



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR E DE  
RADIONUCLÍDEOS NA PRODUÇÃO E USO DE  
FERTILIZANTES FOSFATADOS NO BRASIL**

**CÁTIA HELOISA ROSIGNOLI SAUEIA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau  
de Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:  
Profª. Drª. Barbara Paci Mazzilli**

**Co-orientadora:  
Profª. Drª. Déborah I. T. Fávaro**

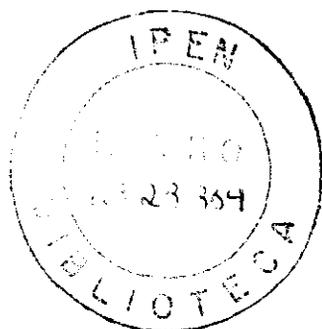
**São Paulo  
2006**



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

***DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR E DE  
RADIONUCLÍDEOS NA PRODUÇÃO E USO DE  
FERTILIZANTES FOSFATADOS NO BRASIL***

**CÁTIA HELOISA ROSIGNOLI SAUEIA**



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Barbara Paci Mazzilli  
Co-orientadora:  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Déborah I T Fávaro

SÃO PAULO  
2006

Dedico este trabalho ao meu marido Augusto, sempre presente ao meu lado, com compreensão e paciência durante todo esse processo de pesquisa e por ter acreditado nos meus sonhos e, mais ainda, por ter ajudado a transformá-lo em realidade.

Muito obrigado.

Às minhas amadas filhas Juliana e Amanda razão de minha vida, dedico este trabalho, com muito amor e carinho, por cada momento que estive ausente de suas vidas. As minhas alegrias também são suas.....

Aos meus pais Antônio e Maria, pelo exemplo de honestidade, de trabalho, e que fizeram das realizações das filhas a sua felicidade.

## Agradecimentos

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Barbara Paci Mazzilli pelo carinho, dedicação, confiança e incentivo na orientação deste trabalho, e acima de tudo pela amizade.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Déborah I. T. Favaro, cuja colaboração foi muito importante no desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado para a realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Brigitte Pecequilo pelo convívio e auxílio em minhas dúvidas.

Ao COLAB/ CNEN - Poços de Caldas, nas pessoas de Maria Helena Taddei, Sandra e Marcelo, por esclarecerem parte do procedimento radioquímico.

Ao colega Marcelo Bessa Nisti pelas valiosas sugestões, pela boa vontade, solicitude e gentileza no esclarecimento de minhas dúvidas e acima de tudo pelo apoio nos momentos difíceis.

À colega Sandra Regina Damatto pela ajuda no procedimento experimental de algumas etapas, pelas sugestões que permitiram o enriquecimento deste trabalho e acima de tudo pela prestimosa amizade e companheirismo.

Ao amigo Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva, pela ajuda na elaboração de gráficos e tabelas, pela atenção e paciência no esclarecimento de dúvidas.

A todo o pessoal do Laboratório de Radiometria Ambiental em especial ao Marquinhos, Donilda, Marcelo Maduar, Paulo René, Márcia e Joselene.

Aos amigos da Pós-graduação Simone Alberigi, Lúcio Leonardo, Lílian Saueia Caccuri, Keila de Souza e Freddy Villaverde, muito obrigado pelo companheirismo e pelos momentos agradáveis.

A todos que me auxiliaram na realização deste trabalho.

A sabedoria inspira a vida aos seus filhos  
Ela toma sob a sua proteção aqueles que a procuram  
Ela os precede no caminho da justiça  
Aquele que a ama, ama a vida...  
Aqueles que velam para encontrá-la sentirão sua doçura  
Aqueles que a possuem terão a vida como herança,  
e Deus abençoará todo lugar onde ele entrar  
Aquele que é atento em contemplá-la permanecerá seguro  
E aqueles que a amam serão amados por Deus.

**Eclesiástico 4, 12-16**

## **DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR E DE RADIONUCLÍDEOS NA PRODUÇÃO E USO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS NO BRASIL**

**CÁTIA HELOISA ROSIGNOLI SAUEIA**

### **RESUMO**

O fertilizante é considerado um componente essencial para a agricultura, pois sua utilização aumenta e repõe os nutrientes naturais do solo, perdidos por desgaste ou erosão.

No processo de obtenção dos fertilizantes fosfatados, o concentrado de rocha reage com ácido sulfúrico concentrado produzindo ácido fosfórico e sulfato de cálcio (fosfogesso), como subproduto. O ácido fosfórico é utilizado para a produção do superfosfato triplo (TSP), superfosfato simples (SSP), monoamônio fosfato (MAP) e diamônio fosfato (DAP). A rocha fosfatada usada como matéria prima apresenta em sua composição radionuclídeos das séries naturais do urânio e tório. Durante o ataque químico do concentrado de rocha, as espécies presentes na reação, estáveis e radioativas, são redistribuídas entre o ácido fosfórico (matéria prima dos fertilizantes), e o fosfogesso, de acordo com sua solubilidade e características químicas. Enquanto os fertilizantes são comercializados, o fosfogesso fica estocado em pilhas podendo impactar o meio ambiente.

Com a finalidade de entender a distribuição dos elementos e dos radionuclídeos no processo industrial de produção de fertilizantes fosfatados, foram analisadas amostras de concentrado de rocha, de fertilizantes (SSP, TSP, MAP e DAP) e fosfogesso de três procedências nacionais denominadas indústrias A, B e C.

A técnica utilizada para a análise elementar foi a análise por ativação com neutrons, que permitiu analisar os elementos Ba, Co, Cr, Fe, Hf, Na, Sc, Ta, Th, U, Zn e Zr, e as terras raras, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu. Os resultados obtidos permitiram concluir que em geral, as terras raras se distribuem de forma homogênea em todos os fertilizantes e no fosfogesso, exceto o Lu. Os fertilizantes SSP e TSP apresentaram concentrações de todos os elementos analisados da mesma ordem de grandeza da rocha de origem. O mesmo comportamento foi observado nos fertilizantes MAP e DAP, exceto para os elementos Co, Sc e U.

Os elementos pertencentes à série radioativa natural do urânio ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ ), do tório ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Th}$ ) e o K-40, foram determinados por meio da espectrometria gama e alfa. As amostras de fertilizantes MAP e DAP, que são diretamente derivadas do ácido fosfórico, apresentaram baixa concentração para o  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ , enquanto que para o U e Th as concentrações encontradas foram da mesma ordem de grandeza da rocha de origem. Os fertilizantes SSP e TSP, que são obtidos pela mistura de ácido fosfórico com concentrado de rocha, apresentaram concentrações mais elevadas para os radionuclídeos das séries naturais.

A exposição da população, decorrente da utilização dos fertilizantes fosfatados e fosfogesso na agricultura, foi determinada por meio da avaliação da dose efetiva, para 10, 50 e 100 anos de aplicação. O maior valor encontrado para a dose efetiva individual foi para o fertilizante SSP da indústria A ( $6,3 \cdot 10^{-1}$  mSv). Os valores avaliados neste trabalho estão abaixo do valor de 2,4 mSv referente à dose média recebida pela população, devido à radiação natural, mostrando que o impacto radiológico desta prática é negligenciável.

## ELEMENTAL AND RADIONUCLIDES DISTRIBUTION IN THE PRODUCTION AND USE OF PHOSPHATE FERTILIZERS IN BRAZIL

CÁTIA HELOISA ROSIGNOLI SAUEIA

### ABSTRACT

Fertilizer is considered an essential component for agriculture, because its use increases the natural soil nutrients, which are lost slow waste or erosion.

The Brazilian phosphate fertilizer is obtained by wet reaction of igneous phosphate rock with concentrated sulphuric acid, giving as final product, phosphoric acid and dihydrated calcium sulphate (phosphogypsum) as by-product. Phosphoric acid is the starting material for triple superphosphate (TSP), single superphosphate (SSP), monoammonium phosphate (MAP) and diammonium phosphate (DAP). The phosphate rock used as raw material presents in its composition, radionuclides of the U and Th natural series in.

During the chemical attack of the phosphate rock, this equilibrium is disrupted and the radionuclides and the elements migrate to intermediate, final products and by-products, according to their solubility and chemical properties.

While the fertilizers are commercialized, the phosphogypsum is disposed in stack piles and can cause an impact in the environment.

In order to evaluate the radionuclides and the elements distribution in the industrial process of phosphate fertilizer production, samples of concentrated rock, fertilizers (SSP, TSP, MAP and DAP) and phosphogypsum from three national industries (A, B and C), were analyzed.

The characterization of the elements Ba, Co, Cr, Fe, Hf, Na, Sc, Ta, Th, U, Zn and Zr, and the rare earths La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu, were performed by instrumental neutron activation analysis.

The results obtained showed that, in general, the rare earth elements are distributed uniformly in the fertilizers and phosphogypsum, except for Lu.

The elemental concentration present in the fertilizers SSP and TSP are of the same order of magnitude of the source rock. The same behavior was observed in the fertilizers MAP and DAP, except for the elements Co, Sc and U.

The radionuclides of the U series ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ) and of the Th series ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ) and  $^{40}\text{K}$  were determined by gamma and alpha spectrometry. The fertilizers samples, with are derived directly from phosphoric acid, MAP and DAP, presented in their composition low activity concentrations for  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{210}\text{Pb}$ . For U and Th, the concentrations founded in MAP and DAP are more significant, similar to the source rock. SSP and TSP fertilizers, which are obtained by mixing phosphoric acid with different amounts of phosphate rock, presented higher concentrations of all radionuclides of the natural series. Long-term exposure due to successive fertilizer and phosphogypsum application was evaluated. Internal doses due to the application of phosphate fertilizer and phosphogypsum for 10, 50 and 100 years were below  $2.4 \text{ mSv y}^{-1}$ , showing that the radiological impact of such practice is negligible.

## SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Os fertilizantes fosfatados	
1.2 Matéria prima da indústria de fosfatados e a radioatividade associada	3
1.3 O minério brasileiro	7
2. A produção de fertilizantes fosfatados	
2.1 O processo industrial	10
2.1.1 Beneficiamento do minério	11
2.1.2 Produção de ácido fosfórico	13
2.1.3 Impacto ambiental do fosfogesso	14
2.1.4 Produção de fertilizantes fosfatados	19
2.2 Avaliação do impacto radiológico do uso de fertilizantes e fosfogesso na agricultura	24
2.2.1 Aplicação de fertilizante e fosfogesso na agricultura	24
2.2.2 NORM - TNORM	27
2.2.3 Avaliação da dose	28
3. Objetivos	30
4. Procedimento experimental	32
4.1 Descrição e pré-tratamento das amostras	32
4.2 Caracterização elementar	33
4.2.1 Análise por ativação com nêutrons – princípios do método	33
4.2.2 Determinação de terras raras, U e Th e dos demais elementos	34
4.2.3 Cálculo da concentração das terras raras, U e Th e dos demais elementos	35
4.2.4 Estudo da reprodutibilidade e exatidão da análise por ativação com nêutrons	36
4.2.5 Cálculo do limite de detecção	38
4.3 Caracterização radiológica	
4.3.1 Espectrometria gama - princípios do método	39
4.3.1.1 Determinação das atividades de $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{40}\text{K}$ e $^{210}\text{Pb}$	40
4.3.1.2 Cálculo da concentração de $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{40}\text{K}$ e $^{210}\text{Pb}$	41
4.3.1.3 Determinação do fator de auto-absorção do $^{210}\text{Pb}$	41

4.3.1.4 Cálculo do limite inferior de detecção	42
4.3.2 Espectrometria alfa - princípios do método	43
4.3.2.1 Determinação das atividades de $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ e $^{226}\text{Ra}$	43
4.3.2.2 Descrição do procedimento radioquímico	44
4.3.2.3 Cálculo da concentração de $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ e $^{226}\text{Ra}$	51
4.3.2.4 Determinação da eficiência de contagem alfa	51
4.3.2.5 Determinação da curva de calibração canal energia	52
4.3.2.6 Determinação da radiação de fundo do detector alfa	52
4.3.2.7 Determinação do rendimento químico para os isótopos de U e Th	53
4.3.2.8 Determinação do rendimento químico para o $^{226}\text{Ra}$	53
4.3.2.9 Cálculo do limite inferior de detecção alfa	54
4.3.2.10 Estudo da reprodutibilidade e exatidão do método	54
5. Resultados e Discussão	57
5.1 Resultados da análise por ativação com nêutrons	57
5.1.1 Normalização das concentrações da ativação neutrônica	68
5.1.2 Análise de agrupamento para as amostras de concentrado de rocha	70
5.2 Resultados da espectrometria gama	73
5.3 Resultados da espectrometria alfa	75
5.4 Comparação das metodologias empregadas para a determinação de U, Th e $^{226}\text{Ra}$ : espectrometria alfa, gama e análise por ativação	77
5.5 Distribuição dos radionuclídeos durante a produção de fertilizantes fosfatados	79
6. Avaliação do impacto ambiental do uso de fertilizantes e fosfogesso na agricultura	86
6.1 Avaliação da dose de radiação devido à aplicação dos fertilizantes fosfatados e do fosfogesso	87
6.1.1 Cálculo da concentração de atividade no solo	87
6.1.2 Concentração de atividade em alimentos de origem vegetal	89
6.1.3 Concentração de atividade em produtos de origem animal	89
6.1.4 Cálculo de dose efetiva individual por ingestão de produtos de origem vegetal e animal	90

6.1.4.1 Dose efetiva comprometida por ingestão de produtos de origem vegetal	91
6.1.4.2 Dose efetiva comprometida por ingestão de produtos de origem animal	91
6.2 Aspectos normativos da utilização do fosfogesso	96
7. Conclusão	101
Referências Bibliográficas	104

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - Os fertilizantes fosfatados

Desde a pré-história, quando o homem começou a desenvolver a agricultura, até o século XIX, a única forma utilizada para fertilizar as culturas eram as aplicações de matéria orgânica, que atuavam para melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos, com o aumento da estabilidade estrutural e com aporte de elementos minerais. A fertilidade natural dos solos está relacionada com a presença de húmus, um produto intermediário no ciclo decomposicional das matérias orgânicas.

O fósforo, o nitrogênio e o potássio são os macronutrientes primários necessários para as plantas. O fósforo é um elemento pouco abundante na crosta terrestre, concentrando-se principalmente em jazidas sedimentares e secundariamente em jazidas magmáticas. Em jazidas de origem sedimentar predomina o mineral apatita do tipo francolita, enquanto que em jazidas magmáticas prevalece o mineral fluorapatita (CETEM, 2004).

O fósforo é um macronutriente que ocorre mais frequentemente sob a forma de cristais de estrutura complexa da família das apatitas e foi o primeiro elemento a ser adicionado como fertilizante artificial.

O solo é o meio natural que sustenta os vegetais, onde as raízes podem crescer retirando os elementos indispensáveis para seu desenvolvimento. As plantas absorvem o fósforo pelas raízes, principalmente sob a forma de íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Os vegetais absorvem o fósforo de modo continuado, desde a germinação até a frutificação. A ausência de fósforo na nutrição vegetal limita o crescimento e a reprodução das plantas.

Nos solos virgens, a combinação entre a presença de matéria orgânica e a disponibilidade de nutrientes pode ajudar na produtividade agrícola, mas apenas por algumas safras, pois a exposição direta do solo às condições climáticas, aliada à retirada

dos nutrientes pelas plantas, faz com que o solo passe a ser menos produtivo, o que torna necessário sua recuperação.

Portanto, os fertilizantes têm se tornado um componente essencial para a comunidade agrícola mundial, pois sua adição ao solo o torna progressivamente cada vez mais rico em micro e macro nutrientes, aumentando a produtividade agrícola, pois um dos maiores desafios da humanidade é prever a demanda na produção de alimentos em função do crescimento populacional nas próximas décadas.

Segundo a Organização Mundial para a Alimentação FAO, a produção mundial de alimentos em 1990 era de aproximadamente 2 bilhões de toneladas e deverá passar de 4 bilhões de toneladas em 2025 com uma população mundial estimada em 5,2 bilhões de pessoas.

O uso dos fertilizantes tem como objetivo repor os nutrientes naturais do solo que podem ter sido perdidos pelo desgaste ou erosão. Segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas ANDA (2001), quantidades adequadas e balanceadas de fertilizantes podem aumentar consideravelmente a fertilidade do solo, promovendo um ganho de até 50% na produtividade de algumas culturas.

O Brasil é um país com grande possibilidade de crescimento na produção agrícola por possuir vasto território e recursos hídricos favoráveis. Para que o potencial agricultável do país possa ser realmente exercitado, há a necessidade de se aumentar o consumo de fertilizantes, do modo mais eficiente possível, para a obtenção do aumento da produtividade e dos lucros para o agricultor. Por essa razão, os fertilizantes fosfatados se tornaram essenciais para a agricultura (ANDA, 1998). Os fertilizantes fosfatados possuem o elemento fósforo (P) e sua produção se dá por meio do beneficiamento da rocha fosfatada e constitui-se por três etapas básicas: o beneficiamento físico do minério, tratamento químico e por último a preparação de misturas comerciais.

Os produtos obtidos pela indústria de fertilizantes são o ácido fosfórico, o superfosfato simples (SSP), o superfosfato triplo (TSP), o fosfato monoamônio (MAP) e o fosfato diamônio (DAP). Destes materiais básicos, centenas de diferentes fórmulas são obtidas a partir de misturas que originam os fertilizantes NPK, que suprem as deficiências

e as necessidades de diferentes tipos de solos e sementes (Guimond, 1990). Um outro produto importante também pode ser obtido pela mistura do ácido fosfórico com carbonato de cálcio que dá origem à ração animal, denominada fosfato bicálcico (BIC).

Porém, a fabricação bem como o uso de fertilizantes fosfatados pode redistribuir alguns elementos presentes na matéria prima, que em quantidades acima dos níveis normais no meio ambiente podem ser considerados poluentes.

### **1.2 - Matéria prima da indústria de fosfatados e a radioatividade associada**

A matéria prima básica utilizada nas indústrias de fertilizantes para a produção de ácido fosfórico e de produtos fosfatados são os minérios apatíticos  $Ca_{10}X_2(PO_4)_6$ , onde X pode ser um cloreto, fluoreto, carbonato ou hidroxila, sendo este minério proveniente de rocha fosfatada com teores variáveis de  $P_2O_5$ .

Os fertilizantes são compostos basicamente de nitrogênio (N), potássio (K) e fósforo (P). O nitrogênio é derivado de um material à base de amônia, o potássio é proveniente de sais de potássio, e o fósforo é obtido da rocha fosfatada. A porção referente ao nitrogênio contém radioatividade negligenciável, a porção referente ao potássio contém quantidade de  $^{40}K$  que está de acordo com sua abundância isotópica. O fosfato porém, pode conter quantidades substanciais de urânio e tório e seus produtos de decaimento, sendo este o elemento responsável pela associação existente entre os fertilizantes e os radioelementos das séries naturais (Guimond, 1990).

Nas séries naturais do  $^{238}U$  e do  $^{232}Th$  ocorrem sucessivos decaimentos radioativos com emissão de partículas alfa e beta e de raios gama, até chegarem ao produto estável que é o chumbo (Eisembud, 1987). A seguir, as figuras 1.1 e 1.2 mostram as séries naturais do urânio e do tório, respectivamente.

