known that only 0.6% of the liquid water available on the surface is freshwater. Brazil represents about 12% of all freshwater available, which shows the importance of its research and conservation. Hydrochemical and radiometric studies on freshwaters are relevant in this context. Thus, the work aims to present new physical-chemical data on water samples from the city of Serra Negra (SP), belonging to the *Circuito das Águas Paulista*, in order to ascertain their potability. Once that region often receives tourists throughout the year, continuous analysis are recommended, as the hydrochemistry of the waters can vary greatly over time. The results obtained were satisfactory with regard to the potability of the waters, only a sample unfit for consumption. The radioactivity of all samples analyzed was below the values established by the WHO (2011) of 0.5 Bq/l and 1 Bq/l for gross alpha and beta, respectively. Except for nitrate in some samples, the hydrochemical parameters were all within the limits established by both international and national legislations. The water samples were classified as fresh according to salinity criteria and slightly acidic (average pH of 6.50). One sample had a pH of 5.40, below the potability standard recommended by the Brazilian legislation (6.0). The dominant anion was bicarbonate ion, agreeing with the observed pH values. In terms of chemical aspects, the water samples were mainly classified as sodium bicarbonate, exhibiting low values of magnesium, chloride, sulfate and nitrate, possibly suggesting a hydrogeochemical context slightly more evolved.

Key words: Freshwater; Hydrochemistry; Radioactivity; Serra Negra (SP).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da área de estudo, em <i>zoom</i> no centro da imagem a cidade de Serra Negra (SP) contornada pelas principais cidades e vias de acesso pela região.	12
Figura 2. Séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th com indicações do tempo de meia vida dos diferentes radionuclídeos.	13
Figura 3. Faixa Alto Rio Grande com a Nappe Socorro-Guaxupé. O ponto vermelho representa o município de Serra Negra (SP).	19
Figura 4. Imagem de satélite do município de Serra Negra (SP) com a localização dos 24 pontos de coleta de amostras de águas subterrâneas.	21
Figura 5. Espectros gama dos radionuclídeos ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{133}Ba e ^{40}K	22
Figura 6. Curva de calibração em energia do espectrômetro gama, segundo a relação $E = 0,001256Ch$. Cada ponto em azul representa o canal do pico associado a cada radionuclídeo, conforme a Figura 5.	23
Figura 7. Espectros de emissão gama nos padrões de pechblenda, à esquerda e areia monazita, à direita.	24
Figura 8. À esquerda, emissões de partículas alfa pela fonte radioativa contendo ^{238}U , ^{234}U e ^{232}U +filhos. À direita, curva de calibração em energia do espectrômetro para leituras de partículas alfa. Cada ponto azul representa um pico associado a cada radionuclídeo de acordo com o gráfico à esquerda.	25
Figura 9. Curva de calibração em atividade dos radionuclídeos emissores gama.	27
Figura 10. Espectros de emissão de raios gama para os radionuclídeos na solução de KCl (1 mg/l) + ^{232}U e filhos e KCl (1000 mg/l) + ^{232}U e filhos, respectivamente.	29
Figura 11. Espectros de emissão de raios alfa para os radionuclídeos na solução de KCl (1 mg/l) + ^{232}U e filhos e KCl (1000 mg/l) + ^{232}U e filhos, respectivamente.	30
Figura 12. Béqueres com água no processo de evaporação pelas lâmpadas infravermelho.	31
Figura 13. Foto da Fonte dos Namorados, Condomínio Parque das Vertentes, Serra Negra (SP); local com os maiores valores de alfa total analisados (0,0388 Bq/l).	36
Figura 14. Diagrama Piper das amostras de água coletadas neste trabalho.	42
Figura 15. Diagrama de Schoeller das amostras de água coletadas neste trabalho.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Partículas alfa geradas nas séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%.....	14
Tabela 2. Emissões gama relacionadas ao decaimento beta das séries do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%	16
Tabela 3. Classificação das águas segundo critérios salinos	17
Tabela 4. Leituras gama na faixa 0,4 – 2 MeV para ^{232}Th e seus filhos nas amostras de sedimentos usados como padrões	26
Tabela 5. Leituras gama e alfa nas soluções contendo diferentes concentrações de KCl e 0,2825 Bq de ^{232}U	28
Tabela 6. Leituras gama para as 24 amostras de água potável analisadas	34
Tabela 7. Leituras alfa para as 24 amostras de água potável analisadas	35
Tabela 8. Valores de atividade alfa e beta total em Bq/l das 24 amostras de água analisadas	36
Tabela 9. pH, condutividade, alcalinidade e STD das 24 amostras de águas analisadas	38
Tabela 10. Composição química das águas.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. Apresentação	9
1.2. Objetivos e Justificativas	11
1.3. Localização da área de estudo	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1. A radiatividade no ambiente geológico	12
2.2. Parâmetros hidroquímicos	16
2.3. Contexto geológico e hidrogeológico da área estudada	18
2.3.1. Província Hidrogeológica do Escudo Oriental do Sudeste	18
2.3.2. Hidrogeologia local	20
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. Revisão bibliográfica	20
3.2. Amostragem	20
3.3. Metodologia	21
3.3.1. Radioatividade alfa e beta total	21
3.3.1.1. Etapas de calibração	21
3.3.1.2. Leitura das amostras	30
3.3.2. Parâmetros hidroquímicos	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Atividade alfa e beta total das amostras	33
4.2. Parâmetros hidroquímicos	37
4.2.1. Diagramas de Piper e Schoeller	41
5. CONCLUSÕES	44
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

Anexo 1 Dados das águas subterrâneas amostradas	50
---	----

1. Introdução

1.1. Apresentação

A água é o mais importante recurso natural existente no planeta Terra. Ela é responsável por possibilitar que inúmeras reações orgânicas e inorgânicas ocorram, as quais permitem a manutenção da vida no planeta Terra. Sabe-se que a quantidade de água existente no planeta é considerada constante desde 500 milhões de anos. Entretanto, a maior parte dela (97,5%) constitui os mares e oceanos e, portanto, é salgada. Com exceção da água congelada dos polos, a água doce representa apenas 0,6% do total. Destes, 98% estão contidas nos aquíferos e apenas 2% nos rios e lagos (CETESB, 2021).

A água doce presente em território brasileiro corresponde a cerca de 12% de toda água doce disponível no planeta, estando espalhada em várias bacias hidrográficas (ÁGUA, 2020). Um dos programas do Ministério do Meio Ambiente Brasileiro (MMA), o Programa Água Doce (PAD), visa estabelecer políticas públicas permanentes ao acesso a água de qualidade para o consumo humano que, para tal, incorporam-se cuidados técnicos, ambientais e sociais. Dentre as propostas do PAD, está o cumprimento, até 2030, de um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Destaca-se assim, o ODS nº 6, o qual visa: “Garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos, que aborda, entre diversos temas, o acesso universal e equitativo à água potável, o acesso ao saneamento, a eliminação de despejo de produtos químicos, o aumento da reciclagem e da reutilização segura da água, a implementação da gestão integrada dos recursos hídricos e a proteção dos ecossistemas relacionados com a água – como florestas, rios, aquíferos e lagos”.

Atualmente, aproximadamente 80% dos municípios do Estado de São Paulo são totalmente ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas, atendendo a uma população de mais de 5,5 milhões habitantes (CETESB, 2021). Cerca de 95% de toda a água subterrânea armazenada em aquíferos no mundo apresenta tempos de residência superiores a 50 anos. Isso indica uma pequena taxa de renovação dos reservatórios subterrâneos, o que demanda cuidados na gestão dos recursos hídricos, pois seu uso descontrolado pode causar esgotamento (GLEESON, 2016).

Torna-se essencial, portanto, estudos que visem a avaliação e caracterização dos aspectos ambientais e de qualidade da água potável, de modo que, para tal, são utilizadas ferramentas físico-químicas. Nesse sentido, a caracterização hidroquímica e radiológica vem sendo uma das preocupações de várias organizações ao redor do mundo devido aos potenciais perigos causados à saúde pela contaminação da água. Insumos agrícolas, efluentes industriais e radionuclídeos naturais e artificiais presentes na hidrosfera, são alguns dos contaminantes mais comuns dos recursos hídricos (CANTOR, 1997; HOPKE et al., 2000).

A composição química das águas superficiais e subterrâneas difere daquela das rochas da crosta continental superior. Uma vez que determinado elemento entra na hidrosfera, ele está sujeito a inúmeros processos que podem afetar sua concentração. Citam-se, por exemplo, íons que podem ser seletivamente adsorvidos nas superfícies; íons que podem entrar na biosfera como nutrientes; gases nobres que são liberados para a atmosfera, ou até gases da atmosfera (O_2 , CO_2 e N_2) que são dissolvidos nas águas. Dessa forma, percebe-se que a composição química da água varia imensamente, refletindo não apenas a composição das rochas com as quais interagiu, mas também o ambiente geoquímico. Diversos países, incluindo o Brasil, adotam valores de referência em relação as concentrações químicas de alguns elementos para que uma água possa ser classificada como apta para o consumo humano.

A presença de radionuclídeos nos recursos hídricos pode estar ligada a inúmeros fatores, tanto naturais, quanto artificiais. Esta presença levou a Organização Mundial de Saúde (OMS) a elaborar uma lista extensa de radionuclídeos, com seus respectivos valores de referência para ingestão em águas potáveis. Os elementos de ocorrência natural no planeta apresentam número bem inferior aos de ocorrência artificial, como por exemplo, o 3H , o ^{14}C e vários outros das séries de decaimento do ^{238}U (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{210}Bi); do ^{235}U (^{235}U , ^{227}Th , ^{231}Th , ^{231}Pa , ^{223}Ra); e do ^{232}Th (^{232}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{224}Ra) (CASAGRANDE, 2016).

Devido ao tempo de análise, custo, dificuldades e peculiaridades das técnicas analíticas usadas na detecção de radionuclídeos específicos, a OMS (2011) recomenda testes iniciais, que envolvem a caracterização da atividade alfa e beta total nas águas. Caso os valores de referência forem atingidos (1 Bq/l para

partículas beta e 0,5 Bq/l para partículas alfa) ou ultrapassados, deve-se realizar análises de radionuclídeos específicos.

Vê-se, assim, grande importância de estudos hidroquímicos e radiométricos quando consideradas águas potencialmente potáveis. Para tanto, elegeu-se para estudo águas subterrâneas no município de Serra Negra, SP, inserido no Circuito Paulista das Águas, famoso pelas suas “águas radioativas”.

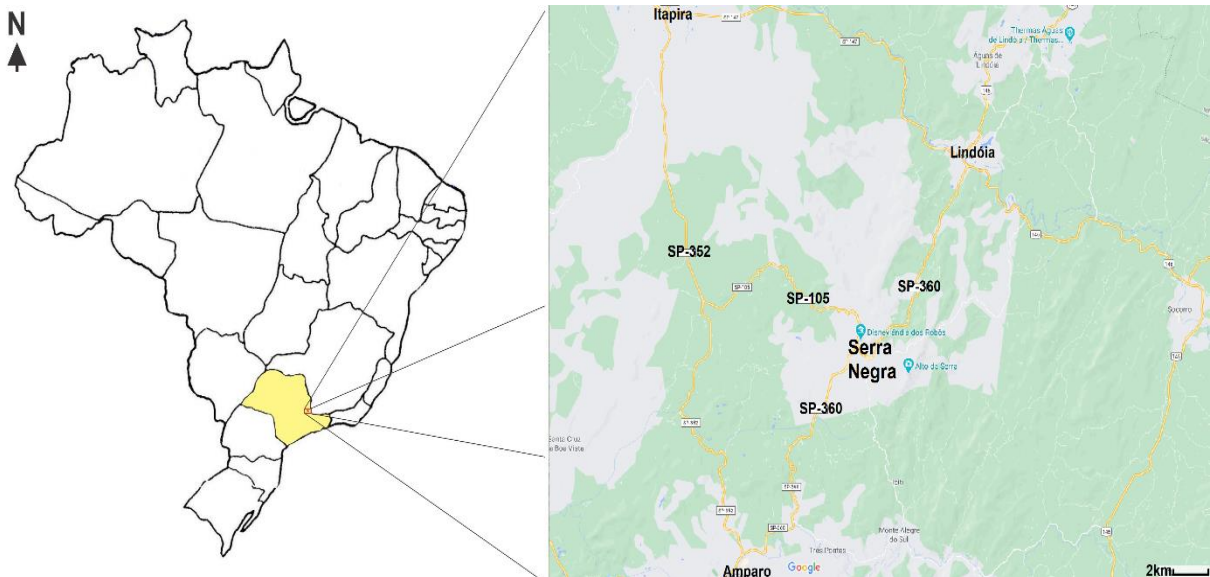
1.2. Objetivos e Justificativas

O objetivo deste projeto consiste em realizar investigação hidroquímica com base na análise de parâmetros físico-químicos e químicos importantes para águas potáveis, tais como pH, Sólidos Totais Dissolvidos (STD), condutividade, alcalinidade e principais ânions e cátions dissolvidos. Questões radiológicas também são consideradas neste estudo a partir da averiguação da radioatividade alfa e beta total nas águas. Tais estudos são importantes no país, pois, devido à escassez de dados relacionados a esses parâmetros em águas brasileiras, este trabalho permite novo levantamento de dados químicos extremamente importantes se tratando de águas potáveis, principalmente para esta região.

1.3. Localização da área de estudo

A área de estudo localiza-se na cidade de Serra Negra, interior do Estado de São Paulo, a uma latitude 22°36'44”S e longitude 46°42'02”W, e altitude de 925m. A cidade pertence ao chamado Circuito das Águas Paulistas, juntamente com as cidades Águas de Lindóia, Amparo, Holambra, Jaguariúna, Lindóia, Monte Alegre do Sul, Pedreira e Socorro. Todas essas cidades são turísticas e procuradas ao longo do ano por pessoas que buscam tratamentos terapêuticos por meio de suas águas. O acesso à cidade de Serra Negra se dá por rodovias, como a SP-360, tanto na direção Lindóia – Serra Negra, quanto Amparo – Serra Negra; e também a SP-352 que se torna SP-105 na direção Itapira – Serra Negra (Figura 1).