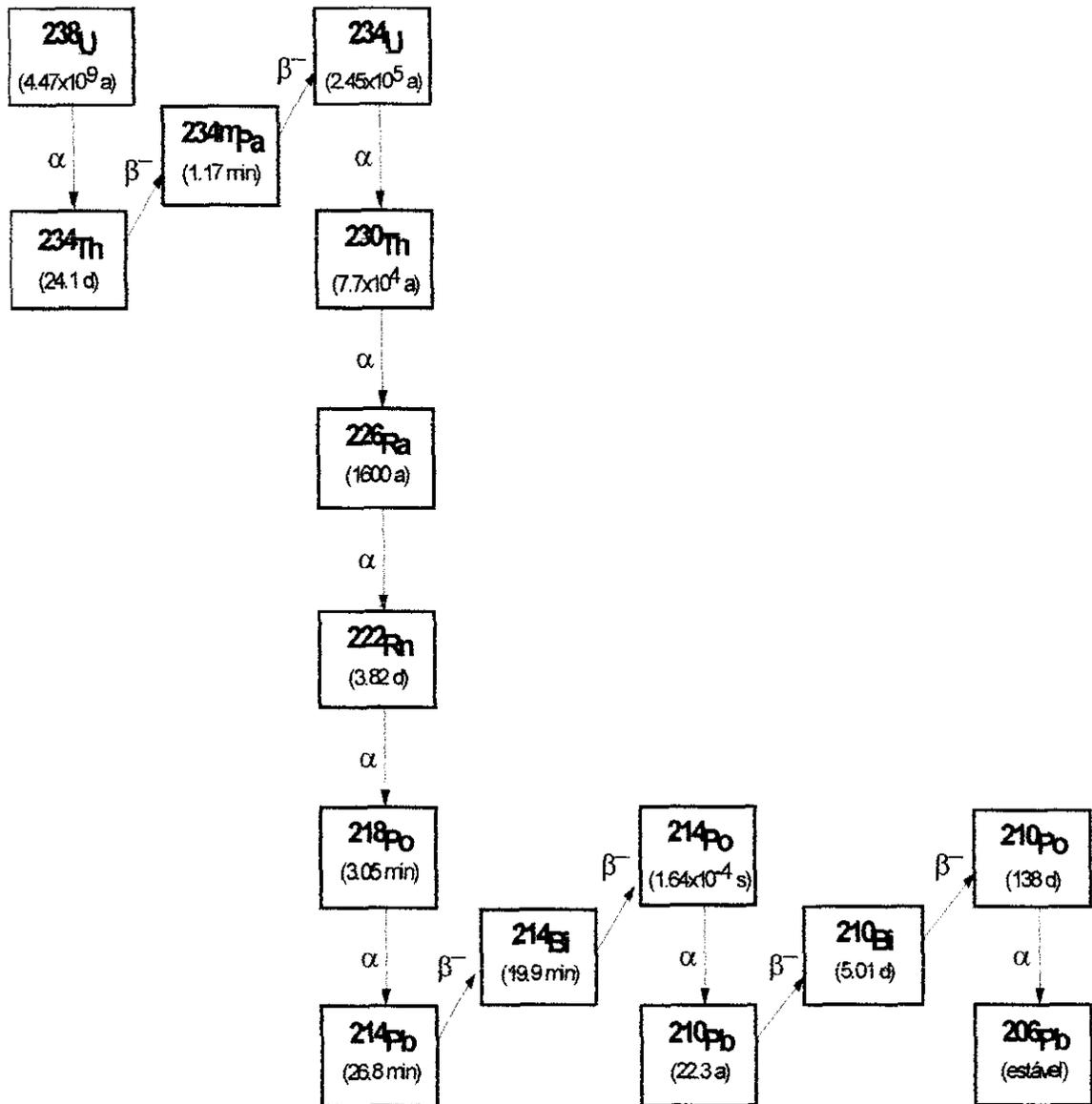


Figura 1.1 – Série de decaimento natural do  $^{238}\text{U}$

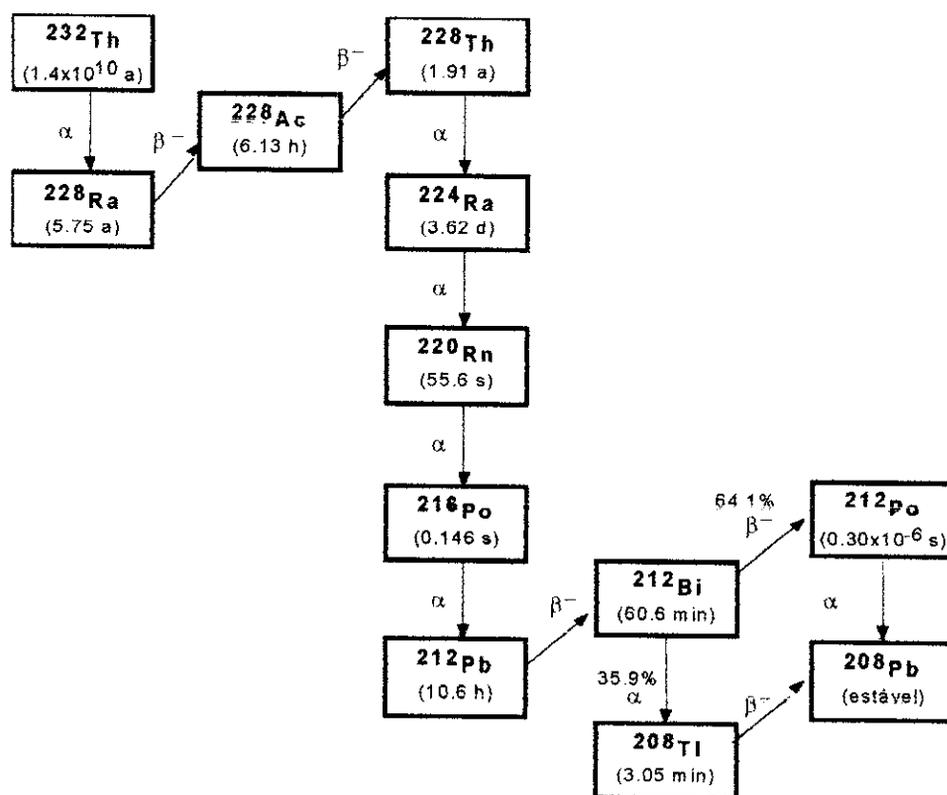


Figura 1.2 - Série de decaimento do  $^{232}\text{Th}$

Os minérios de fosfato são usados como principal fonte de matéria prima para os produtos da indústria de fosfatados e como fonte de fósforo nos fertilizantes (UNSCEAR, 1993). Os depósitos fosfáticos podem ser divididos em quatro grupos segundo seus aspectos genéticos: jazidas de origem sedimentar, jazidas de origem ígnea e jazidas resultantes de acúmulo de matéria orgânica (guanós). Os fosfatos sedimentares, também conhecidos como fosforitas, representam aproximadamente 85% das rochas fosfatadas conhecidas, os demais são de depósitos de origem ígnea (Habashi, 1980), sendo ambos utilizados pelas indústrias de produtos fosfatados. Estes minérios estão sujeitos a uma grande variação na sua composição e a diferenças na qualidade. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral DNPM/2001, as reservas mundiais de rocha fosfatada são estimadas em 37 bilhões de toneladas em  $P_2O_5$ , sendo o Marrocos o país a apresentar a maior reserva com 57,2%, seguido dos Estados Unidos com 10,9% e da África do Sul com 6,8%.

As reservas brasileiras de rocha fosfatada representam cerca de 1% das reservas mundiais e estão estimadas em aproximadamente 400 milhões de toneladas de  $P_2O_5$  distribuídas por vários estados, mas concentradas em Minas Gerais, Goiás e São Paulo (Cekinski, 1990). Cerca de 80% das reservas brasileiras são de rochas ígneas também conhecidas como magmáticas (DNPM, 1976). A apatita é o principal mineral na maioria dos depósitos de fosfato. Os principais componentes do concentrado de rocha são (Becker, 1989):

CaO ( 29 - 54% )	$P_2O_5$ ( 24 - 40% )	$SiO_2$ ( 0,1 - 14% )
F ( 1 - 4,1% )	$CO_2$ ( 0,2 - 7 % )	$Fe_2O_3$ ( 0,1 - 2,6% )
$Al_2O_3$ ( 0,2 - 1,8% )	$Na_2O$ ( 0,2 - 1,5% )	MgO ( 0,0 - 2,2% )

A rocha fosfatada pode ser utilizada como matéria prima para a produção de ácido fosfórico, como ingrediente na produção dos fertilizantes e de suplemento de ração animal bem como matéria prima para a produção de fósforo elementar e outros produtos de fosfatos em indústrias químicas.

Os minérios de fosfato possuem radioatividade natural originada pelas séries de decaimento do  $^{238}U$  e  $^{232}Th$ , que varia de acordo com o tipo de rocha. Habashi (1970) sugere que a radioatividade associada à rocha fosfatada de origem sedimentar é formada pela adsorção e co-precipitação do urânio com o cálcio da estrutura da apatita.

O tipo de minério determina a natureza do fertilizante gerado. Como o urânio e o tório e suas séries de decaimento estão associados a este minério, a extração e o processamento da rocha fosfatada, bem como o uso de seus produtos e subprodutos, podem ser uma fonte de radionuclídeos no meio ambiente.

### 1.3 – O minério brasileiro

A origem das mineralizações de fosfato se deve a processos de concentração residual que através da ação de intemperismo químico sobre os silicocarbonatitos e carbonatitos propiciaram a formação de zonas enriquecidas em  $P_2O_5$  (DNPM, 2001). Cerca de 80% das jazidas de fosfatos naturais brasileiras são de origem ígnea, e apresentam teores de  $P_2O_5$  bastante variáveis, em média 12%, enquanto que em termos mundiais as jazidas de fosfatos são de origem sedimentares apresentando em média teores de 17% em  $P_2O_5$ .

Os fosfatos se forem utilizados como fertilizantes podem ser denominados fosfatos naturais, rocha fosfatada ou concentrado de rocha, ou ainda podem ser denominados insumos na indústria de produtos fosfatados, após passarem por beneficiamento. No Brasil as reservas totais de rocha fosfática foram estimadas, no ano de 2000, em 4 bilhões de toneladas, o que representa cerca de 222 milhões de toneladas de  $P_2O_5$  contidos na reserva medida, totalizando aproximadamente 1,1% das reservas mundiais (DNPM, 2001).