Figura 1. Localização da área de estudo, em zoom no centro da imagem a cidade de Serra Negra (SP) contornada pelas principais cidades e vias de acesso pela região.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2. Fundamentação Teórica

2.1. A radioatividade no ambiente geológico

A radioatividade natural é basicamente gerada pelo decaimento de radionuclídeos cosmogênicos (^{14}C , ^{26}Al , ^{10}Be , ^3H e ^{36}Cl) e radionuclídeos associados com o ambiente geológico (principalmente ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e ^{40}K) (BENTLEY et al., 1986; FAURE E MENSING, 2005). Os radionuclídeos ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th originam séries de decaimentos com grande número de descendentes, além de distintos isótopos de Pb como membros finais estáveis, como observado na Figura 2. Estes elementos, juntamente com o K, estão presentes na litosfera, desde a formação da Terra e ainda constituem um dos maiores contribuintes para a radioatividade ambiental e caracterização radiológica das águas (CASAGRANDE E BONOTTO, 2018). A presença destes elementos extrapola as esferas da lito, hidro e biosfera, e engloba toda interface líquido-sólido, graças aos processos de lixiviação do material constitutivo das rochas (BONOTTO et al., 2009).

Figura 2. Séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th com indicações do tempo de meia vida dos diferentes radionuclídeos.

	U-238					Th-232					U-235						
U	U-238 4,49Ga		U-234 248ka										U-235 0,71Ga				
Pa	↓	Pa-234 1,18m	↓										↓	Pa-231 34,3ka			
Th	Th-234 24,1 d		Th-230 75ka				Th-232 13,9Ga	Th-228 1,90a					Th-231 25,6h	↓	Th-227 18,6d		
Ac			↓				↓	Ac-228 6,13h	↓				Ac-227 22,0a	↓			
Ra			Ra-226 1622a				Ra-228 6,7a	Ra-224 3,64d							Ra-223 11,1d		
Fr			↓					↓							↓		
Rn			Rn-222 3,83d					Rn-220 54,5s							Rn-219 3,92s		
At			↓					↓							↓		
Po			Po-218 3,05m	Po-214 0,16ms	Po-210 138d			Po-216 0,16s	Po-212 0,3 s	65%					Po-215 1,8ms		
Bi			↓	Bi-214 19,7m	↓	Bi-210 50d		↓	Bi-212 60,5m	↓					↓	Bi-211 2,16m	
Pb			Pb-214 26,8m	Pb-210 22,2a	Pb-206			Pb-212 10,6h	↓	Pb-208	35%				Pb-211 36,1m	↓	Pb-207
Tl									Tl-208 3,1m							Tl-207 4,79m	

Fonte: Ku (1976)

Neste trabalho, a técnica utilizada busca avaliar as radioatividades alfa e beta total nas águas potáveis, compreendendo análises combinadas de espectrometria gama e alfa. A espectrometria gama é um método não destrutivo que apresenta muitas vantagens do ponto de vista técnico sobre a espectrometria beta, incluindo a identificação e quantificação de radionuclídeos emissores de partículas beta. A espectrometria alfa é baseada na medição direta de algumas partículas alfa geradas nas séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th (BONOTTO et al., 2009) (Tabela 1).

Tabela 1. Partículas alfa geradas nas séries de decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%

Série Decaimento ^{238}U			Série Decaimento ^{235}U		
Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade Absoluta (%)	Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade Absoluta (%)
^{238}U	4,15	20,9	^{235}U	4,21	5,7
	4,2	79		4,37	17
^{234}U	4,72	28,4	4,4	55	
	4,77	71,4	4,41	2,1	
^{230}Th	4,62	23,4	4,5	1,7	
	4,69	76,3	4,56	4,2	
^{226}Ra	4,6	5,6	4,6	5	
	4,78	94,4	^{231}Pa	4,68	1,5
^{222}Rn	5,49	99,9		4,74	8,4
^{218}Po	6	100	4,85	1,4	
^{214}Po	7,69	100	4,93	3	
^{210}Po	5,3	100	4,95	22,8	
			5,01	25,4	
			5,03	20	
			5,06	11	
			^{227}Th	5,67	2,1
				5,69	1,5
			5,7	3,6	
			5,71	8,3	
			5,713	4,9	
			5,76	20,4	
			5,81	1,3	
			5,87	2,4	
			5,96	3	
			5,98	23,5	
			6	2,9	
			^{223}Ra	6,04	24,2
				5,43	2,3
			5,54	9,2	
			5,61	25,7	
			5,72	52,6	
			5,75	9,2	
			^{219}Rn	6,42	7,5
				6,55	12,9
			6,82	79,4	
			^{215}Po	7,39	100
				^{211}Bi	6,28
^{212}Po	8,78	100	6,62		83,8

Fonte: Chu et al. (1999)

Com relação às emissões gama relacionadas ao decaimento beta, de acordo com a Tabela 2, nota-se que os principais nuclídeos emissores β^- da série de decaimento do ^{232}Th são ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl . As melhores emissões de raios gama para a identificação de nuclídeos emissores β^- nesta série de decaimento são de 0,239 MeV (^{212}Pb), 0,338 MeV (^{228}Ac), 0,583 MeV (^{208}Tl), 0,911 + 0,969 MeV (^{228}Ac) e 2,614 MeV (^{208}Tl) (BONOTTO et al., 2009).

Os principais nuclídeos emissores β^- da série de decaimento do ^{238}U são ^{234}Th , ^{234}Pa , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{210}Pb e ^{210}Bi . Assim, segundo Bonotto et al. (2009) as melhores emissões de raios gama para identificar nuclídeos emissores β^- nesta série são 0,295 MeV (^{214}Pb), 0,352 MeV (^{214}Pb), 0,609 MeV (^{214}Bi), 1,12 MeV (^{214}Bi) e 1,764 MeV (^{214}Bi). Já os principais nuclídeos emissores β^- da série de decaimento do ^{235}U são ^{231}Th , ^{227}Ac , ^{211}Pb e ^{207}Tl . Entretanto, neste caso, como nenhuma emissão gama foi relatada por Chu et al. (1999) para ^{227}Ac e ^{207}Tl para uma intensidade absoluta superior a 1%, a emissão mais apropriada para a obtenção dos dados de raios gama seria a de 0,026 MeV (^{231}Th) para identificar a radioatividade beta na série de decaimento do ^{235}U . Como baixas emissões de energia (dentro da faixa de energia dos Raios-X) tornam a medição inapropriada (BONOTTO et al., 2009), estas emissões não foram utilizadas nesse trabalho.

Tabela 2. Emissões gama relacionadas ao decaimento beta das séries do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , cuja intensidade absoluta é maior que 1%

Série Decaimento ^{238}U			Série Decaimento ^{232}Th			Série Decaimento ^{235}U		
Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade Absoluta (%)	Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade Absoluta (%)	Nuclídeo	Energia (MeV)	Intensidade Absoluta (%)
^{234}Th	0,063	4,8	^{228}Ra	0,014	1,6	^{231}Th	0,026	14,5
	0,092	2,8		^{228}Ac	0,099		1,3	0,084
^{214}Pb	0,093	2,8			0,129	2,4	^{211}Pb	0,405
	0,053	1,2		0,209	3,9	0,427		1,8
	0,242	7,4		0,27	3,5	0,832		3,5
	0,295	19,3		0,328	3			
	0,352	37,6		0,338	11,3			
^{214}Bi	0,786	1,1		0,409	1,9			
	0,609	46,1		0,463	4,4			
	0,665	1,5		0,772	1,5			
	0,768	4,9		0,794	4,2			
	0,806	1,2		0,836	1,6			
	0,934	3		0,911	25,8			
	1,12	15,1		0,965	5			
	1,115	1,6		0,969	15,8			
	1,238	5,8		1,588	3,2			
	1,281	1,4		1,631	1,5			
	1,378	4	^{212}Pb	0,239	43,3			
	1,402	1,3			0,3	3,3		
	1,408	2,2	^{212}Bi	0,04	1,1			
	1,509	2,1			0,727	6,6		
1,661	1,2		0,785	1,1				
1,73	2,9		1,62	1,5				
1,764	15,4	^{208}Tl	0,277	6,3				
1,847	2,1			0,511	22,6			
2,118	1,1			0,583	84,5			
2,204	5,1			0,763	1,8			
^{210}Pb	2,448	1,6		0,86	12,4			
	0,046	4,2		2,614	99			

Fonte: Chu et al. (1999)

2.2. Parâmetros hidroquímicos

De modo geral, a composição química das águas depende, em primeiro momento, da relação de seus minerais dissolvidos. Toda água dissolve e mantém em solução grande variedade de constituintes de material particulado em suspensão, em diferentes concentrações. Este parâmetro é importante para as águas de todos os tipos, inclusive potáveis, e varia muito dependendo das condições climáticas locais e hidrológicas da bacia de drenagem, do tipo de corpo d'água, da composição mineralógica do regolito e substrato rochoso, das influências antropogênicas, entre outras.

Todo o material em solução é chamado de Sólidos Totais Dissolvidos (STD). Assim, esse material (em unidade de massa por volume) representa o resíduo sólido

remanescente após a evaporação até secagem do volume filtrado conhecido da amostra de água. Geralmente, a composição desse resíduo consiste em partículas inorgânicas e pequenas quantidades de matéria orgânica.

Nas águas subterrâneas, as concentrações de STD variam bastante, conforme observado na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação das águas segundo critérios salinos

Categoria	STD (mg/L) ou (g/m³)
Água doce (fresh)	0 - 1.000
Água salobra	1.000 - 10.000
Água salgada	10.000 - 100.000
Água hipersalgada (salmoura)	> 100.000

Fonte: Fetter (2000)

Outro parâmetro, que está intimamente ligado aos STD, é a condutividade. Estes ligam-se pela relação diretamente proporcional em que, à medida que há o aumento dos STD, normalmente também há o aumento da condutividade. Este parâmetro representa a capacidade da água de conduzir corrente elétrica e depende, além das quantidades de sais presentes na água, da temperatura e da concentração iônica.

O pH também é importante em se tratando de águas para o consumo humano. O pH de uma solução é o logaritmo negativo da concentração do íon H⁺. A escala do pH varia de 0 a 14 sendo: 7 considerada água neutra; >7 considerada água básica; <7 considerada água ácida. A questão de neutralidade é importante pois relaciona-se com a sua constante de ionização a 25° C, que é de 10⁻¹⁴, sendo modificada pela variação da temperatura. Este parâmetro apresenta grande influência sobre o ecossistema aquático no que diz respeito aos efeitos na fisiologia dos seres vivos e na importância de sua contribuição na dissolução e/ou precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados (LUNARDI, 2016). A Portaria nº 2914 de 12 dez. 2011 do Ministério da Saúde determina padrão de potabilidade entre 6,0 e 9,5 para águas de abastecimento público.

A alcalinidade da água consiste na sua propriedade de neutralizar o meio ácido, sendo expressa em termos de quantidades equivalentes de bicarbonato (HCO₃⁻), carbonato (CO₃²⁻) ou hidróxidos (OH⁻). Íons bicarbonato, em menor

quantidade, carbonatos, dissolvem-se durante a passagem das águas nas rochas e solos.

O sistema carbonático controla diretamente os valores de pH. Em sistema aberto, a degradação da matéria orgânica torna o pH ácido (<6,3), com maior abundância de H₂CO₃. Já em sistema fechado, observa-se uma evolução do pH para condições mais alcalinas (>10,3), com o predomínio do CO₃, que possibilita a precipitação, ou saturação do sistema, em calcita. Por fim, entre os dois sistemas citados, identifica-se um sistema intermediário, com o domínio do bicarbonato e pH entre 6,3 e 10,3. (APPELO & POSTMA, 2005; CLARK, 2015 apud QUAGGIO, 2020).

No geral, águas com pH=12 ou acima possuem hidróxidos, pH entre 12 e 8 possuem carbonato e bicarbonato, pH entre 8 e 4,5 possuem bicarbonato e pH<4,5 possuem ácido livre além de ácido carbônico.

2.3. Contexto geológico e hidrogeológico da área de estudo

2.3.1. Província hidrogeológica Escudo Oriental do Sudeste

A Província hidrogeológica Escudo Oriental do Sudeste, juntamente com a Província Escudo Oriental do Nordeste, faz parte da unidade Província Escudo Oriental (MENTE et al., 1981). Nesta província predominam rochas cristalinas como gnaisses, xistos, migmatitos, granitos, quartzitos, entre outras.

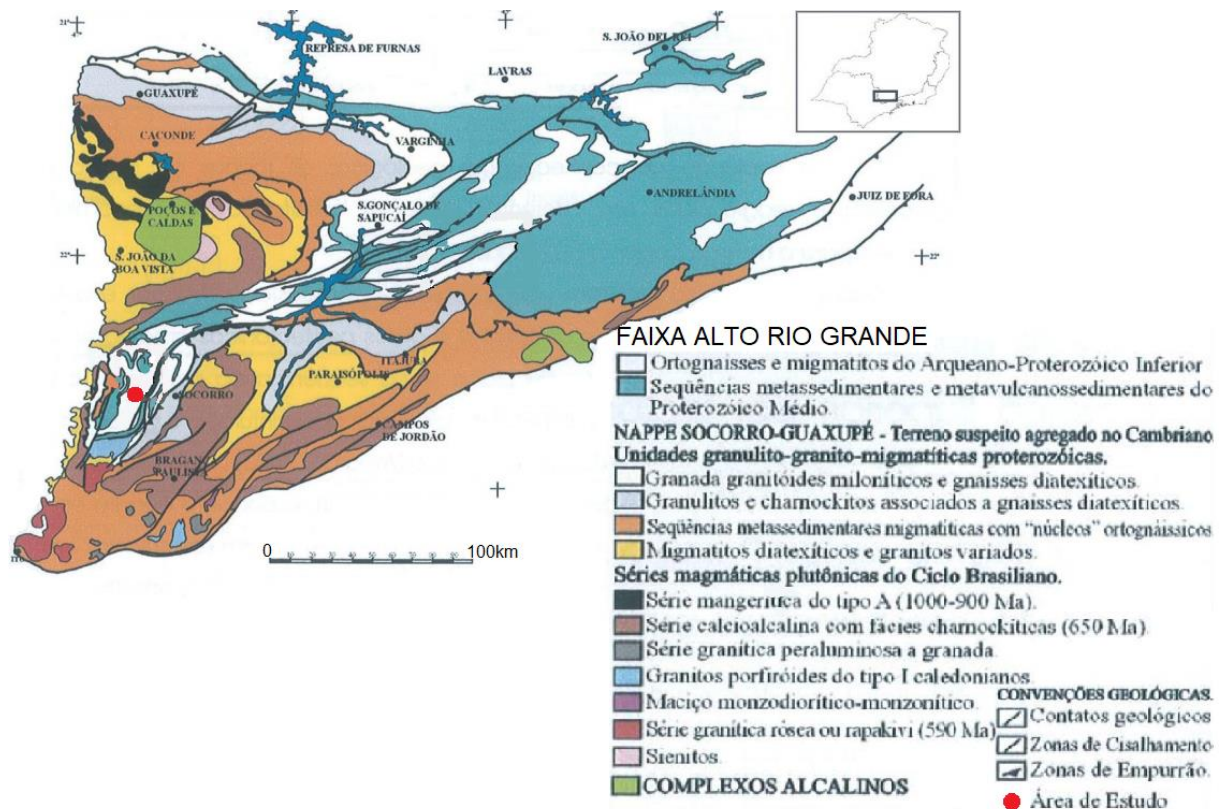
A cidade de Serra Negra situa-se na Faixa Alto do Rio Grande, unidade tectônica Mesoproterozóica marginal ao Cráton do São Francisco com fragmentos Arqueanos e Paleoproterozóicos retrabalhados durante o Ciclo Brasileiro (HASUI e OLIVEIRA, 1984; CAMPOS NETO, 1991). Na sua parte meridional, a Faixa possui orientação N-S com inflexão para NE-SW à medida que se caminha para nordeste da unidade. Essa faixa de dobramentos é delimitada por falhas e zonas de cisalhamento pelo Complexo Guaxupé a noroeste e pelo Complexo Socorro ao sul (CASAGRANDE, 2016) (Figura 3).

As unidades mais antigas, Arqueanas e Neoproterozóicas, são os complexos Amparo e São Gonçalo do Sapucaí e de maneira mais restrita os Gnaisses Heliadora e Associação Máfico-Ultramáfica de Arcadas. O Complexo Amparo, principal porção que está situada a cidade de Serra Negra (SP), encontra-se a SW da faixa e é caracterizado por migmatitos estromáticos e flebíticos exibindo

deformação intensa, cortado por diques de biotita anfibolitos, além de ortognaisses afetados por anatexia (CASAGRANDE, 2016). Já o Complexo São Gonçalo do Sapucaí é representado por horblenda-biotita gnaisses tonalito-granodioríticos e situa-se principalmente à NW da Falha de Três Corações (CAMPOS NETO et al., 1990). Estruturalmente, a região sofreu evolução polifásica e policíclica com eventos que remontam do Arqueano até o Proterozóico Superior (CAMPOS NETO et al., 1990).

A cidade de Serra Negra (SP) também apresenta, além das rochas do Complexo Amparo, as rochas do Complexo São Gonçalo do Sapucaí, e possivelmente, rochas do Grupo Itapira (caracterizado litologicamente por muscovita-biotita gnaisses quartzosos, muscovita quartzito, cianita-sillimanita-granadabiotita-muscovita-quartzo xistos, gonditos, calciossilicáticas e anfibolitos) (CAMPOS NETO et al., 1990). Rochas relacionadas ao Granito-Gnaiss Taguar e a depósitos aluvionares recentes também podem ser encontradas, mas em menor escala (MORAIS, 1999).

Figura 3. Faixa Alto Rio Grande com a Nappe Socorro-Guaxupé. O ponto vermelho representa o município de Serra Negra (SP).



Fonte: Modificado de Campos Neto (1990)

2.3.2. Hidrogeologia local

A cidade de Serra Negra (SP) pertence à Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) nº 9 – Mogi Guaçu, que é composta por 38 municípios, destes 58% se utilizam parcial ou totalmente de águas subterrâneas para abastecimento público. Serra Negra está inserida dentro do sistema de aquífero Pré-Cambriano (SAC), o qual apresenta uma vazão média que varia de 3 a 23 m³/h, livres ou semiconfinados (CETESB, 2016). Esse aquífero é caracterizado por rochas cristalinas sendo, portanto, do tipo fraturado com um potencial hidrogeológico na região de fraco a médio (MENTE, 2009). Del Rey (1989) relacionou a maioria das fontes da região a famílias de fraturas de orientação N70E-EW, N70W-EW e N10W-N30E, ligadas a Falha de Monte Sião, com áreas de recarga limitadas a porções topograficamente mais elevadas e com circulação que pode atingir até 2.000 metros de profundidade.

3. Material e Métodos

3.1. Revisão bibliográfica

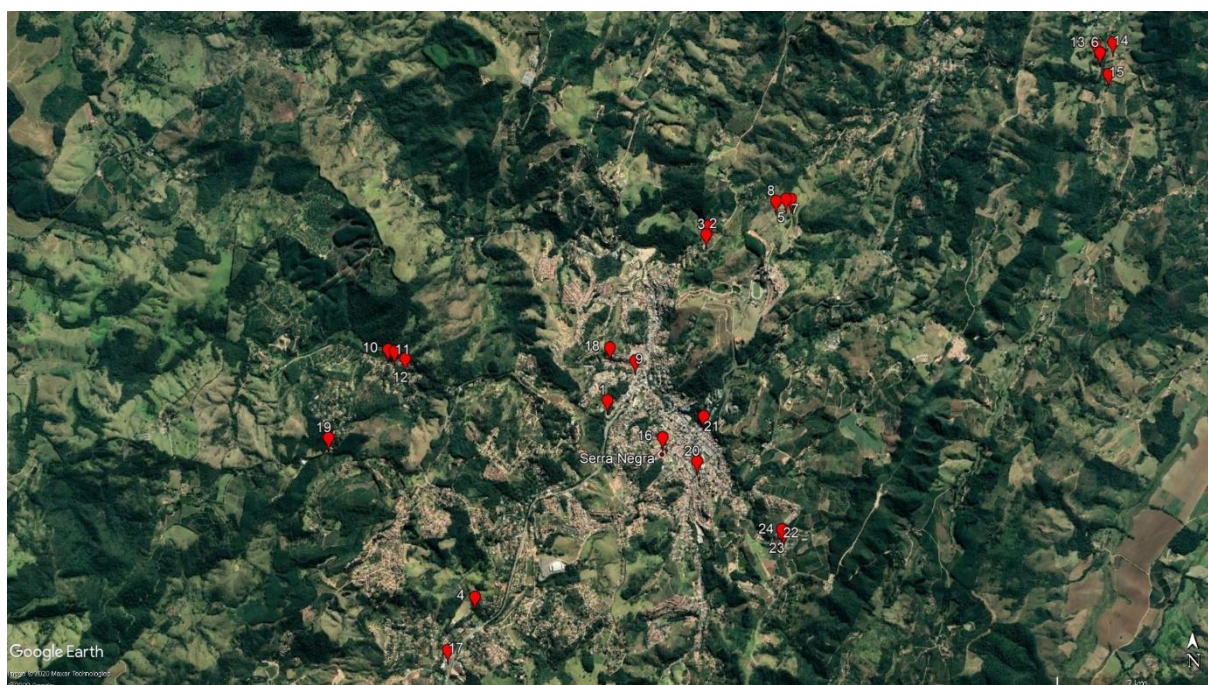
Inicialmente, realizou-se extensa pesquisa bibliográfica relacionada aos temas do trabalho, tanto no âmbito da radioatividade em águas quanto aos seus parâmetros físico-químicos. Tal levantamento ocorreu por meio de artigos publicados, consulta a periódicos, revistas, livros, mapas e trabalhos acadêmicos de todos os níveis envolvendo a caracterização radiológica, metodologias analíticas, geologia, hidrogeologia e a hidro-físico-química das águas na área. Foram utilizados os acervos bibliográficos da UNESP Rio Claro, bancos de dados online, arquivos do orientador, além de sites especializados na divulgação do conhecimento científico em forma de artigos e textos técnicos.

3.2. Amostragem

Águas subterrâneas com captação e ingestão elevada e que não apresentam nenhum tipo de registro e/ou estudo de medição de radioatividade alfa e beta total e análises de parâmetros hidroquímicos foram escolhidas para o estudo. A coleta das

águas foi realizada durante o mês de agosto de 2019 até meados de janeiro do ano seguinte. As localidades escolhidas podem ser vistas na Figura 4 e todas as informações referentes a cada um dos pontos podem ser encontradas na tabela no Anexo 1. Foram coletadas 24 amostras de água de diferentes pontos da cidade para a realização das medidas. As amostras foram armazenadas em recipientes de polietileno de 2,5 l de volume, devidamente lacrados, etiquetados e transportados para análise nas dependências do LABIDRO – Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Departamento de Geologia do IGCE-UNESP-Câmpus de Rio Claro.

Figura 4. Imagem de satélite do município de Serra Negra (SP) com a localização dos 24 pontos de coleta de amostras de águas subterrâneas.



Fonte: Google Earth, 2020

3.3. Metodologia

3.3.1. Radioatividade alfa e beta total

3.3.1.1. Etapas de calibração

3.3.1.1.1. Calibração em energia do sistema espectrométrico gama

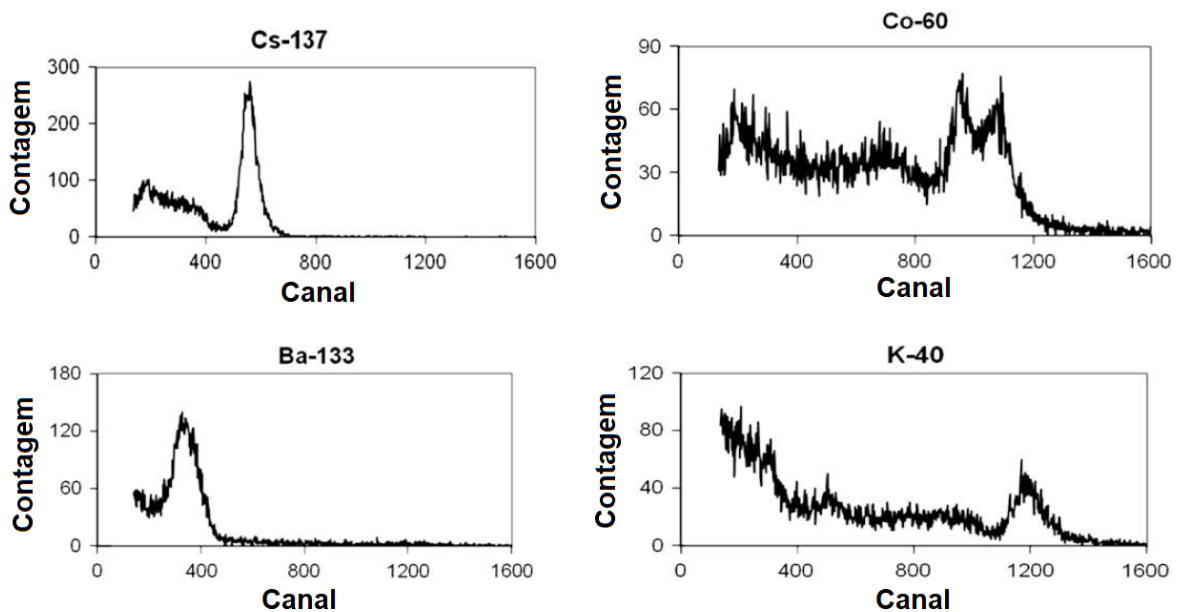
Foi utilizado um detector de cintilação de NaI(Tl) 3"×3" para aquisição dos dados gama espectrométricos. Este detector conta com sistema de espectrometria gama que usa um analisador multicanal de 2048 canais munido do hardware ORTEC ACE 2K, controlado pelo software MAESTRO.

A calibração em energia deste sistema foi realizada utilizando-se: 1) duas fontes radioativas: ^{137}Cs (energia dos raios $\gamma = 0,66 \text{ MeV}$) e ^{60}Co (energia $\gamma = 1,17$ e $1,33 \text{ MeV}$); 2) uma solução contendo ^{133}Ba (energia $\gamma = 0,36 \text{ MeV}$); 3) KCl puro em pó (52% em peso em K) como uma fonte de ^{40}K (energia $\gamma = 1,46 \text{ MeV}$) (BONOTTO et al., 2009). Os espectros gama obtidos para esses núclídeos são mostrados na Figura 5. Dessa forma, os canais identificados nos espectros gama e a energia de raios gama possibilitaram a geração da curva de calibração em energia do espectrômetro gama (Figura 6), a qual apresenta a relação:

$$E = 0,001256Ch$$

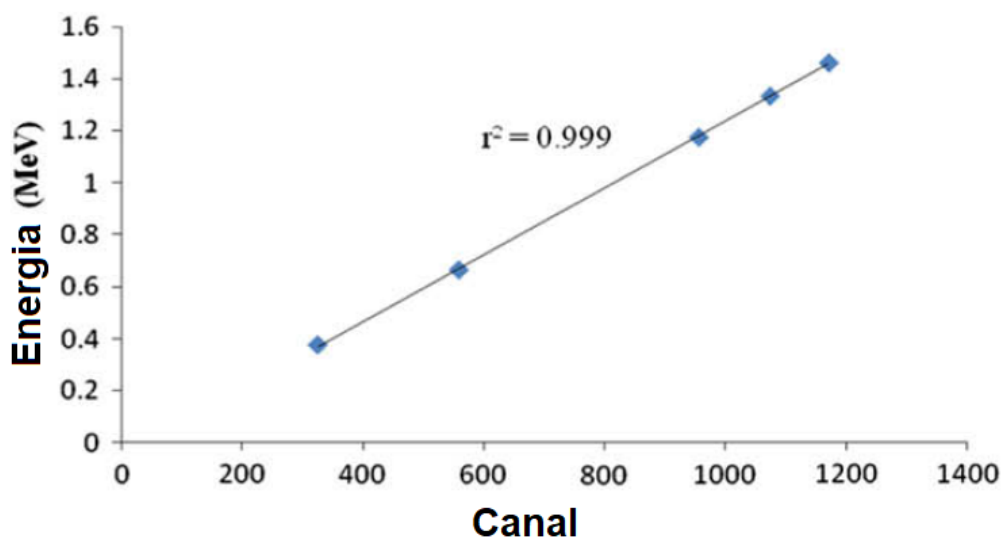
onde E é a energia (em MeV) e Ch é o número do canal no analisador multicanal.