Os depósitos fosfáticos de origem ígnea são corpos circulares ou elípticos de intrusões magmáticas do tipo chaminé vulcânica contendo rochas do tipo carbonatitos, piroxenitos, dunitos e biotititos, sendo que as duas primeiras são as rochas mais mineralizadas em fosfato, onde o principal mineral presente é a apatita (fluorapatita) (CETEM, 2004).

Born e col. (1996) verificaram duas principais variedades na caracterização mineralógica da apatita brasileira, com morfologia peculiar, identificando flúor-apatita como a fase primária e carbonato-flúor-apatita como fase reprecipitada. Estes dois tipos estão freqüentemente associados aos óxidos de ferro, que ocorrem como cobertura superficial nos grãos primários e como partículas finas nas apatitas secundárias.

As maiores jazidas de fosfato brasileiras estão distribuídas nos estados de Minas Gerais (Araxá e Tapira), Goiás (Catalão) e São Paulo (Jacupiranga), que juntas somam 89% das reservas do Brasil e estão relacionadas a ambientes geológicos vulcânicos. A tabela 1.1 mostra a localização com as coordenadas de latitude e longitude das jazidas apresentadas no texto. As reservas de origem sedimentar que também ocorrem no Brasil encontram-se principalmente em Pernambuco e em alguns locais de Minas Gerais (Patos de Minas). Neste trabalho foram analisadas amostras provenientes das jazidas de Catalão e Tapira por apresentarem os maiores níveis dos radionuclídeos naturais de interesse (Mazzilli e col., 2000).

Tabela 1.1 – Localização das jazidas de minério de fosfato utilizada pela indústria nacional.

Jazida	Localização
Araxá (MG)	19°39'S- 46°56'W
Catalão I (GO)	18°08'S- 47°48'W
Catalão II (GO)	18°02'S- 47°52'W
Tapira (MG)	19°53'S- 46°50'W
Jacupiranga (SP)	24°42'S- 48°08'W

A jazida de fosfato de Tapira está localizada na cidade de Tapira, à aproximadamente 35 km a sudeste de Araxá, no oeste do Estado de Minas Gerais. Segundo Soubies e col. (1991), a jazida ocupa a borda norte de um complexo ultramáfico-alcalino carbonatítico, de idade cretácea superior a 70 milhões de anos e possui forma circular de aproximadamente 6 km de diâmetro. A gênese dessa jazida é o resultado direto de um enriquecimento supérgeno a partir de rochas ultramáficas, ricas em titânio e fósforo. Esta jazida é constituída por rochas ultrabásicas, sendo essencialmente piroxenitos e peridotitos, e além destas rochas possuem também perovskita e apatita.

À noroeste de Tapira, cerca de 300 km de distância, outros complexos intrusivos análogos (Araxá, Salitre, Serra Negra e Catalão), encontram-se alinhados na borda da Bacia do Paraná, formando a Província alcalino-carbonatítica cretácea do Alto do Paranaíba (DNPM, 1984; CBMM, 1984).

A jazida de Catalão I está localizada no sudeste do Estado de Goiás, a cerca de 15 km da cidade de Catalão. Segundo Toledo e col. (2004), sua estrutura forma um platô subcircular – eixos NW e NE com cerca de 6 e 5,5 km respectivamente, e os principais tipos litológicos observados são os flogopititos e carbonatitos, ocorrendo em complexas associações de alternância. Um estudo mineralógico reconheceu por difração de raios-X, a presença de monazita e outros fosfatos. A jazida de Catalão II localiza-se a sudoeste do Estado de Goiás, a cerca de 30 km da cidade de Catalão (Melo, 1999).

A ocorrência da apatita brasileira, nos complexos alcalino-carbonatíticos, está associada à ocorrência de magnetita e radioisótopos naturais e este fato se deve às condições físico-químicas e ao equilíbrio químico ocorrentes na formação geológica destes corpos plutônicos. Segundo Abreu (1973), a apatita não é adequada para o uso direto como fonte de fosfato no solo devido à sua solubilidade ser baixa em água, necessitando ser transformada industrialmente em compostos de fosfatos mais solúveis a fim de serem assimilados pelas plantas.

## CAPÍTULO 2

### A PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS

#### 2.1 - O processo industrial

O principal objetivo das indústrias de fosfatos é a produção de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade em água e com teores elevados em  $P_2O_5$ , para serem utilizados na recuperação de solos desgastados e na transformação de solos inférteis em solos produtivos. A matéria prima destas indústrias é basicamente constituída pelos minérios de fosfato, também denominados de rocha fosfatada. Estes minérios, como abordado anteriormente, possuem composição química e mineralógica complexa, além de conterem minerais de fósforo passíveis de aproveitamento, predominando o fosfato de cálcio.

Este tipo de minério possui como característica baixa solubilidade em água, que diminui a disponibilidade de  $P_2O_5$  no solo, limitando o seu uso direto, como fonte de fósforo para a agricultura. Por esta razão, torna-se necessário um tratamento físico-químico, de modo a liberar o fosfato presente em sua composição.

O parque industrial de fosfatados brasileiros, ocupa a 8ª colocação dentre os produtores mundiais de concentrado de rocha, produzindo ácido fosfórico, fertilizantes, produtos intermediários para fertilizantes, além de outros insumos (DNPM, 2001). Todo o patrimônio fosfático nacional é controlado por quatro grandes empresas que juntas representam 95% do total da produção nacional.

Em estudos realizados anteriormente na matéria prima utilizada por estas produtoras (Saueia, 1998; Paes, 2001), três apresentaram os maiores níveis de radionuclídeos da série do urânio e tório. Portanto, para a realização deste trabalho foram consideradas apenas as produtoras que apresentam maior potencial de impacto, e que receberam a denominação de indústrias A, B e C.

As indústrias A e C estão localizadas em Cubatão (SP) e utilizam como matéria prima o minério proveniente de Catalão (GO); a indústria B está localizada em Uberaba (MG) e utiliza como matéria prima o minério proveniente de Tapira (MG).

### **2.1.1 – Beneficiamento do minério**

Em função do baixo teor de  $P_2O_5$  das rochas brasileiras, em torno de 12%, existe a necessidade de serem beneficiadas, para a obtenção de concentrados fosfáticos com teor de fósforo adequado para produção de ácido fosfórico e fertilizante. Portanto, antes de serem utilizadas nas plantas dos complexos industriais dos produtos do fosfato, a rocha é submetida a um beneficiamento físico que eleva a concentração de  $P_2O_5$  e a partir desta etapa, passa a ser denominado concentrado de rocha.

Após a mineração, o beneficiamento inicia-se com uma britagem, que reduz a granulação do minério e facilita a remoção de impurezas como argilas, quartzo e matéria orgânica, aumentando a concentração em fosfato presente no minério. Em seguida, o minério passa por peneiras vibratórias ficando mais homogêneo e então é submetido a uma separação magnética. A fração não-magnética passa por deslamagem e segue para flotação onde as areias são removidas e é obtido então um concentrado de rocha fosfatada com aproximadamente 40% de  $P_2O_5$ . A seguir, na figura 2.1 é apresentado um diagrama de blocos que ilustra o processo físico da obtenção do concentrado de rocha (Cekinski, 1990).