Figura 5. Espectros gama dos radionuclídeos ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{133}Ba e ^{40}K .



Fonte: Bonotto et al. (2009)

Figura 6. Curva de calibração em energia do espectrômetro gama, segundo a relação $E = 0,001256Ch$. Cada ponto em azul representa o canal do pico associado a cada radionuclídeo, conforme a Figura 5.



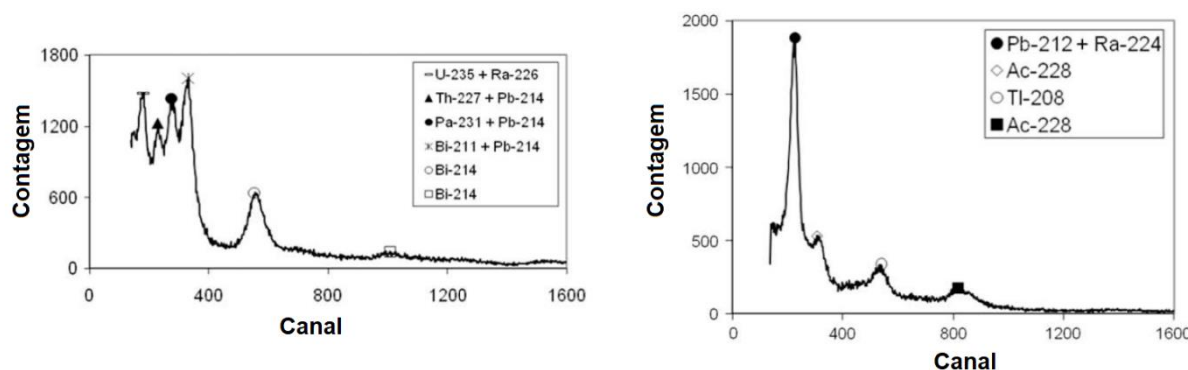
Fonte: Bonotto et al. (2009)

Desse modo, gerada a curva de calibração, foi possível usá-la para identificar a presença dos principais radionuclídeos emissores β^- nas séries de decaimento do ^{238}U e ^{232}Th . Para tanto, foram usados espectros gama obtidos a partir da análise de padrões de pechblenda (NBL-101A, 1% urânio) e de areia monazita (NBL-106A, 1% de tório) produzidos pelo laboratório New Brunswick (NBL), Departamento de Energia, Argonne, IL, EUA.

Os espectros gama obtidos para estes padrões são mostrados na Figura 7. Foi possível observar que os principais fotopicos de nuclídeos emissores β^- identificados na série do ^{238}U foram: ^{214}Pb (0,242, 0,295 e 0,352 MeV) e ^{214}Bi (0,609 e 1,12 MeV) (Figura 7, esquerda). Além disso, um fotopico ^{226}Ra associado (0,186 MeV – emissor α) também é visualizado no espectro da mesma figura, assim como os descendentes do ^{235}U (emissores α): ^{227}Th (0,236 MeV), ^{231}Pa (0,300 MeV) e ^{211}Bi (0,351 MeV), os quais exibem energia de raios γ que se sobrepõe àqueles associados aos três fotopicos de ^{214}Pb (emissor β^-). Entretanto, a contribuição do ^{235}U nas águas foi desconsiderada nesse trabalho em razão de sua pequena proporção isotópica natural (0,7204%), uma vez que os picos associados ao ^{235}U só apareceram no espectro observado devido a sua alta concentração no padrão analisado (BONOTTO et al., 2009).

Os principais fotopicos de núclídeos emissores β^- observados para ^{232}Th foram: ^{212}Pb (0,239 MeV), ^{228}Ac (0,338 e 0,911 – 0,969 MeV) e ^{208}Tl (0,583 MeV) (Figura 7, direita). Ademais, ocorre novamente sobreposição, agora do ^{224}Ra (emissor α), que se sobrepõe ao ^{212}Pb (0,239 MeV) (emissor β^-).

Figura 7. Espectros de emissão gama nos padrões de pechblenda, à esquerda e areia monazita, à direita.



Fonte: Bonotto et al. (2009)

Por fim, o sistema espectrométrico gama utilizado neste trabalho foi calibrado para realizar leituras no intervalo de 0,4 – 2,0 MeV, devido a leituras inapropriadas que podem ocorrer em emissões γ de alta energia neste tipo de detector. Desse modo, neste intervalo, é possível obter as informações desejadas sobre a radioatividade natural em relação aos radionuclídeos mais comuns emissores β^- .

3.3.1.1.2. Calibração em energia do sistema espectrométrico alfa

Foram utilizados quatro detectores de barreira de superfície de Si(Au), com profundidade de depleção de 0,1 mm e área superficial de 200 mm² para a aquisição dos dados alfa espectrométricos. Eles foram inseridos em câmaras a vácuo que possibilitaram a geração das contagens totais alfa. Os espectrogramas alfa foram gravados em quatro analisadores multicanais de 1024 canais a partir da unidade EG&G ORTEC 919, controlada pelo software MAESTRO.

A calibração em energia do sistema foi realizada usando fonte radioativa preparada no *Centre des Faibles Radioactivités*, CNRS-CEA, Gif-sur-Yvette, França, contendo 0,91 Bq de ^{238}U . Além disso, a mesma fonte incluiu ^{234}U (energia de

partícula α = 4,77 MeV) e 0,17 Bq de ^{232}U , isótopo de urânio artificial produzido no reator nuclear por ativação de nêutrons de ^{232}Th . Ele apresenta meia-vida de 68,9 anos e cria ^{228}Th pela emissão de uma partícula α de 5,3 MeV de energia (CHU et al., 1999).

É possível que haja certa contaminação dos detectores de silício pela implantação dos radionuclídeos neste tipo de análise. Tal contaminação foi evitada ao manter distância aproximada de 0,5 cm entre o detector e a fonte radioativa, além de manter atmosfera residual dentro da câmara de vácuo (pressão aproximada de 1.3 Pa) (VAN, 1973 apud BONOTTO et al., 2009).

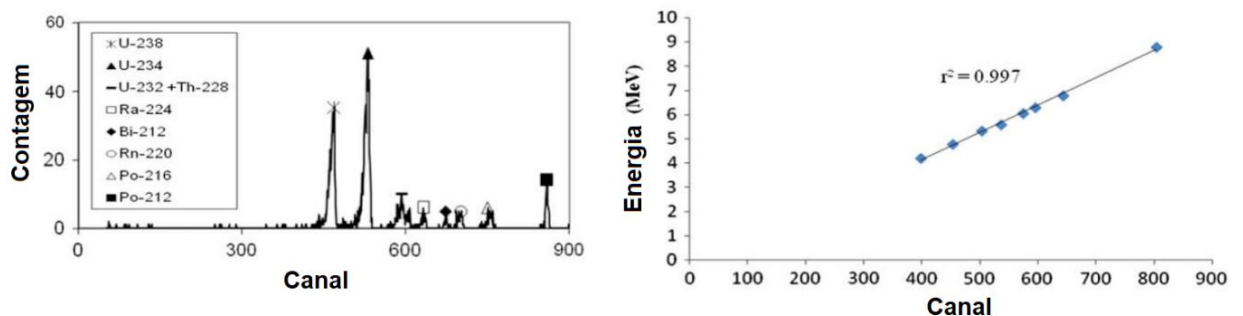
A presença de $^{232}\text{U} - ^{228}\text{Th}$ no padrão utilizado para calibração é apropriado porque ^{228}Th e seus descendentes são radionuclídeos de ocorrência natural pertencentes à série de decaimento do ^{232}Th . Conseqüentemente, radionuclídeos de ambas as séries de decaimento (^{238}U e ^{232}Th) podem ser identificados simultaneamente em leitura única (BONOTTO et al., 2009).

O espectro alfa obtido para os isótopos de urânio natural ^{238}U e ^{234}U mais ^{232}U e seus respectivos descendentes para um dos quatro detectores são mostrados na Figura 8, à esquerda. Os canais identificados no espectro alfa e as energias das partículas α correspondentes permitiram a geração da curva de calibração em energia do espectrômetro alfa (Figura 8, direita), isto é:

$$E = 0,01075Ch$$

onde E é a energia (em MeV) e Ch é o número do canal no analisador multicanal.

Figura 8. À esquerda, emissões de partículas alfa pela fonte radioativa contendo ^{238}U , ^{234}U e ^{232}U +filhos. À direita, curva de calibração em energia do espectrômetro para leituras de partículas alfa. Cada ponto azul representa um pico associado a cada radionuclídeo de acordo com o gráfico à esquerda.



Fonte: Bonotto et al. (2009)

3.3.1.1.3. Calibração em atividade do sistema espectrométrico gama

O espectrômetro gama foi calibrado usando a série de decaimento do ^{232}Th . Padrões de areia monazítica NBL com diferentes concentrações de tório (106-A, 107-A, 108-A, 109-A e 110-A) foram selados em recipientes cilíndricos de alumínio e submetidos a espectroscopia gama em detector de cintilação de NaI(Tl) 3"×3". A energia de raios gama de 2,614 MeV do ^{208}Tl permitiu a avaliação da atividade (2,24 Bq/g) de uma amostra bem homogeneizada (35 g) de sedimentos de corrente do Morro do Ferro, Poços de Caldas, Brasil (MANCINI, 2002). Quantidades diferentes desta matriz e adições de SiO_2 puro foram utilizadas para obter concentrações variáveis de atividade de ^{232}Th e seus filhos, em equilíbrio radioativo com o pai ^{232}Th (BONOTTO et al., 2009). As fontes foram colocadas em frascos adequados para inserção no detector de cintilação NaI(Tl). Os fotopicos observados associados a núclídeos emissores β^- na faixa de energia proposta (0,4 – 2 MeV) foram: ^{208}Tl (0,583 MeV) e ^{228}Ac (0,911–0,969 MeV), conforme resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Leituras gama na faixa 0,4 – 2 MeV para ^{232}Th e seus filhos nas amostras de sedimentos usados como padrões

SCMF Peso (g)	Peso SiO ₂ (g)	Canal	Contagem total	Tempo da contagem (s)	Taxa de contagem total (cps)	Taxa de contagem liquida (cps)	Atividade (Bq)
13	0	402-1990	109.39	11.933	9,17	7,91	29,08
6,9	6,1	402-1990	195.547	29.565	6,61	5,36	15,44
3	10	402-1990	189.379	49.501	3,82	2,57	6,71
1	12	402-1990	147.589	68.092	2,17	0,92	2,24
BG		402-1990	128.13	102.342	1,25		

SCMF: Sedimento de corrente do Morro do Ferro, Poços de Caldas, Brasil. (Mancini, 2002).

cps: contagens por segundo.

Bq: Bequerel

BG: *background* (radiação de fundo).

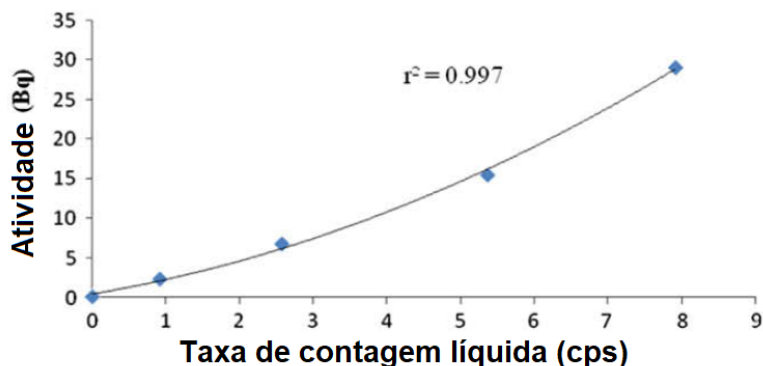
Fonte: Bonotto et al. (2009)

Com os dados foi possível gerar a curva de calibração da atividade gama (Figura 9), a qual é polinomial e segue a relação:

$$A = 0,2373T^2 + 1,7612T$$

onde A é a atividade (em Bq) e T é a taxa de contagem líquida (em cps).

Figura 9. Curva de calibração em atividade dos radionuclídeos emissores gama.



Fonte: Bonotto et al. (2009)

Dessa forma, a atividade gama obtida pelo procedimento descrito forneceu informações diretas sobre a presença de emissão β^- dos radionuclídeos ^{208}Tl e ^{228}Ac nos sedimentos utilizados, que estão em equilíbrio radioativo com ^{232}Th . Tal condição de equilíbrio indica que as atividades gama e beta estão diretamente ligadas, permitindo, assim, afirmar que a “atividade gama total” corresponde igualmente à “atividade beta total” (BONOTTO et al., 2009).

Ademais, utilizando-se de critérios estatísticos, foi possível encontrar o nível crítico de detecção (L_c), expresso em número de contagens como $L_c = 2,33 (B)^{1/2}$ (CURRIE, 1968), onde B é o número de contagens da radiação de fundo (*background*). Outro parâmetro seria o limite de detecção (L_d) expresso por $L_d = 2,71 + 4,65 (B)^{1/2}$ (CURRIE, 1968), contudo, este parâmetro é avaliado somente quando as contagens líquidas em uma determinada região espectral são menores que L_c . Desse modo, encontrou-se a estimativa de L_c em número de contagens total, taxa de contagem e atividade segundo os dados da Tabela 4, ou seja, 834 contagens, 0,008 cps e 0,03 Bq, respectivamente. Assim, caso 1 litro de amostra de água seja analisado, então, o valor L_c correspondente seria de 0,03 Bq/l, o qual é muito abaixo da referência para atividade beta total proposto pela OMS (2011) para águas, de 1Bq/l. Indicando que o procedimento realizado de calibração é adequado, e a técnica é válida.

3.3.1.1.4. O efeito da salinidade nas medições beta total

Com o objetivo de avaliar se a salinidade interfere nas medições, quantidade conhecida de ^{232}U (0,2825 Bq) foi adicionada a soluções de KCl em concentração (entre 1 e 1000 mg/l) e condutividade (entre 22 e 2100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) variáveis. O volume inicial de cada solução foi de 1 litro, que foi posteriormente evaporado a 80-90 °C até volume final de 12 ml, e armazenado em frasco de vidro adequadamente dimensionado para inserção no detector de cintilação de NaI(Tl) 3"×3" (Tabela 5).

Tabela 5. Leituras gama e alfa nas soluções contendo diferentes concentrações de KCl e 0,2825 Bq de ^{232}U

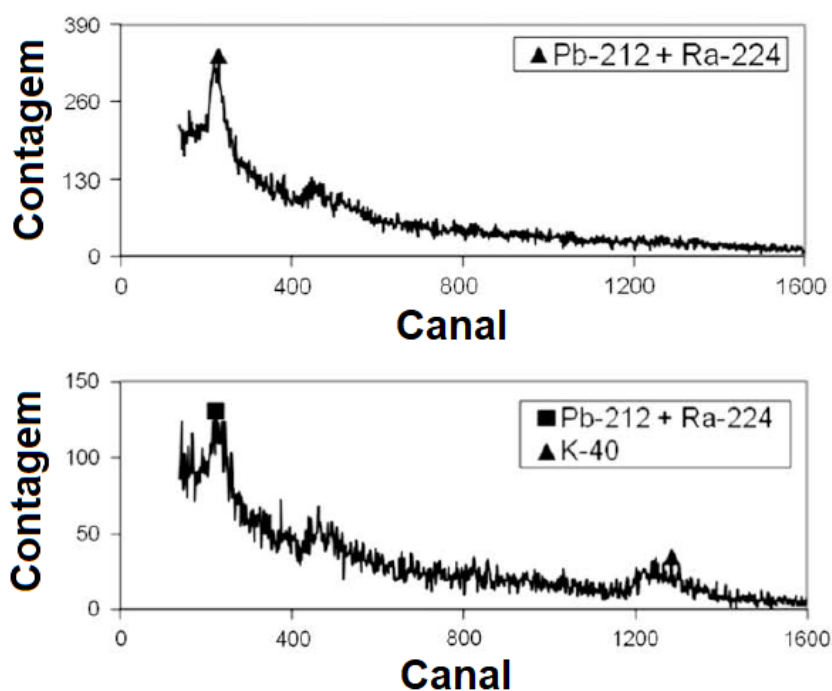
Concentração (mg/l)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Contagem Gama			Contagem Alfa		
		Tempo da contagem (s)	Contagem total	Taxa de contagem líquida (cps)	Tempo da contagem (s)	Contagem total	Taxa de contagem líquida (cps)
1	22	37.260	5.625	<Lc	75.501	14.456	0,1908
5	30	8.083	1.225	<Lc	105.972	6.854	0,0611
10	24	51.340	8.044	0,0045	101.279	20.479	0,2015
50	95	9.649	1.587	0,0123	31.180	905	0,0286
100	167	8.962	1.467	0,0115	83.563	2.736	0,0308
250	650	4.619	875	0,0372	36.361	2.192	0,0596
500	2120	6.085	1.367	0,0724	31.187	1.454	0,0430
750	1930	5.071	1.237	0,0918	36.144	3.176	0,0859
1000	1030	15.336	4.252	0,1251	83.201	313	0,0030
BG		78.591	11.961		89.736-190.996	76-441	

Fonte: Bonotto et al. (2009)

Os espectros gama relacionados a cada solução permitiu a identificação da presença de descendentes do ^{232}U , como ^{212}Pb e ^{224}Ra em todos os níveis de concentração das soluções (Figura 10), o que permite confirmar a aplicabilidade do método para diferentes valores de salinidade.

Concentrações de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) entre 10 e 500 mg/l representam intervalo útil para avaliação da palatabilidade da água, uma vez que, como água potável, torna-se desagradável valores superiores a 1000 mg/l no que diz respeito a este parâmetro (OMS, 2011).

Figura 10. Espectros de emissão de raios gama para os radionuclídeos na solução de KCl (1 mg/l) + ^{232}U e filhos e KCl (1000 mg/l) + ^{232}U e filhos, respectivamente.

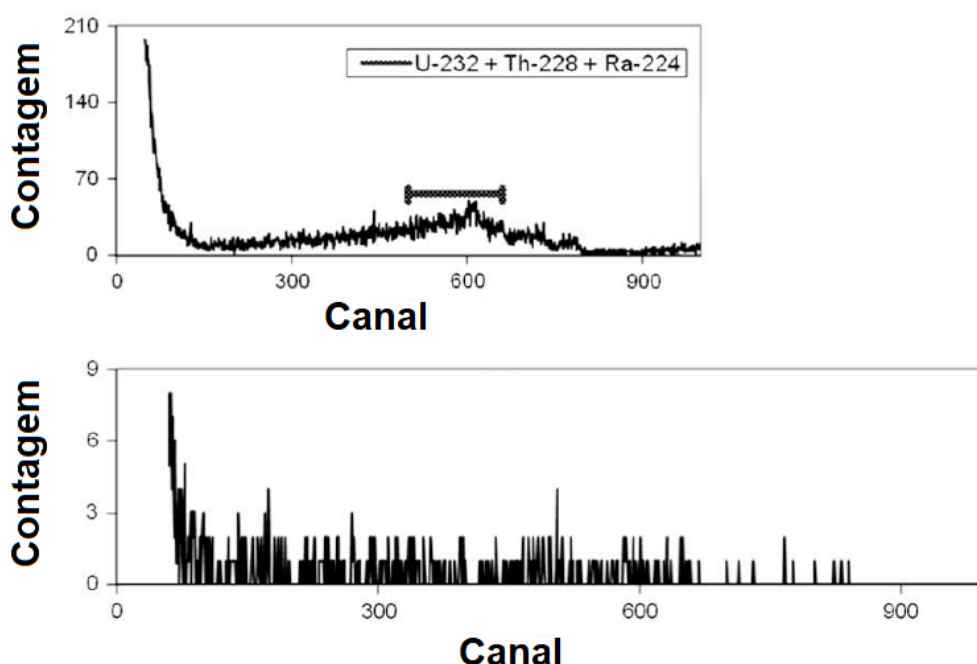


Fonte: Bonotto et al. (2009)

3.3.1.1.5. Calibração em atividade do sistema espectrométrico alfa e efeitos da salinidade nas medições alfa total

Como as partículas alfa são pesadas, também são altamente absorvidas no resíduo seco gerado pela evaporação de soluções salinas de amostras de água. Assim, cada volume final (12 ml) das soluções de KCl contendo 0,2825 Bq de ^{232}U – o mesmo que havia sido submetido à espectrometria gama através do detector de cintilação de NaI(Tl) 3”x3” – foi evaporado em 100 °C até a secura completa em disco de alumínio de 1” de diâmetro. Assim, o sistema alfa espectrométrico baseado nos detectores de barreira de superfície Si(Au) pôde produzir dados de alfa total (Tabela 5). Desse modo, notou-se que os espectros alfa relacionados a cada disco identificaram contagens elevadas na região de energia correspondente ao ^{232}U e seus descendentes. No entanto, os espectros indicaram taxa de contagem mais elevada para as soluções menos salinas de KCl (1 mg/l; Figura 11, acima) em relação às mais concentradas (1000 mg/l; Figura 11, abaixo), em virtude da menor absorção de partículas alfa no disco contendo menor quantidade de resíduo seco (BONOTTO et al., 2009).

Figura 11. Espectros de emissão de raios alfa para os radionuclídeos na solução de KCl (1 mg/l) + ^{232}U e filhos e KCl (1000 mg/l) + ^{232}U e filhos, respectivamente.



Fonte: Bonotto et al. (2009)

Os dados de *background* dos espectros alfa relacionados aos detectores de barreira de superfície Si(Au) permitiram estimativa de L_c (CURRIE, 1968) em número de contagens, taxa de contagem e atividade, respectivamente, 20-49 contagens (média de 34), 0,0001–0,0005 cps (média de 0,0003) e 0,0005–0,003 Bq (média de 0,001), conforme a Tabela 5. Portanto, se 1 litro de amostra de água for analisado, o valor de L_c corresponderá a 0,001 Bq/l. Sendo assim, este valor é inferior a referência da OMS (2011) para a atividade alfa total em águas, correspondente a 0,5Bq/l, o que indica, novamente, que a técnica utilizada neste trabalho se faz aplicável.

3.3.1.2. Leitura das amostras

Após a coleta na cidade de Serra Negra – SP, as amostras foram armazenadas no Laboratório de Recepção de Amostras do Departamento de Geologia na UNESP-Câmpus de Rio Claro.

O primeiro procedimento realizado foi a obtenção do beta total, conforme a metodologia descrita nas medições do mesmo. Separou-se 1 litro de água em proveta com posterior transferência para béquer com capacidade de, no mínimo a

mesma quantidade. A água contida neste recipiente foi submetida a evaporação por meio do uso de lâmpadas infravermelho, com o objetivo de se obter apenas 12ml de água ao final do processo (Figura 12).

Figura 12. Béqueres com água no processo de evaporação pelas lâmpadas infravermelho.



Com os 12ml no béquer, a água foi transferida por meio de conta-gotas para um pote de acrílico de mesmo volume e colocada no espectrômetro gama por 24h para realização da contagem e obtenção do beta total, via detector de cintilação NaI(Tl).

Após a leitura do beta total, seguiu-se protocolo descrito para análise do alfa total. Sendo assim, estes 12ml restantes foram transferidos aos poucos para discos de alumínio, a fim da total evaporação da água através das lâmpadas infravermelho. Assim, após a completa evaporação, os discos foram lidos no espectrômetro alfa tipo detector de barreira de superfície de Si(Au) para obtenção do alfa total.

3.3.2. Parâmetros hidroquímicos

Foram realizadas as medições do pH, condutividade, STD, resíduo seco (RS), alcalinidade e constituintes maiores dissolvidos no Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (Labidro) do Departamento de Geologia do Instituto de Geociências e

Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro. Para a medição do pH foi utilizado o pHmetro DM-2P da *Digimed* e para a condutividade um condutivímetro da marca *Analion*, modelo C-702. Com relação às análises químicas, os elementos Na^+ e K^+ foram determinados em Fotômetro de chama da marca *Benfer*, modelo BFC-300. Os outros constituintes Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} e SiO_2 foram determinados em espectrômetro Hach modelo DR/2000, tendo como referência o procedimento analítico descrito no manual HACH - *Water Analysis Handbook*, que acompanha o equipamento.

Os testes colorimétricos realizados nas análises químicas contaram com calibrações pré-programadas de acordo com quatro etapas: ajuste do espectrofotômetro, preparação da amostra, zeragem do instrumento e, por fim, medição. A preparação da amostra consistiu na adição de reagente pré-medido descansado em 25ml da amostra. Vale ressaltar a importância do período de espera especificado para cada espécie química no teste. Este método certifica que a cor, em razão da sua reação com o reagente, se desenvolva sem problemas (LUNARDI, 2016).

Em relação ao resíduo seco (RS), os discos de alumínio utilizados para a medição das partículas alfa foram inicialmente pesados. Após a pesagem foi utilizada a metodologia descrita para a análise do alfa total, de modo que, ao final do processo o resíduo seco restante no disco foi pesado novamente. Foi possível calcular RS (sólidos totais) em cada uma das amostras coletadas por meio da fórmula $([\text{Peso disco Al} + \text{resíduo}] - [\text{Peso disco Al}])$. Os sólidos totais dissolvidos (STD) foram obtidos pela somatória dos principais ânions e cátions dissolvidos para cada uma das amostras.

Quanto à alcalinidade, dados foram adquiridos por meio de titulação com ácido. Foi separado 50ml da água e colocado o Indicador verde de bromocresol da Hach, ficando a água na cor verde. Em seguida foi feita a titulação com ácido até que a cor verde passasse para rosa, fato que só acontece quando o pH da amostra chega próximo a 4. Isso representa o ponto de mudança onde é encontrado o bicarbonato, já que o teste com a fenolftaleína resultou zero; ou seja, não tem nem hidróxido nem carbonato em nenhuma das amostras. Assim, o volume gasto na titulação foi multiplicado por 20 para fornecer o valor de alcalinidade.

4. Resultados e Discussão

4.1. Atividade alfa e beta total das amostras

Segundo o “*Guidelines for Drinking Water Quality: Radiological Aspects*” (OMS, 2011), as doses permitidas para consumo de águas potáveis correspondem a 0,5 Bq/l para partículas alfa e 1,0 Bq/l para partículas beta. Tais valores são seguidos no Brasil, segundo a Portaria nº 2914/11, do Ministério da Saúde.

A partir dos resultados das análises obtidas nos espectrômetros gama (para beta total) e alfa, apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, foi possível calcular a atividade alfa e beta total para as amostras de águas (Tabela 8). A atividade foi encontrada a partir dos fatores de calibração obtidos por Bonotto et al., (2009), sendo a taxa de contagem líquida (cps) determinada através da subtração entre a taxa de contagem total (cps) e o *background* (BG).

Os resultados obtidos indicaram que as técnicas utilizadas produziram resultados satisfatórios, sendo que nenhuma amostra de água analisada apresentou valores acima do recomendado pela OMS (2011), tanto em alfa quanto em beta total.