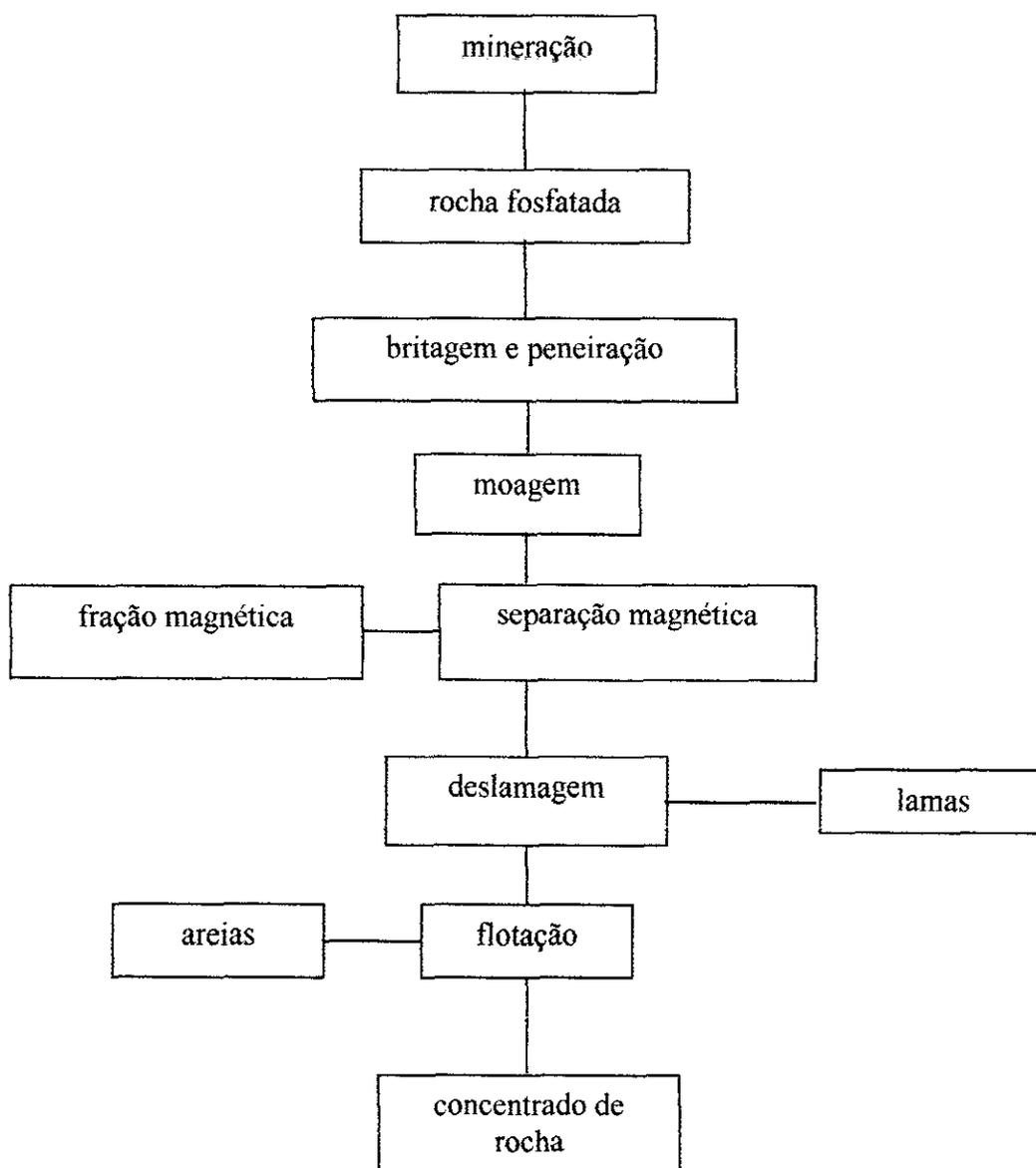


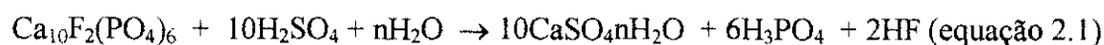
Figura 2.1 – Diagrama de bloco do beneficiamento físico da rocha fosfatada

A maior parte do concentrado de rocha produzido segue para o tratamento químico visando à produção dos fosfatos solúveis, uma vez que conforme observado anteriormente, o fósforo presente neste concentrado se encontra combinado na estrutura da apatita e, portanto, não se dissolve facilmente. Porém, através de processamentos industriais adequados, pode-se promover o rompimento da estrutura apatítica para formarem compostos onde o fósforo se encontre em uma forma assimilável às plantas.

### 2.1.2 – Produção de ácido fosfórico

O concentrado de rocha obtido pode ser utilizado na produção de ácido fosfórico e de fertilizantes. O ácido fosfórico pode ser produzido por duas rotas: via seca ou via úmida. No processo por via seca, o concentrado de rocha é tratado juntamente com escórias magnesianas em altas temperaturas para se obter o termofosfato, e no processo por via úmida, o concentrado de rocha é atacado quimicamente com ácido sulfúrico.

O processo utilizado pelas indústrias nacionais é o por via úmida, sendo este utilizado em 90% das indústrias de produção de ácido fosfórico (Becker, 1989). Este processo consiste no ataque ácido do concentrado de rocha, que atualmente é feito com ácido sulfúrico concentrado, originando ácido fosfórico e sulfato de cálcio como subproduto, também denominado fosfogesso. Após o ataque químico, a polpa da reação é filtrada e ocorre a separação entre o fosfogesso e o ácido fosfórico. A reação a seguir, mostra o processo de obtenção de ácido fosfórico denominado via úmida:



Na equação da reação,  $n$  é o grau de hidratação no qual o sulfato de cálcio se cristaliza. Este grau de hidratação pode ser controlado pela temperatura ou pela concentração do ácido sulfúrico. As indústrias nacionais obtêm o fosfogesso na forma dihidratada por ser o processo de custo menos elevado e ser adaptável a rochas com teores diferentes de fosfato. A seguir, a figura 2.2 mostra um diagrama de blocos simplificado da planta industrial de obtenção de ácido fosfórico (Cekinski, 1990).



Figura 2.2- Diagrama de bloco simplificado da planta industrial para obtenção do ácido fosfórico

Durante o ataque químico do concentrado de rocha, todas as espécies químicas presentes na reação, tanto as estáveis como as radioativas, são redistribuídas entre o ácido fosfórico e o fosfogesso produzido. A separação dos radionuclídeos se dá pela solubilidade e características químicas.

### 2.1.3 – Impacto ambiental do fosfogesso

O fosfogesso gerado durante a produção do ácido fosfórico, pode ser considerado como um resíduo industrial, sendo estocado em pilhas, a céu aberto, junto às instalações produtoras. Aproximadamente 90% da composição do fosfogesso é de sulfato e cálcio (Berish, 1990), além de muitas impurezas, como quartzo, fluoretos, fosfatos, material orgânico e minerais de ferro (Rutherford e col., 1994). O fosfogesso também apresenta concentrações de alguns radionuclídeos das séries naturais, que podem estar impactando o meio ambiente. O teor de radionuclídeos no fosfogesso depende de vários fatores, inclusive do processo de produção do ácido fosfórico e do teor de radionuclídeos presente no minério utilizado como matéria prima.

Segundo Hull e Burnett (1996) o fosfogesso estocado em pilhas tem potencial de poluir o meio ambiente, não só do ponto de vista químico, como radiológico. As principais vias de contaminação ambiental resultantes deste armazenamento são: a contaminação atmosférica por fluoretos e outros elementos tóxicos; a poluição de águas subterrâneas por ânions lábeis, acidez, elementos traço e radionuclídeos; a emissão de radônio; a inalação de poeira radioativa e a exposição direta à radiação gama. Outros problemas da armazenagem do fosfogesso incluem o escoamento na superfície, a erosão e a instabilidade das pilhas (Rutherford e col., 1994).

As figuras 2.3 e 2.4 apresentam as pilhas de fosfogesso estocadas a céu aberto nas proximidades das indústrias produtoras de ácido fosfórico e fertilizante nacionais.



Figura 2.3 – Pilhas de fosfogesso estocadas ao ar livre em Cubatão

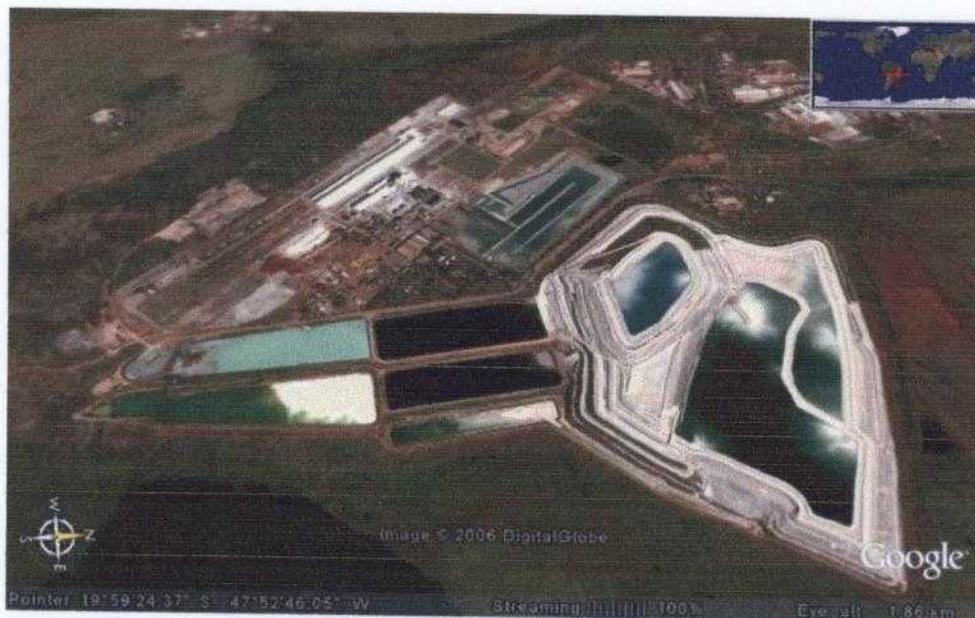


Figura 2.4- Pilhas de fosfogesso estocadas ao ar livre em Uberaba

Embora vários autores tenham publicado diferentes métodos para a remoção dos radionuclídeos presentes no fosfogesso, os mesmos se mostraram inviáveis do ponto de vista econômico. Nos Estados Unidos da América, 5% da quantidade total de fosfogesso produzido são utilizados como fertilizante e condicionador de solo, sub-base na construção de rodovias, aditivo para concreto, no saneamento de minas e recuperação de enxofre (UNSCEAR, 1993). No Brasil, as aplicações do fosfogesso incluem o uso como corretivo de solos, aditivo ao “clinker” na produção de cimento Portland e a preparação de cargas minerais (Damasceno e Lima, 1994).

Vários grupos de pesquisa no Brasil vêm estudando a problemática do fosfogesso e suas implicações ambientais. Em particular o Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN vem desenvolvendo esta linha de pesquisa desde 1995, tendo produzido dissertações e teses (Saueia, 1998; Paes, 2001; Santos, 2002) e publicado artigos em periódicos nacionais e internacionais (Mazzilli e Saueia, 1997; Mazzilli e Saueia, 1999; Mazzilli e col., 2000; Saueia e col., 2005; Saueia e col., 2006; Santos e col., 2006a; Santos e col., 2006b).

Dentre os trabalhos realizados, podem ser destacados os seguintes artigos:

Mazzilli e col. (2000) estudaram a distribuição da radioatividade natural no processamento do concentrado de rocha e determinaram a concentração de atividade de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e dos isótopos de U e Th, nas várias etapas do processo. Os resultados mostraram que 90% do  $^{226}\text{Ra}$ , 100% do  $^{210}\text{Pb}$ , 78% do  $^{210}\text{Po}$  e 80% do Th migram preferencialmente para o fosfogesso e o urânio é concentrado no ácido fosfórico. As concentrações de atividade encontradas no fosfogesso brasileiro variaram de 22 a 695 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{226}\text{Ra}$ , de 7 a 175 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{228}\text{Ra}$ , de 7 a 175 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{232}\text{Th}$  de 47 a 894 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{210}\text{Pb}$  e de 53 a 677 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{210}\text{Po}$ .