Tabela 6. Leituras gama para as 24 amostras de água potável analisadas

BETA					
Data	Amostra	Canal	Contagem total	Tempo da contagem (s)	Taxa de contagem total (cps)
22/08/2019	1	400-1996	117.122	84.016,40	1,3940374
21/08/2019	2	400-1996	100.567	73.814,72	1,3624247
03/09/2019	3	400-1996	114.593	84.697,24	1,3529721
18/09/2019	4	400-1996	74.210	58.379,34	1,2711689
19/09/2019	5	400-1996	80.511	60.052,62	1,3406742
16/09/2019	6	400-1996	104.362	83.585,68	1,2485632
24/09/2019	7	400-1996	132.709	83.673,54	1,5860331
25/09/2019	8	400-1996	181.350	131.105,40	1,3832382
16/10/2019	9	400-1996	103.735	84.541,98	1,2270235
22/10/2019	10	400-1996	41.453	32.308,64	1,2830314
23/10/2019	11	400-1996	40.909	32.609,42	1,2545148
23/10/2019	12	400-1996	60.668	49.037,80	1,2371681
21/01/2020	13	400-1996	96.620	81.643,48	1,183438
31/01/2020	14	400-1996	118.194	81.861,06	1,4438367
12/02/2020	15	400-1996	69.425	48.928,42	1,4189095
13/02/2020	16	400-1996	106.401	78.288,50	1,3590885
14/02/2020	17	400-1996	29.938	22.988,76	1,3022886
17/02/2020	18	400-1996	34.043	27.429,64	1,2411027
11/03/2020	19	400-1996	100.887	74.698,66	1,3505865
12/03/2020	20	400-1996	81.219	59.254,08	1,3706904
23/07/2020	21	400-1996	78.252	68.237,32	1,1467625
25/07/2020	22	400-1996	59.627	51.788,90	1,1513471
25/07/2020	23	400-1996	130.020	111.910	1,1618265
26/07/2020	24	400-1996	69.373	59.106,44	1,1736961
10/02/2017	BG	400-1996	473.860	343.327,12	1,3801997
20/12/2018	BG	400-1996	97.682	85.387,12	1,1439899

Tabela 7. Leituras alfa para as 24 amostras de água potável analisadas

ALFA						
Data	Amostra	Detector	Canal	Contagem Total	Tempo da contagem (s)	Taxa de contagem total (cps)
30/01/2020	1	1	400-1996	1.482	345.048,04	0,0042951
30/01/2020	2	3	400-1996	3.121	345.042,92	0,0090453
30/01/2020	3	4	400-1996	1.506	345.045,44	0,0043646
03/02/2020	4	1	400-1996	875	70.350,94	0,0124376
03/02/2020	5	3	400-1996	181	70.350,98	0,0025728
14/02/2020	6	4	400-1996	323	54.517,84	0,0059247
14/02/2020	7	3	400-1996	916	257.078,16	0,0035631
14/02/2020	8	1	400-1996	368	54.531,42	0,0067484
17/02/2020	9	4	400-1996	401	30.589,04	0,0131093
14/02/2020	10	1	400-1996	2.390	257.090,40	0,0092963
17/02/2020	11	3	400-1996	243	30.556,80	0,0079524
14/02/2020	12	3	400-1996	729	54.531,96	0,0133683
23/07/2020	13	1	400-1996	349	73.524,62	0,0047467
23/07/2020	14	3	400-1996	519	73.524,04	0,0070589
23/07/2020	15	4	400-1996	484	73.523,44	0,0065829
24/07/2020	16	4	400-1996	270	53.613,70	0,0050360
24/07/2020	17	3	400-1996	328	53.613,56	0,0061179
24/07/2020	18	1	400-1996	211	53.582,46	0,0039379
29/07/2020	19	1	400-1996	281	43.035,96	0,0065294
29/07/2020	20	3	400-1996	166	43.307,54	0,0038331
29/07/2020	21	4	400-1996	160	43.307,32	0,0036945
30/07/2020	22	1	400-1996	221	28.236,78	0,0078267
30/07/2020	23	3	400-1996	95	28.217,92	0,0033667
30/07/2020	24	4	400-1996	122	28.192,02	0,0043275
22/01/2019	BG	1	400-1996	129	54.782,12	0,0023548
22/01/2019	BG	4	400-1996	159	54.781,96	0,0029024

A radioatividade beta total variou entre valores inferiores ao limite crítico de detecção <0,03 até 0,7789 Bq/l, relativamente próximo ao de referência (1 Bq/l), mas ainda abaixo (Tabela 8). A radioatividade alfa total variou de <0,001 a 0,0388 Bq/l, abaixo do limite crítico de detecção (0,001 Bq/l) em uma amostra (nº 5, Tabela 8), e inferior a 0,5 Bq/l (valor de referência) em todas as outras (Tabela 8).

Os dados obtidos na amostra 7 (coletada no Hotel Fazenda Vale do Sol, Serra Negra, SP) corresponde ao maior valor de beta total = 0,7789 Bq/l, sendo, portanto, reconhecida como a fonte mais radioativa de água analisada neste trabalho (Tabela 8). Porém, em termos de potabilidade, esta fonte não apresenta nenhum risco para consumo.

Quanto ao alfa total, apesar da maioria das fontes analisadas apresentarem valores muito baixos (abaixo do limite crítico), a amostra de água com o maior valor foi a 12, coletada na Fonte dos Namorados no Condomínio Parque das Vertentes, Serra Negra, SP (Figura 13), com 0,0388 Bq/l, valor ainda muito abaixo da recomendação mundial (Tabela 8).

Tabela 8. Valores de atividade alfa e beta total em Bq/l das 24 amostras de água analisadas

Amostra	Alfa Total (Bq/l)	Beta Total (Bq/l)	Amostra	Alfa Total (Bq/l)	Beta Total (Bq/l)
1	0,007	0,0524	13	0,0086	<0,03
2	0,0232	<0,03	14	0,016	0,2408
3	0,0053	<0,03	15	0,0133	0,1465
4	0,0364	<0,03	16	0,0077	<0,03
5	<0,001	<0,03	17	0,0126	<0,03
6	0,0109	<0,03	18	0,0057	<0,03
7	0,0034	0,7789	19	0,0151	<0,03
8	0,0158	0,0115	20	0,0043	<0,03
9	0,0368	<0,03	21	0,0028	<0,03
10	0,0251	<0,03	22	0,0198	<0,03
11	0,0192	<0,03	23	0,0027	<0,03
12	0,0388	<0,03	24	0,0051	<0,03

Figura 13. Foto da Fonte dos Namorados, Condomínio Parque das Vertentes, Serra Negra (SP); local com os maiores valores de alfa total analisados (0,0388 Bq/l).



4.2. Parâmetros hidroquímicos

Quanto ao pH, as amostras forneceram valores com pequenas variações desde 5,40 até o máximo de 6,75, com média de 6,50 para as 24 amostras (Tabela 9). Isso indica tendência levemente ácida dentro do limite estabelecido pela Portaria nº 2914/11, exceto para uma amostra (nº 24, Tabela 9), a qual apresenta valor abaixo do limite de 6,0.

Os valores de alcalinidade obtidos, variaram de 2 até 60 mg/l, com média de 31 mg/l para as 24 amostras (Tabela 9). Foram observados apenas íons de bicarbonato, o que é coerente com os pHs observados. Os valores de resíduo seco (RS) variaram de 12,6 a 130,3 mg/l (Tabela 9).

Quanto aos STD, todas as amostras foram classificadas como água doce (*fresh*), uma vez que nenhuma delas excedeu o limite padrão de 1.000 mg/l para este tipo de água (Tabela 9). As águas ficaram entre 58,856 mg/l (Amostra 23, Tabela 9) até um máximo de 157,405 mg/l (Amostra 1, Tabela 9), de modo que estão dentro do limite de palatabilidade das águas potáveis. Estes dados também permitem confirmar a confiabilidade da técnica utilizada para a medição da radioatividade alfa e beta total já que todas as amostras estão dentro da faixa de calibração.

As amostras de águas analisadas apresentaram valores de condutividade entre 60 (Amostra 13, Tabela 9) e 307 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Amostra 1, Tabela 9). Como era esperado encontrar relação linear entre os STD e a condutividade, foi utilizado um coeficiente de correlação, de Pearson (r) para sua confirmação. O resultado obtido por meio deste coeficiente para Condutividade x STD foi $r \approx 0,55$, ou seja, demonstra que há tendência de relação linear positiva entre tais parâmetros, já que, como o valor deste parâmetro varia de 1 a -1, o valor 1 indica perfeita correlação positiva entre as duas variáveis; enquanto o -1 indica a correlação negativa. Dessa forma, considerando o n amostral (24), o valor de r encontrado para estes dois parâmetros é satisfatório. Maior número amostral é recomendado para uma melhor avaliação desta correlação.

Também foi determinado o coeficiente de correlação de Pearson para Condutividade x pH e Condutividade x Alcalinidade, sendo encontrados os valores de -0,318 e 0,095, respectivamente. Isso mostra que a relação da condutividade/pH é ligeiramente linear negativa, enquanto quanto à condutividade/alcalinidade pode-

se afirmar que não há relação linear entre esses dois parâmetros, visto que o valor é muito próximo a 0.

Tabela 9. pH, condutividade, alcalinidade, resíduo seco (RS) e sólidos totais dissolvidos (STD) das 24 amostras de água analisadas

Amostra	pH	Alcalini- dade (mg/l)	RS (mg/l)	Condutivi- dade (μ S/cm)	STD (mg/l)	Amostra	pH	Alcalini- dade (mg/l)	RS (mg/l)	Condutivi- dade (μ S/cm)	STD (mg/l)
1	6,40	44	43,8	307	157,405	13	6,75	26	26,7	60	88,045
2	6,25	14	70,1	130	87,555	14	6,60	24	22,3	81	76,806
3	6,50	22	48,5	105	85,375	15	6,65	30	13,8	74	77,256
4	6,55	38	22,4	108	108,195	16	6,60	26	20,7	118	98,745
5	6,70	26	12,6	68	85,256	17	6,55	34	22,3	104	104,719
6	6,70	34	15,7	76	87,885	18	6,60	42	37,8	102	119,211
7	6,60	56	19,2	129	127,246	19	6,60	36	37,8	131	123,185
8	6,70	26	28,8	62	83,535	20	6,45	18	107,2	183	102,365
9	6,50	38	30,4	91	106,517	21	6,55	38	19,7	102	99,485
10	6,50	38	61,2	91	106,726	22	6,40	24	130,3	206	98,186
11	6,60	34	49,0	94	101,174	23	6,25	14	71,7	131	58,856
12	6,50	60	55,7	138	135,255	24	5,40	2	80,2	126	61,726

Quanto à química das águas estudadas, os valores encontrados para a concentração de ânions, mostram variação no nitrato de 0,3 a 14,4 mg/l e de nitrito entre 0,004 mg/l até 0,021 mg/l (Tabela 10). A concentração de sulfato variou desde abaixo ou próximo do limite de detecção de 1 mg/l na maioria das amostras até 10 mg/l em uma delas (nº 19, Tabela 10). O fosfato apresentou variação de 0,04 até 0,44 mg/l; e o cloreto apresentou intervalo de variação de 0,4 até 30,8 mg/l nas amostras (Tabela 10).

Segundo o padrão organoléptico de potabilidade da Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde, a concentração de cloreto constitui-se em padrão de potabilidade, sendo o valor máximo de 250 mg/l exigido para águas potáveis. Nenhuma amostra coletada atingiu tal valor ou chegou próximo a isso. O íon sulfato também aparece como indicador de potabilidade, sendo que seu limite corresponde a 250 mg/l, também segundo a Portaria. Novamente, nenhuma das amostras chegou próximo a tal limite, ou seja, estão aptas para consumo humano.

Ainda de acordo com a Portaria nº 2914/11, há tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, incluindo os íons nitrato e nitrito. O valor máximo de nitrito permitido é de 1 mg/l, de modo que

todas as amostras de água coletadas não apresentaram valores próximos a isto. Entretanto, para nitrato, o valor máximo do padrão de potabilidade é de 10 mg/L. Desse modo, observa-se que três das amostras analisadas apresentaram valores acima do permitido para esse ânion (Tabela 10): a amostra 2 com um valor de 10,2 mg/l; a amostra 20 com 14,4 mg/l; e a amostra 24 com valor de 10,4 mg/l. Apesar de estarem muito próximos do valor máximo, recomenda-se a necessidade de controle dessas águas e análises complementares para melhor avaliação do risco para consumo humano.

Quanto à concentração de cátions, os valores de sódio variaram entre 4,60 até 17,02 mg/l. Já a concentração de potássio variou de 0,90 a 5,71 mg/l. As concentrações de cálcio e magnésio variaram de 1,54 até 11,00 mg/l e 0,28 até 2,00 mg/l, respectivamente.

O magnésio e o cálcio são responsáveis pela dureza das águas. A dureza da água é definida como sua capacidade de precipitar sabões – devido à presença dos íons de cálcio e magnésio – como também de outros metais polivalentes. Águas duras ou salobras apresentam maior concentração de bicarbonatos, sulfatos, cloretos e/ou nitratos de cálcio, de magnésio e de sódio. Segundo a tabela de padrão organoléptico de potabilidade da Portaria nº 2914/11 do Ministério da Saúde, a dureza total permitida para águas potáveis é de 500 mg/l, de modo que nenhuma das amostras apresentou valor próximo a este limite.

O sódio é um metal alcalino presente em praticamente todas as águas que apresenta elevada solubilidade e difícil precipitação da maioria de seus compostos químicos em solução (NERY, 2009). Os principais minerais que constituem rochas ígneas e que apresentam o sódio em sua fórmula química são: os plagioclásios, feldspatóides (nefelina e sodalita), anfibólios e piroxênios. Segundo a Portaria nº 2914/11, este íon apresenta limite de 200 mg/l no padrão organoléptico de potabilidade, sendo que, novamente, nenhuma das amostras apresentou valor próximo a este.

O potássio, que também pertencente ao grupo de metais alcalinos, apresenta comportamento diferente do sódio em processos de solubilização, e é menos abundante nos metais das rochas ígneas. Ele ocorre principalmente nos feldspatos potássicos, micas e leucitas, mas não apresenta implicações em se tratando de consumo humano.

Quanto à sílica, não há padrão de potabilidade no Brasil, de modo que nenhum valor é caracterizado pelo Ministério da Saúde, nem previsto na legislação brasileira. Entretanto, segundo legislações de potabilidade internacionais, este constituinte se mostra importante agente controlador da disponibilidade biológica tóxica do Al nas águas, além de apresentar diversos benefícios para a saúde. Sendo assim, internacionalmente, a recomendação dietética entre 35 a 45 mg/dia de silício é reconhecida para evitar sintomas de sua deficiência (LAZZERINI E BONOTTO, 2014).

As principais diretivas e legislações de outros países prevendo a classificação de águas minerais silicatadas sugerem os seguintes teores mínimos de Si necessários nas águas: 17,9 mg/l no Japão, 23,4 mg/l na Rússia, 25,3 mg/l na Polônia, 14,1 mg/l na Espanha, 18,7 mg/l em Cuba e 45,1 mg/l nos EUA (FAGUNDO et al., 2001 apud LAZZERINI E BONOTTO, 2014). Assim, todas as águas analisadas neste trabalho excedem os valores estipulados na maioria destes países, variando de 16,5 a 54,7 mg/l, de forma que podem ser classificadas como adequadas para o consumo humano e que possivelmente apresentam propriedades terapêuticas relacionadas com a concentração de sílica.

Tabela 10. Composição química das águas.