Santos e col. (2006a) determinaram as concentrações de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Ra}$  em amostras de fosfogesso da pilha, das indústrias A e C localizadas na região de Cubatão em São Paulo. Os valores de concentração encontrados se apresentaram da mesma ordem de magnitude para o  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  (849 Bq kg<sup>-1</sup> e 837 Bq kg<sup>-1</sup> para a indústria A; 357 Bq kg<sup>-1</sup> e 342 Bq kg<sup>-1</sup> para a indústria C) e para o  $^{232}\text{Th}$  e  $^{228}\text{Ra}$  (222 Bq kg<sup>-1</sup> e 229 Bq kg<sup>-1</sup> para a indústria A; 172 Bq kg<sup>-1</sup> e 163 Bq kg<sup>-1</sup> para a indústria C), mostrando que estes radionuclídeos estão se concentrando no fosfogesso. Os dados obtidos foram utilizados para se avaliar a exposição ocupacional e o impacto ambiental. Os resultados mostraram que a dose devido à inalação de  $^{222}\text{Rn}$  é irrelevante, não acarretando em exposição ocupacional, porém os sedimentos dos rios apresentaram concentrações de U e Th acima dos valores médios da região, e as águas que percolam das pilhas podem estar contaminando as águas subterrâneas.

Santos e col (2006b) avaliaram a biodisponibilidade dos radionuclídeos ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{232}\text{Th}$ ), dos elementos terras raras e Ba em amostras de fosfogesso das pilhas das indústrias localizadas em Cubatão (SP), utilizando extração sequencial. Os resultados obtidos mostraram que a maior parte do  $^{226}\text{Ra}$  e do  $^{210}\text{Pb}$  são encontrados na fração dos óxidos de ferro e que apenas 13-18% destes radionuclídeos são encontrados na fração solúvel. O tório, as terras raras e o Ba são encontrados predominantemente na fase residual. Os autores concluíram que, embora todos estes elementos se encontrem enriquecidos no fosfogesso, eles não estão associados à fase mineral do  $\text{CaSO}_4$ , não representando um risco potencial para o sistema aquático da região.

Além destes trabalhos, encontram-se na literatura artigos publicados por outros grupos de pesquisa brasileiros enfocando a problemática do fosfogesso, dentre eles podem-se destacar os que estão descritos a seguir:

Silva (1997) estudou a viabilidade econômica da utilização do fosfogesso como insumo agrícola no plantio de algumas culturas, e avaliou a exposição à radiação natural em termos de dose efetiva individual devido à ingestão de alimentos. O trabalho envolveu a caracterização radiológica do fosfogesso através da determinação dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{228}\text{Ra}$ . No cenário estabelecido pelo autor, o café alcançou um incremento de 50% em sua produção, viabilizando economicamente o uso do fosfogesso. As demais culturas estudadas também apresentaram aumento de produtividade devido ao uso do fosfogesso. A dose efetiva individual devido à ingestão de alimentos foi inferior ao limite estabelecido pelas normas internacionais para isenção de controle.

Rosa (1997) avaliou as implicações decorrentes da utilização do fosfogesso na construção civil, do ponto de vista de radioproteção. O autor estimou o equivalente de dose efetiva nos moradores, devido à utilização do fosfogesso na construção de habitações, considerando a exposição à radiação externa e inalação de radônio. O trabalho mostrou que, dependendo da origem do fosfogesso e do modo como pode ser utilizado, os valores de dose obtidos podem justificar a adoção de controle.

Silva e col. (2001) caracterizaram o fosfogesso das pilhas de duas empresas nacionais, por meio da determinação dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Po}$ . As amostras foram coletadas em profundidades que variaram de 1 a 10 m. Os valores médios obtidos foram de 78 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{238}\text{U}$ , 223 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{232}\text{Th}$ , 591 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{226}\text{Ra}$ , 246 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{228}\text{Ra}$  e 581 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{210}\text{Po}$  da indústria A; e 88 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{238}\text{U}$ , 189 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{232}\text{Th}$ , 273 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{226}\text{Ra}$ , 231 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{228}\text{Ra}$  e 325 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{210}\text{Po}$  da indústria B. Os resultados permitiram concluir que as pilhas de fosfogesso se apresentam homogêneas em termos dos radionuclídeos estudados, considerando que foram encontrados valores de coeficientes de variação baixos, de 9 a 35%, associados às atividades médias. Esta homogeneidade foi atribuída ao fato de as produtoras estarem utilizando a mesma matéria prima há vários anos. Os valores de

concentração de atividade encontrados para os radionuclídeos são comparáveis aos valores citados por Mazzilli e col. (2000), para o fosfogesso da mesma procedência.

O mesmo autor, Silva (2001), caracterizou a distribuição espacial de alguns elementos considerados potencialmente tóxicos nas pilhas de fosfogesso das empresas citadas no trabalho anterior. As amostras foram caracterizadas quanto aos elementos (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Co, Mn, Hg, Pb, Zn) e aos íons  $Cl^-$  e  $F^-$ . Foram encontradas altas concentrações de Ba, Cd e Pb, e valores baixos de Cr, Mn e Zn.

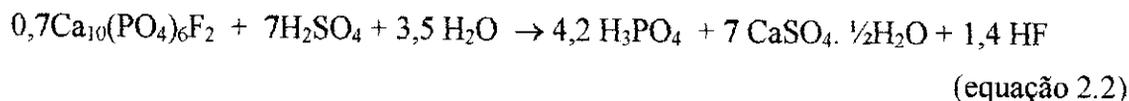
Embora a problemática do fosfogesso e suas implicações ambientais tenha sido amplamente investigada, pouca atenção tem sido dada pela comunidade científica para a caracterização radiológica do ácido fosfórico e dos fertilizantes fosfatados.

#### **2.1.4 – Produção de fertilizantes fosfatados**

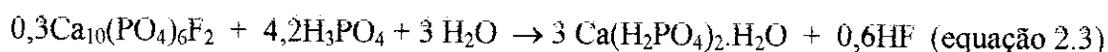
Tanto a rocha britada ou moída como o concentrado de rocha fosfatada, podem ser utilizados diretamente no solo como fertilizantes naturais, porém por serem pouco solúveis em água, a resposta ao tratamento do solo com estes compostos não é satisfatória do ponto de vista da produtividade, apenas apresenta como vantagem o baixo custo. Portanto o uso direto da rocha como fertilizante é muito reduzido. Entretanto, a maior parte do concentrado de rocha segue para tratamento químico visando à produção de fosfatos solúveis, denominados fertilizantes fosfatados.

Durante o ataque químico do concentrado de rocha, dependendo das condições do processo e da relação estequiométrica da reação, pode ser produzido o fertilizante denominado superfosfato simples (SSP), ou ainda o ácido fosfórico, que reagindo novamente com o concentrado fosfático, origina outro fertilizante denominado superfosfato triplo (TSP).

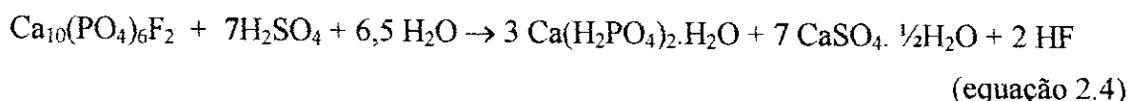
No processo de obtenção do superfosfato simples (SSP), o ácido sulfúrico reage com parte da apatita gerando ácido fosfórico, sulfato de cálcio (geralmente hemihidratado) e ácido fluorídrico, segundo a reação:



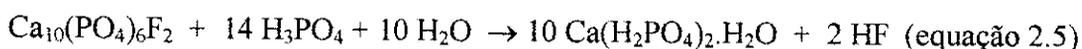
O ácido fosfórico produzido ataca a apatita que não reagiu para formar o fosfato monocálcico e ácido fluorídrico.



A reação global obtida no processo é descrita a seguir:

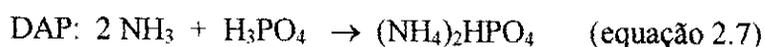


No processo de fabricação do superfosfato triplo (TSP), o ácido fosfórico reage com a apatita para formar o superfosfato triplo e ácido fluorídrico. A principal reação de conversão para superfosfato triplo é:



A reação de formação do TSP é menos complexa do que a do SSP, devido, principalmente, à ausência de sulfato de cálcio (fosfogesso). Outro fator que difere estes fertilizantes é que o SSP apresenta um teor de 18% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , enquanto que o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no fertilizante TSP é de 41% (ANDA, 1998).

Os fosfatos de amônio são produtos intermediários portadores de dois nutrientes: nitrogênio e potássio. São comercializados dois tipos, denominados monoamônio fosfato (MAP) e diamônio fosfato (DAP). A obtenção de MAP e DAP é feita pela reação do ácido fosfórico com amônia anidra ( $\text{NH}_3$ ) em proporções adequadas, segundo as reações:



A diferença entre estes dois tipos de fertilizantes amoniados está na porcentagem que cada um apresenta de nitrogênio e de fósforo na forma de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . O MAP possui 11% de

N e 48% de  $P_2O_5$  enquanto que o DAP possui 18% de N e 45% de  $P_2O_5$  (ANDA,1998). A figura 2.5, a seguir, mostra um diagrama de blocos simplificado de uma matriz industrial de obtenção de produtos fosfatados (Cekinski, 1990).

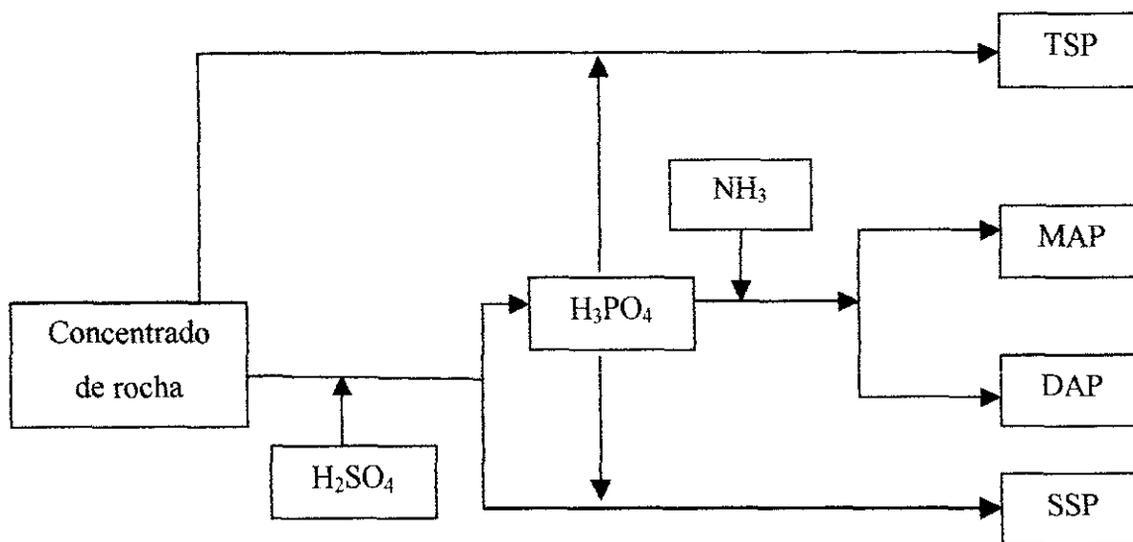


Figura 2.5- Diagrama de bloco simplificado do processo de produção de fertilizantes

Como já citado anteriormente, durante o processo industrial, os elementos que se encontram na rocha matriz são redistribuídos nos produtos intermediários, finais e subprodutos podendo, eventualmente, se concentrar alcançando níveis indesejáveis.

Na literatura internacional são encontrados vários trabalhos sobre a determinação da radioatividade presente nos fertilizantes fosfatados (Ioannides e col.,1997; Khan, e col.,1998; Ibrahim, 1998; Loria e col., 2002; Saad e col.,2003).

Ioannides e col. (1997) mediram a radioatividade em solos tratados com fertilizantes fosfatados na Grécia e comparam com medidas realizadas em solos não cultivados. Os resultados mostraram que, nas terras agricultáveis tratadas com os fertilizantes, os níveis dos radionuclídeos estudados eram maiores, atingindo valores da ordem de  $100 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{226}\text{Ra}$ ,  $116 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{232}\text{Th}$  e  $564 \text{ Bq kg}^{-1}$  para o  $^{40}\text{K}$ , enquanto que, em amostras de solo não cultivados, o maior valor de concentração obtido

foi de 26 Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>226</sup>Ra, 72 Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>232</sup>Th e 376 Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>40</sup>K. Neste trabalho, também foi medida a concentração de <sup>222</sup>Rn dentro dos locais de estocagem dos fertilizantes tendo sido encontrados valores da ordem de 3320 Bq m<sup>-3</sup>, indicando ser esta uma fonte potencial de dose.

Khan e col. (1998) mediram a radioatividade natural em amostras de concentrado de rocha e de fertilizantes coletados de várias localidades do Paquistão. A concentração de <sup>226</sup>Ra em todas as amostras foi maior que a de <sup>232</sup>Th, alcançando valores de até 520 Bq kg<sup>-1</sup> em amostras de concentrado de rocha e de 619 Bq kg<sup>-1</sup> em amostras de fertilizante SSP. Com as informações obtidas sobre os níveis de radioatividade presente nos fertilizantes, os autores sugerem que se avalie a distribuição destes radionuclídeos em campos cultivados.

Ibrahim (1998) determinou as concentrações de <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K em fertilizantes comercializados na Malásia. Os valores encontrados apresentaram grande variação de concentração, de 0,38 a 112 Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>238</sup>U, de 0,81 a 48 Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>232</sup>Th e de 13,4 a 6003 Bq kg<sup>-1</sup> para o <sup>40</sup>K. O autor comparou os valores obtidos com os valores de referência determinados em amostras de solo, e concluiu que estes fertilizantes apresentam baixos níveis de radioatividade.

Loría e col. (2002) determinaram as concentrações de <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K em amostras de solo e de fertilizantes consumidos na Costa Rica. Os resultados das análises mostraram que a concentração de <sup>40</sup>K encontrada nos fertilizantes é alta (7863 Bq kg<sup>-1</sup>) quando comparada com a determinada no solo (400 Bq kg<sup>-1</sup>). As concentrações de <sup>226</sup>Ra e <sup>232</sup>Th foram muito baixas, alcançando valores de 111 Bq kg<sup>-1</sup> e 10 Bq kg<sup>-1</sup> nos fertilizantes e de 18 Bq kg<sup>-1</sup> e 26 Bq kg<sup>-1</sup> no solo, respectivamente.

Saad e col. (2003) determinaram as concentrações de urânio e de radônio em amostras de minério de fosfato e de fertilizantes oriundos da mina de El-Sobaeya e de El-Suez, no Egito. As amostras de minério de El-Sobaeya apresentaram concentrações 20 a 30 vezes maiores do que as encontradas no minério de El-Suez. As maiores concentrações foram, portanto, encontradas nos fertilizantes de El-Sobaeya, alcançando valores de até

213 mg kg<sup>-1</sup> de U e 119 Bq m<sup>-3</sup> de <sup>222</sup>Rn. As maiores concentrações encontradas para os produtos da mina de El-Suez alcançaram valores de até 7 mg kg<sup>-1</sup> de U e 3 Bq m<sup>-3</sup> de <sup>222</sup>Rn, o que torna a mineração e a utilização dos produtos oriundos desta mina mais seguro do ponto de vista de radioproteção.

Na literatura foram encontrados poucos trabalhos que caracterizam os fertilizantes fosfatados de origem nacional (Santos e col., 1995; Primavesi e col., 2000; Yamazaki e col., 2003).

Santos e col. (1995) mediram as concentrações de <sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Po em amostras de urina, cabelo e pele dos agricultores que aplicam os fertilizantes fosfatados diretamente com a mão, para estimar uma possível contaminação. Foram encontrados nas amostras de fertilizantes fosfatados disponíveis no comércio, valores de concentração de <sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Po da ordem de 630 e 638 mBq g<sup>-1</sup>, respectivamente. As amostras de urina dos agricultores apresentaram concentrações com valor médio de 6 mBq L<sup>-1</sup> para o radionuclídeo <sup>210</sup>Po. As concentrações médias de <sup>210</sup>Pb e <sup>210</sup>Po encontrados em esfregaço de pele, foram de 5,7 e 5,8 mBq, respectivamente. Segundo o autor, estes resultados indicaram que os agricultores podem estar se contaminando pelo contato direto com os fertilizantes.

Primavesi e col. (2000) fizeram a caracterização química de alguns insumos agrícolas utilizados em sistemas de produção de leite bovino a pasto, por meio da quantificação dos elementos K, Ca, Mg, Fe, Ti, Na, Zn, Cu, Mn, Mo, Co, V, Cr, Br, Rb, Th, Sm, Sc, Ta, U, W, Sb, La, Eu, As e Se por análise por ativação neutrônica. Os insumos analisados eram compostos por corretivos de acidez (CaCO<sub>3</sub>), fertilizantes nitrogenados, fertilizantes fosfatados (SSP e TSP), fertilizantes potássicos, micronutrientes e insumo para alimentação animal. Os autores concluíram que os corretivos de acidez e os fertilizantes minerais podem introduzir muito mais elementos potencialmente ativos nos sistema de produção agrícola, que os garantidos pelos fabricantes, embora nenhuma amostra tenha apresentado níveis elevados de nenhum dos elementos estudados. Os fertilizantes SSP e TSP analisados apresentaram concentrações de U e Th de até 145 mg kg<sup>-1</sup> e 48 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Yamazaki e col. (2003) mediram a concentração de urânio em amostras de fertilizantes fosfatados, na forma de misturas NPK, comercializados no Brasil. Os valores médios encontrados são da mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura internacional, da ordem de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  de U.

Considerando-se que os radionuclídeos encontram-se distribuídos nos vários produtos da indústria de fertilizantes fosfatados, além do resíduo fosfogesso, surgiu a idéia deste trabalho, que visa estudar a distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil.

## **2.2 – Avaliação do impacto radiológico ambiental do uso de fertilizantes e fosfogesso na agricultura**

### **2.2.1 – Aplicação de fertilizante e fosfogesso na agricultura**

A utilização de fertilizantes no solo é realizada com o intuito de melhorar e aumentar a produtividade agrícola, suprimindo a demanda de alimentos do país. Portanto, para se obter boas colheitas, o agricultor deve melhorar a estrutura do solo através da aplicação de fertilizantes e insumos, que permite a penetração de ar, água e nutrientes no sistema radicular das plantas, aumentando seu desenvolvimento.

O gesso, um mineral de ocorrência abundante (gipsita), tem sido utilizado há muitos anos como condicionador e melhorador de solos sódicos (alto teor de salinidade) e como fonte de cálcio e enxofre para o crescimento das plantas (Bartl & Albuquerque, 1992). Pesquisas mais recentes também têm mostrado que a aplicação do gesso também melhora a produtividade em solos ácidos.

O fosfogesso (sulfato de cálcio dihidratado), subproduto da indústria do fosfato, está sendo gerado na proporção de 1:5, ou seja, para cada tonelada de ácido fosfórico produzido, são geradas cinco toneladas de fosfogesso, que fica armazenado no mesmo local de produção. O acúmulo de fosfogesso em pilhas acarreta um impacto ambiental. Considerando o potencial de impacto aliado à alta taxa de produção de fosfogesso, as

indústrias vêm buscando aplicações para este subproduto, e dentre elas encontra-se a sua utilização na agricultura, substituindo o insumo natural.

No Brasil existe a predominância de grandes extensões de solos ácidos, principalmente nas regiões de cerrado, em que o solo ácido apresenta elevada concentração de alumínio e baixo teor de cálcio (Malavolta e Kliemann, 1985). Estudos realizados em solos com esta característica, mostram que as plantas não se desenvolvem adequadamente, devido à limitação da proliferação das raízes das plantas abaixo da camada arável.