Amostra	Nitrato (mg/l)	Nitrito (mg/l)	Sulfato (mg/l)	Cloreto (mg/l)	Bicarbonato (mg/l)	Fosfato (mg/l)	Sódio (mg/l)	Potássio (mg/l)	Calcio (mg/l)	Magnésio (mg/l)	Sílica (mg/l)	SOMA
1	3,3	0,005	5	30,8	44	0,12	16,10	3,21	11,00	0,67	43,2	157,405
2	10,2	0,005	<1	5,1	14	0,09	9,89	1,88	8,50	0,69	37,2	87,555
3	5,2	0,005	1	3,2	22	0,12	9,43	1,72	5,25	0,95	36,5	85,375
4	0,9	0,005	1	1,7	38	0,18	9,20	2,66	6,83	0,82	46,9	108,195
5	0,5	0,006	1	0,8	26	0,14	7,36	1,99	4,16	1,50	41,8	85,256
6	0,3	0,005	<1	0,4	34	0,06	7,13	1,99	5,16	0,94	37,9	87,885
7	0,8	0,006	1	1,4	56	0,21	10,35	1,68	9,50	0,60	45,7	127,246
8	1,2	0,005	<1	0,8	26	0,10	7,13	1,84	2,83	1,33	42,3	83,535
9	1,3	0,007	<1	0,5	38	0,25	9,20	2,23	5,83	2,00	47,2	106,517
10	0,3	0,006	1	1,2	38	0,14	12,19	0,90	5,16	1,83	46,0	106,726
11	0,9	0,004	1	3,8	34	0,09	11,73	1,72	4,50	1,83	41,6	101,174
12	1,4	0,005	1	1,3	60	0,17	10,81	2,15	8,00	0,52	49,9	135,255
13	0,3	0,005	<1	0,5	26	0,44	9,66	1,72	1,54	0,28	47,6	88,045
14	3,1	0,006	<1	1,7	24	0,04	4,83	1,29	5,33	0,91	35,6	76,806
15	0,3	0,006	<1	0,7	30	0,19	4,60	2,19	4,00	0,87	34,4	77,256
16	0,9	0,005	2	4,4	26	0,15	14,69	3,32	5,00	0,98	41,3	98,745
17	0,7	0,009	<1	1,5	34	0,30	9,66	2,70	6,33	0,72	48,8	104,719
18	1,4	0,021	<1	0,9	42	0,33	11,04	2,03	6,00	0,79	54,7	119,211
19	1,9	0,005	10	3,5	36	0,16	17,02	1,33	6,87	0,70	45,7	123,185
20	14,4	0,005	<1	5,0	18	0,11	13,34	3,99	10,87	0,65	36,0	102,365
21	0,4	0,005	<1	1,6	38	0,18	10,12	2,15	6,50	0,83	39,7	99,485
22	2,6	0,006	<1	6,5	24	0,20	9,20	2,89	10,50	0,99	41,3	98,186
23	1,7	0,006	3	5,3	14	0,08	7,13	3,28	7,16	0,70	16,5	58,856
24	10,4	0,006	<1	5,1	2	0,16	9,20	5,71	4,66	0,69	23,8	61,726
Padrão de potabilidade	10	1	250	250	-	-	200	-	500		14,1 a 45,1	

4.2.1. Diagramas de Piper e Schoeller

Para melhor observação do caráter químico das águas amostradas, foram escolhidos dois diagramas, o de Piper e o de Schoeller, o que permite a visualização gráfica da distribuição iônica das águas e identificação das diferenças e as semelhanças entre as amostras de água analisadas.

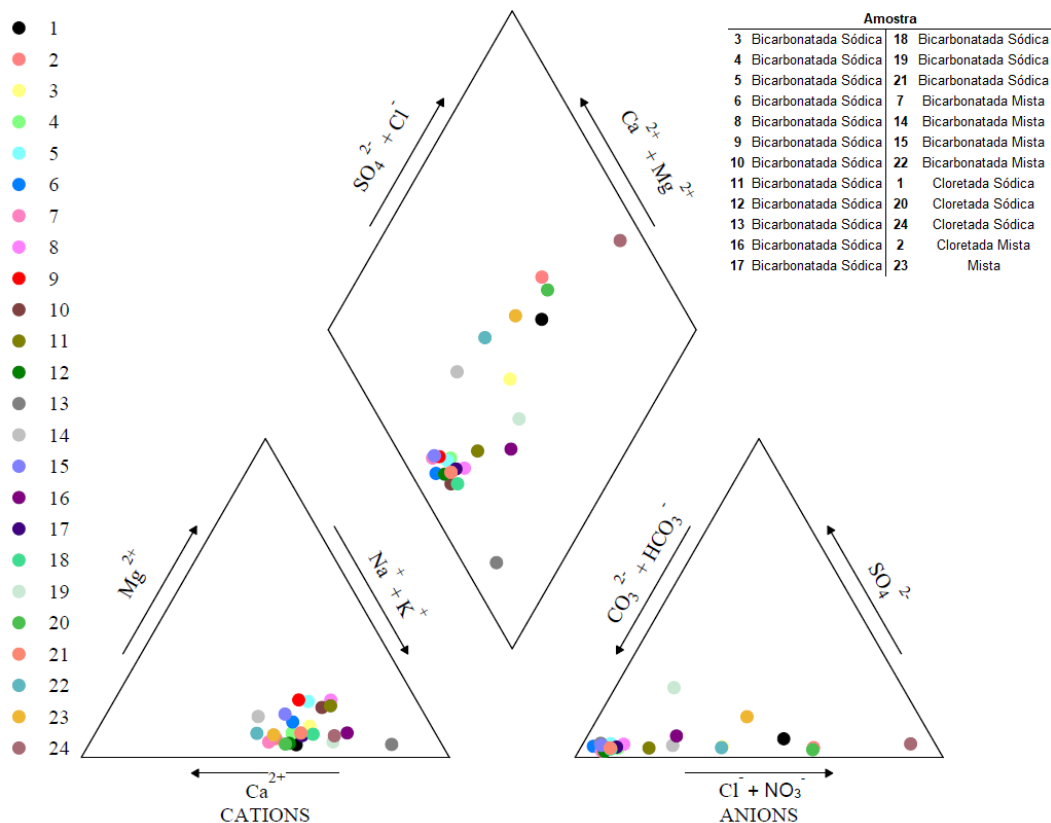
O Diagrama Piper é constituído por dois diagramas triangulares, onde os cátions e os ânions (expressos em mEq/l como porcentagem do total de cátions/ânions) são plotados sob forma de pontos em um triângulo representativo de cada classe. Os dois pontos obtidos em cada um dos diagramas triangulares são então projetados em um losango central, resultando em um ponto único que fornece

a distribuição iônica total, ou seja, indica a característica química de cada uma das águas.

O Diagrama de Piper (Figura 14) foi gerado pelo *software* GW_Chart, desenvolvido pela U.S. Geological Survey: Water Resources Mission Area. As amostras de água analisadas forneceram resultados relativamente semelhantes, sendo que quase todas são mais enriquecidas em bicarbonato e sódio, e pobres em potássio, magnésio, sulfato, nitrato, além de cálcio e cloreto, excluindo-se algumas exceções.

Segundo o diagrama (Figura 14), em relação aos cátions dissolvidos, grande maioria das amostras (75%) foi classificada como água Sódica; e o restante como água Mista. Já segundo os dados dos ânions dissolvidos, a maioria das amostras foi classificada como águas Bicarbonatadas (79%), enquanto 17% foram classificadas como Cloretadas e apenas uma delas (4%) foi classificada como água Mista. Assim, quanto às classes gerais das águas, obteve-se a seguinte classificação de acordo com a intersecção dos íons: 62% Bicarbonatadas Sódicas (15 amostras); 17% Bicarbonatadas Mistas (4 amostras); 12% Cloretadas Sódicas (3 amostras); 4% Cloretada Mista (1 amostra); e 4% águas Mistas (1 amostra).

Figura 14. Diagrama Piper das amostras de água coletadas neste trabalho.

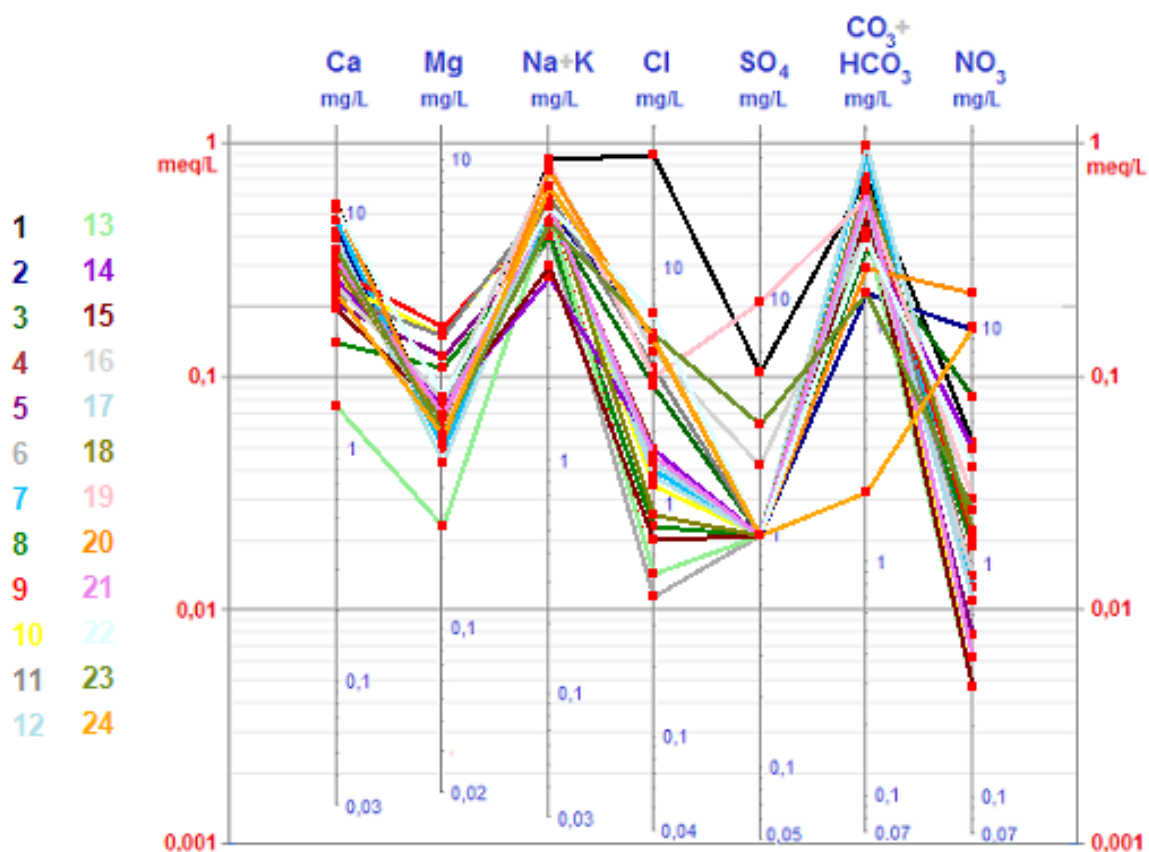


Já no Diagrama Schoeller-Berkaloff são traçadas sequências de linhas unindo os pontos representativos dos valores dos cátions e ânions (em meq/l) usando escala logarítmica. Um dos grandes diferenciais deste diagrama é que ele permite quantificar os íons, ou seja, consegue-se ver quais das amostras são mais (ou menos) sódicas, cloretadas, bicarbonatadas, etc.

O Diagrama de Schoeller (Figura 15) foi gerado pelo *software* QualiGraf 1.1, desenvolvido pelo Departamento de Recursos Hídricos da Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME.

Observou-se tendências semelhantes (famílias de águas) indicando *trend* principal em que há predominância de íons bicarbonato e sódio, bem como baixos valores de magnésio, cloreto, sulfato e nitrato (Figura 15). Algumas amostras fugiram deste *trend* principal, por exemplo: Amostra 1 onde verifica-se maior predominância do ânion cloreto e sulfato; Amostra 19, que apresenta mais sulfato que as demais; Amostra 13, que mostra um pouco menos de cálcio e magnésio; e a Amostra 24, a qual apresenta quantidade de bicarbonato muito abaixo das outras, bem como maior quantidade de nitrato, também observado para as Amostras 2 e 20.

Figura 15. Diagrama de Schoeller das amostras de água coletadas neste trabalho.



5. Conclusões

O trabalho contribuiu positivamente para o levantamento de novos dados físico-químicos e químicos de águas, os quais são extremamente importantes se tratando de águas potáveis, principalmente para a região de Serra Negra (SP), já que a região é intensamente visitada ao longo do ano. De acordo com os resultados obtidos, afirma-se que das 24 amostras de água, 23 são aptas para o consumo humano, segundo os parâmetros analisados. Somente a amostra de nº 24 não é recomendada devido a sua acidez de 5,40, valor inferior ao recomendado pela OMS (2011) para águas potáveis de 6,0.

No que tange à radioatividade das águas, a técnica espectrométrica combinada gama-alfa utilizada nesse trabalho mostrou-se aplicável e confiável para fornecer dados importantes sobre a radioatividade alfa e beta total de águas potáveis. Os resultados obtidos, de modo geral, mostram que a metodologia adotada no trabalho permitiu estimativas de valores que atingiram os níveis críticos de detecção correspondentes a 0,03 Bq/l (beta total) e 0,001 Bq/l (alfa total). Ademais, nenhuma amostra de água exibiu valores acima do recomendado pela OMS (2011) de 1 Bq/l e 0,5 Bq/l, para beta e alfa total, respectivamente, não apresentando restrições quanto ao consumo.

Todas as amostras de água foram classificadas como água doce (*fresh*), não excedendo o limite de palatabilidade das águas potáveis. Os valores encontrados de condutividade estão compatíveis com os de STD obtidos, de modo que o valor do coeficiente de correlação de Pearson (r) para estes dois parâmetros corresponde a aproximadamente 0,55, o que sugere relação linear positiva satisfatória entre eles.

De maneira geral, o pH está dentro do padrão de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde, com média de 6,50 para as 24 amostras, o que indica tendência levemente ácida das águas. Assim, segundo os valores de pH obtidos foi possível confirmar que a alcalinidade obtida em todas as amostras está relacionada ao íon bicarbonato.

As análises químicas das águas confirmaram que todas as amostras são adequadas ao consumo humano, uma vez que a maioria dos íons analisados não extrapolou os valores de referência para potabilidade segundo recomendações brasileira e internacional. Apenas o íon nitrato apresentou valores acima do recomendado para norma brasileira, mas, por estar próximo do valor de referência,

sugere-se que não há risco ao seu consumo. Porém, análises químicas mais específicas sobre essas águas devem ser realizadas para melhor entendimento de seu risco.

Como existem poucos e raros minerais compostos por nitrogênio, dificilmente o arcabouço geológico chegaria a alterar os níveis de nitrato nas águas. Entretanto, este íon, devido a sua grande capacidade de lixiviação, é comumente encontrado em águas subterrâneas. Em áreas de uso intenso de fertilizantes químicos ou dejetos animais a concentração de nitrato é significativa e pode representar uma fonte poluidora antrópica. Assim, como a área de estudo é uma região cafeeicultora, acredita-se que esse acúmulo de nitrato deve estar relacionado ao uso de fertilizantes NPK, muito comumente usados no cultivo desse grão.

Os diagramas hidrogeoquímicos auxiliaram na classificação iônica das amostras de água. Segundo o Diagrama de Piper, observa-se a predominância de águas bicarbonatadas sódicas, seguida de bicarbonatadas mistas e cloretadas sódicas. O Diagrama de Schoeller permitiu agrupar as amostras conforme sua similaridade ou diferença possibilitando a verificação das tendências químicas das águas e permitindo enxergar a variação dos cátions e ânions, uma diferenciação que o diagrama de Piper não traz.

Como visto no trabalho, os aquíferos em Serra Negra são fraturados, livres a semiconfinados. Assim, segundo processos de evolução hidrogeoquímica das águas, nas porções não confinadas geralmente vemos a presença de águas bicarbonatas cálcicas que evoluem para águas bicarbonatadas sódicas devido a processos de troca iônica nas porções mais profundas dos aquíferos. Portanto, a maioria das águas coletadas devem estar nesta transição para uma fase mais evoluída, baseado na predominância de sódio em 75% das amostras. Quanto aos ânions, o principal presente nas amostras é o bicarbonato (HCO_3), provavelmente em função da entrada de CO_2 dissolvido na água de chuva durante a recarga, e secundariamente em função do carbonato (CO_3), produto da evolução geoquímica do sistema carbonático, já que em sistema aberto, a degradação da matéria orgânica torna o pH ácido (<6,3), com maior abundância de H_2CO_3 .

Em suma, levando em consideração a falta de dados relacionados a parâmetros hidroquímicos e radiométricos em águas brasileiras, o trabalho contribuiu para melhor entendimento das propriedades físico-químicas das águas

potáveis do Circuito das Águas Paulista; bem como trouxe abordagem sobre padrões de potabilidade de sílica que poderiam ser adotados em território brasileiro.

6. Referências Bibliográficas

ÁGUA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 20 out. 2020.

APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Amsterdam, A.A. Balkema Publishers, 647p. 2005.

BENTLEY, H.W., PHILLIPS, F.M., DAVIS, S.N. 36Cl in the terrestrial environment. In: Fritz, P., Fontes, J.Ch (Eds.), **Handbook of Environmental Geochemistry**. Elsevier, New York, pp. 422–475, 1986.

BONOTTO, D.M., BUENO, T.O., TESSARI, B.W., SILVA, A., The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements. **Radiation Measurements**, 44, p. 92-101, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.

CAMPOS NETO, M. DA C. et al. **A porção ocidental da faixa Alto do Rio Grande SP/MG**. In: Congresso Brasileiro de Geologia, XXXVI. 1990, Natal. **Anais...Natal**: SBG, 1990, p. 2615-2630.

CAMPOS NETO, M. DA C. **A porção ocidental da faixa Alto do Rio Grande: ensaio de evolução tectônica**. 1991. 210 p. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

CANTOR, K. P. Drinking water and cancer. **Cancer Causes & Control**, v. 8, n. 3, p. 292-308, 1997.

CASAGRANDE, M. F. S. **Metodologia alternativa para caracterização de atividade alfa e beta total nas águas e sua aplicação em diferentes sistemas aquíferos**, 2016.

CASAGRANDE, M. F. S., & BONOTTO, D. M. **The use of γ -rays analysis by HPGe detector to assess the gross alpha and beta activities in waters**. Applied Radiation and Isotopes, 137, 1-11, 2018.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo: Período 2013 - 2015**. 2016. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSubterraneas2015_Web_20-07.pdf>. Acessado em 10/02/2021.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Águas subterrâneas**. 2021. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/>>. Acessado em 10/02/2021.

CHU, S.Y.F., EKSTRÖM, L.P., FIRESTONE, R.B., 1999. **The Lund/LBNL Nuclear Data Search**. Disponível em:<<http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi>> Acesso em: 15 jul. 2020.

CLARK, I. **Groundwater, Geochemistry and Isotopes**. New York, CRC Press. 438p. 2015.

CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. **Analytical chemistry**, v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.

DEL REY, A. C. **Estudo hidrogeotérmico da região de Águas de Lindóia, Amparo e Socorro – nordeste do Estado de São Paulo**. 1989, 124p. Dissertação (Mestrado em geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

FAGUNDO, J. R.; CIMA, A.; GONZÁLEZ, P. **Revision Bibliografica sobre Clasificación de las Aguas Minerales y Mineromedicinales**. Centro Nacional de Termalismo “Víctor Santamarina”, Havana/CUB.; 27 p. 2001.

FAURE, G., MENSING, T.M. **Isotopes: Principles and Applications**, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, pp. 776, 2005.

FETTER C. W. **Applied Hydrogeology**. Prentice Hall, Fourth Edition, c. 10, p. 385-386, 2000.

GLEESON, T., et al. The global volume and distribution of modern groundwater. **Nature Geoscience**, v. 9, n. 2, p. 161-167, 2016.

HASUI, Y., OLIVEIRA, M.A.F. **Província Mantiqueira – setor central**. In: Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. coords.: **O Pré-Cambriano do Brasil**. 1 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1984. p. 308 – 344.

HOPKE, P. K. et al. **Health risks due to radon in drinking water**. *Environ. Sci. Technol.* 34, 921–926, 2000.

KU, T.L.; The uranium – series methods of age determination. **An. Rev. Earth Plan. Sci. Elsevier Science** v. 4 p. 347-79. 1976.

LAZZERINI, F. T.; BONOTTO, D. M. O silício em águas subterrâneas do Brasil. **Ciência e Natura**, v. 36, n. 2, p. 159-168, 2014.

LUNARDI, M. **Estudo hidroquímico do complexo Termal de Caldas Novas (GO), Brasil**. 2016. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Rio Claro, São Paulo, 2016.

MANCINI, L. H. **Migração de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas superficiais e subterrâneas no Complexo Alcalino do Barreiro de Araxá (MG)**. 2002.

MENTE, A; MONTALVERNE, A.F., 1981. Mapa hidrogeológico do Brasil na escala 1:2.500.000. In: **Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos**, IV, 1981, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABRH, 1981. V.1, p. 597-610.

MENTE, A. J. **Análise das informações sobre recursos hídricos subterrâneos no país. Relatório técnico 015, jun. 2009.** Projeto de assistência técnica ao setor de energia. Mente, Albert. J. Mendo Consultoria. Ministério de Minas e Energia e Banco Mundial. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256660/P07_RT15_Analise_das_Informaxes_sobre_Reursos_Hxdricos_Subterrxeos_no_Paxs.pdf/59673539-b83b-469b-b874-493991ccbb6e. Acesso em: 20 de outubro 2019.

MORAIS, S. M.(Org). **Integração Geológica da Folha Campinas SF.23-Y-A, Escala 1:250000 Estados de São Paulo e Minas gerais: nota explicativa. São Paulo: CPRM, Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB; Projeto de Integração Geológico-Metalogenética Folha Rio de Janeiro, 1999.**

NERY, J. R. C. **Determinação da taxa de sedimentação na foz do rio Amazonas usando o ^{210}Pb como geocronômetro.** Tese de Doutorado (Doutor em Geologia Regional), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Rio Claro, São Paulo, 2009.

OMS (Organização Mundial da Saúde). **Guidelines for Drinking Water Quality: Radiological Aspects**, 4th ed. WHO Press, Geneva, 2011. V. 1, 541 p.

QUAGGIO, C. S., et al. Zoneamento Hidrogeoquímico dos Sistemas Aquíferos do Estado de São Paulo como Ferramenta de Gestão das Águas Subterrâneas. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 43, n. 4, p. 176-188, 2020.

VAN, N.H. **Contribution à l'étude du déséquilibre de la famille de l'uranium dans les eaux naturelles et les carbonates: applications à la géochimie et à la géologie du quaternaire.** These de Doctorat d'Etat es Sciences Physiques, Université de Paris VI, Paris, 167 pp, 1973.

Anexo 1

Dados das águas subterrâneas amostradas

Amostra	Nome	Propriedade	Logradouro	Bairro	Hora da coleta	Dia da coleta	Condições atm	Coordenadas UTM	Coordenadas Geográficas
1	Fonte Vila Nhozinho	X	Rua Dr. João Lombardi	Bairro das Palmeiras	13h	11/08/2019	Sol	23K 0324209/7498649	22°36'35.5"S 46°42'37.2"W
2	Mina "de baixo"	Sítio Sta. Terezinha	Rua Antônio Spinhardi	Belo Horizonte	16h20	11/08/2019	Sol	23K 0325448/7500832	22°35'25.3"S 46°41'52.7"W
3	Mina "de cima"	Sítio Sta. Terezinha	Rua Antônio Spinhardi	Belo Horizonte	16h30	11/08/2019	Sol	23K 0325414/7500728	22°35'28.7"S 46°41'54.0"W
4	Fonte Nossa Sra. de Lourdes	Parque Represa Dr. Jovino Silveira (Barragem)	Rod. Amparo - Serra Negra Km 145	Bairro das Posses	15h	24/08/2019	Sol	23K 0322574/7496204	22°37'54.7"S 46°43'35.1"W
5	Mina "de baixo"	Hotel Fazenda Vale do Sol	SP-360 Rod. Serra Negra - Lindoia Km 149,5	Bairro das Palmeiras	15h50	24/08/2019	Sol	23K 0326409/7501185	22°35'14.2"S 46°41'19.1"W
6	Mina Angelina	Sítio Shanday	Estrada Basílio Silotto	Ramalhada	6h50	30/08/2019	Sol	23K 0330305/7503084	22°34'14.0"S 46°39'01.9"W
7	Mina "de cima"	Hotel Fazenda Vale do Sol	SP-360 Rod. Serra Negra - Lindoia Km 149,5	Bairro das Palmeiras	15h	28/08/2019	Sol	23K 0326471/7501183	22°35'14.3"S 46°41'16.9"W
8	Mina "casa de baixo"	Hotel Fazenda Vale do Sol	SP-360 Rod. Serra Negra - Lindoia Km 149,5	Bairro das Palmeiras	15h15	28/08/2019	Sol	23K 0326278/7501155	22°35'15.1"S 46°41'23.5"W
9	Fonte Sant'Ana do Sonho Verde	X	Rua Antonio Amadeu	Centro	10h	08/09/2019	Sol	23K 0324544/7499149	22°36'19.5"S 46°42'25.1"W
10	Fonte Leão	Condomínio Parque das Vertentes	Av. Irradiação	Vertentes	13h45	23/09/2019	Sol	23K 0321453/7499247	22°36'15.3"S 46°44'13.1"W
11	Fonte Busto	Condomínio Parque das Vertentes	Av. Irradiação	Vertentes	14h	23/09/2019	Sol	23K 0321543/7499228	22°36'16.1"S 46°44'10.3"W
12	Fonte dos Namorados	Condomínio Parque das Vertentes	Av. Irradiação	Vertentes	14h10	23/09/2019	Sol	23K 0321675/7499143	22°36'19.0"S 46°44'05.6"W
13	Mina Dae	Sítio Rubiara	Estrada Basílio Silotto	Ramalhada	15h50	24/10/2019	Nublado	23K 0330245/7503154	22°34'11.4"S 46°39'03.9"W
14	Mina Dona Maria	Sítio São João	Estrada Basílio Silotto	Ramalhada	16h05	24/10/2019	Nublado	23K 0330461/7503181	22°34'10.7"S 46°38'56.2"W
15	Mina São José da laje de pedra	Sítio São José da laje de pedra	Estrada Basílio Silotto	Ramalhada	16h15	24/10/2019	Nublado	23K 0330413/7502790	22°34'23.5"S 46°38'58.2"W
16	Mina Glória	Casa da Glória Perondini	Rua 24 de Março	Centro	17h10	24/10/2019	Nublado	23K 0324901/7498196	22°36'50.8"S 46°42'13.0"W
17	Fonte Santanario	Água Mineral Vida & Legítima Fonte Verônica	SP-360 Rod. Serra Negra - Lindoia	Parque das Cachoeiras	15h	25/10/2019	Sol	23K 0322242/7495531	22°38'16.5"S 46°43'46.9"W
18	Fonte Ariadne Mittestainer	X	Rua Petrópolis	Bairro das Palmeiras	16h30	25/10/2019	Sol	23K 0324227/7499298	22°36'14.6"S 46°42'36.1"W
19	Mina Fran	Condomínio Monte Samkhya	Rua Himalaya	Bairro dos Macacos	10h	16/01/2020	Nublado	23K 0320731/7498141	22°36'50.9"S 46°44'39.1"W
20	Mina Nancy	Casa da Nancy Marchi	Rua Guarani	Centro	18h	17/01/2020	Nublado	23K 0325332/7497917	22°37'00.4"S 46°41'58.0"W
21	Fonte Radio Hotel	Radio Hotel Resort	Rua Cel. Pedro Penteado	Centro	10h	18/01/2020	Sol	23K 0325411/7498472	22°36'42.2"S 46°41'55.1"W
22	Mina "de cima"	Sítio Santa Rosa (Café Santa Serra)	Estrada Mun. José Renato Pulini Marchi	Barroão	10h30	18/01/2020	Sol	23K 0326427/7497022	22°37'29.5"S 46°41'20.0"W
23	Mina "pé abacate"	Sítio Santa Rosa (Café Santa Serra)	Estrada Mun. José Renato Pulini Marchi	Barroão	10h40	18/01/2020	Sol	23K 0326427/7497022	22°37'29.5"S 46°41'20.0"W
24	Mina "muita água"	Sítio Santa Rosa (Café Santa Serra)	Estrada Mun. José Renato Pulini Marchi	Barroão	10h50	18/01/2020	Sol	23K 0326427/7497022	22°37'29.5"S 46°41'20.0"W