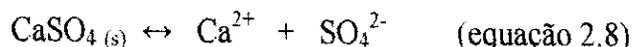
As camadas superficiais de solos ácidos podem ser prontamente melhoradas pela incorporação de quantidades adequadas de outro insumo agrícola natural, o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ). Porém, no caso de camadas mais profundas de solos ácidos, o calcário não apresenta benefício, por não se movimentar rapidamente perfíl abaixo no solo. Portanto, os efeitos da aplicação de calcário, ficam restritos à camada arável ou superficial do solo, não ultrapassando 20 cm de profundidade, limitando o uso deste tipo de insumo (Van Haij, 1988).

Outra consideração que deve ser abordada é que o calcário fornece ao solo apenas o íon  $\text{Ca}^{2+}$ , já que o carbonato se decompõe liberando  $\text{CO}_2$ , enquanto que o fosfogesso além do  $\text{Ca}^{2+}$  também fornece enxofre ao solo, dispensando assim a aplicação de outro insumo, sulfato de amônio, normalmente aplicado ao solo para disponibilizar o enxofre necessário para o crescimento das plantas.

A acidez do subsolo é um dos principais problemas da produção de muitas culturas, e há a necessidade de aplicação de métodos práticos e economicamente viáveis para melhorar o subsolo ácido, principalmente se o país se empenha em atingir a auto-suficiência em produção agrícola.

O fosfogesso pode ser utilizado como condicionador do solo devido a vários fatores, como a alta solubilidade, o que permite que ele penetre mais facilmente no perfíl do solo, fornecendo cálcio em alta profundidade, reduzindo a saturação de alumínio, aprofundando o sistema radicular e favorecendo a absorção de água e nutrientes.

A solubilidade do fosfogesso em água é de 0,25g/100g, enquanto que a do  $\text{CaCO}_3$  é de 0,0014 g/100g a 25°C (Vitti, 1987), conferindo ao fosfogesso solubilidade 150 vezes maior que o calcário e, conseqüentemente, maior mobilidade, justificando seus melhores efeitos solos mais profundos. A solubilização do fosfogesso pode ser representada pela equação:



O fosfogesso na solução do solo passa pelo processo de dissociação, fazendo com que o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{SO}_4^{2-}$  participem das reações de troca iônica, conferindo ao fosfogesso propriedades de fertilizante. A troca de íons é uma importante propriedade, que permite ao solo reter diversos elementos em formas mais acessíveis para as plantas. Portanto, devido à sua alta solubilidade, o fosfogesso além de disponibilizar o  $\text{Ca}^{2+}$  também disponibiliza o  $\text{SO}_4^{2-}$ , que na presença de  $\text{Al}^{3+}$  forma o complexo  $\text{AlSO}_4^+$ , ou seja, transforma o alumínio para uma forma não tóxica e não assimilável pelas plantas (Sousa e col.,1992).

Em solos com teores elevados de sódio, a aplicação do fosfogesso diminui a salinidade pela substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  na estrutura do  $\text{CaSO}_4$  pelo  $\text{Na}^+$ , formando sulfato de sódio. Como o cálcio é mais fortemente retido pelo solo do que o sódio, ele fica disponível na forma iônica, sendo assimilado pelas plantas, enquanto que o sódio na forma de sulfato pode ser removido do solo posteriormente por lixiviação (Van Haij, 1988).

Portanto, o fosfogesso tem sido utilizado como condicionador e melhorador de solos ácidos, bem como fonte de nutrientes, de cálcio e de enxofre, para o crescimento de plantas. Todas estas aplicações têm resultado em melhorias substanciais dos sistemas radiculares de culturas e na infiltração de água em solos, resultando em melhores produções e decréscimo de escoamento superficial e erosão.

### 2.2.2 – NORM - TENORM

O homem está exposto à radiação natural desde os primórdios, sendo continuamente exposto à radiação decorrente de fontes externas, provenientes dos raios cósmicos e dos elementos das séries do urânio e do tório presentes na crosta terrestre, e de fontes internas, provenientes da incorporação de substâncias radioativas existentes no ar, na água e no solo. A população mundial como um todo, vem sendo submetida à radiação natural, numa razão relativamente constante e por um período longo de tempo.

Com o desenvolvimento da tecnologia, determinadas práticas ou atividades humanas podem, de alguma forma, concentrar os radionuclídeos naturais ocasionando incremento de dose em certos grupos populacionais. Tais situações têm merecido por parte da comunidade científica, estudos mais detalhados dirigidos aos radionuclídeos naturais, que podem ter seu equilíbrio quebrado devido à interferência humana.

Atividades industriais como, por exemplo, a mineração, pode alterar o equilíbrio radioativo existente na natureza e contribuir para o aumento do nível dos radionuclídeos naturais em determinados compartimentos do meio ambiente (USEPA, 1992). Dentre os produtos originados de matérias primas naturais, sobre os quais houve intervenção humana, temos o fosfogesso, subproduto das indústrias dos complexos de fosfatos, obtido da matéria prima apatita.

A radiação natural a que a população está submetida normalmente apresenta um valor médio de 2,4 mSv (UNSCEAR 1988). Para este tipo de exposição, não existem limites de dose. Entretanto, o “International Commission on Radiological Protection” ICRP, estabeleceu uma diferenciação entre “radiação natural normal” (NORM, acrônimo de “Naturally Occurring Radioactive Material”) e “radiação natural tecnologicamente aumentada” (TENORM, acrônimo de “Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material”), incluindo neste segundo caso toda a radiação ionizante proveniente de fontes terrestre ou cósmica, aumentada pelo homem, que produza um incremento de dose.

O interesse sobre a exposição à radiação tecnologicamente aumentada se focou principalmente em atividades industriais localizadas, como a geração de energia a partir do carvão e do gás natural, e mineração e beneficiamento de areias monazíticas e de rochas fosfatadas que disponibilizam na biosfera os elementos radioativos originalmente presentes no subsolo (UNSCEAR, 1977; 1982).

Neste contexto, a indústria de fosfatados torna-se uma fonte potencial para o aumento de dose devido à radiação tecnologicamente aumentada, pelas suas atividades industriais que podem causar a liberação de efluentes contendo material radioativo, bem como pelo uso do subproduto (fosfogesso). A razão disto é a presença de traços de elementos radioativos naturais nos minérios de fosfato que se distribuem em diferentes concentrações ao longo do processo. Portanto, qualquer tipo de reutilização possível do fosfogesso requer um estudo de caso, para se avaliar as implicações radiológicas da prática, incluindo-se a determinação da dose de radiação no indivíduo do público ou ocupacionalmente exposto.

Pretende-se neste trabalho abordar a legislação nacional e internacional, que se refere aos aspectos normativos da utilização de TENORM, aplicando-se os limites de isenção estabelecidos para o fosfogesso produzido no Brasil.

### **2.2.3 – Avaliação da dose**

Neste trabalho será avaliada a dose de radiação decorrente da utilização dos fertilizantes fosfatados bem como do fosfogesso na agricultura. Para tanto será feito um estudo de caso que engloba a aplicação dos fertilizantes e do fosfogesso no solo e a transferência dos radionuclídeos do solo para os produtos agricultáveis e finalmente sua entrada na cadeia alimentar até atingir o homem.

Para a realização deste estudo de caso é fundamental que se caracterize o teor de radionuclídeos naturais do fertilizante e do fosfogesso, uma vez que estes teores dependem da matéria prima e do processo industrial utilizado para sua produção; as vias de transferência e os caminhos críticos até atingirem o homem.

A introdução do material radioativo no ecossistema terrestre ocorre através da contaminação do solo quando da deposição deste material. Os radionuclídeos presentes no fertilizante e no fosfógeno quando lançados ao solo, são gradualmente removidos e redistribuídos entre outros compartimentos ambientais. Alguns dos processos que contribuem para esta redistribuição são: infiltração, lixiviação e transporte, que mobilizam os radionuclídeos em diferentes zonas do solo e subsolo. Estes mecanismos podem ser influenciados por fatores como, propriedades do solo e característica do elemento químico contaminante.

Os vegetais cultivados neste solo podem ser contaminados externamente, por meio de mecanismos de deposição seca e úmida na parte externa do vegetal, ou internamente, por meio da absorção e incorporação dos radionuclídeos através das raízes, folhas, caule, flores e frutos. A absorção interna se dá principalmente quando os elementos contidos no fertilizante e no fosfógeno são incorporados à camada do solo na profundidade das raízes, podendo ser absorvidos através do sistema radicular dos vegetais. Após a absorção pela raiz os radionuclídeos podem ser transferidos para as partes comestíveis dos vegetais, contaminando-os.

No caso da aplicação do fosfógeno e do fertilizante na recuperação de pastagens, é importante salientar que ao pastar, os animais ingerem vegetais e, voluntária e involuntariamente, ingerem também o solo, possibilitando a distribuição dos radionuclídeos ingeridos, na carne e no leite produzidos, devido à contaminação das duas vias de exposição (Green e Dodd, 1988).

Portanto, o tratamento do solo agrícola e a recuperação de pastagens com o fosfógeno e o fertilizante podem acarretar a exposição interna à radiação ionizante, através da ingestão de produtos de origem animal e vegetal.

O cenário de exposição adotado neste trabalho tem características conservativas visando avaliar se nestas condições, os valores das doses são baixos quando comparados com o limite de dose estabelecido pelo órgão regulador.

## CAPÍTULO 3

### OBJETIVOS

Este trabalho complementa uma série de pesquisas que vêm sendo realizadas pelo Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN, que há uma década vem estudando a problemática do fosfogesso, subproduto gerado no processo de obtenção dos fertilizantes fosfatados. Pouco enfoque foi dado até o momento no que diz respeito aos fertilizantes fosfatados, ou seja, ao produto final das produtoras, que são comercializados e aplicados em território nacional. Pretende-se acompanhar a distribuição elementar e dos radionuclídeos ao longo de todo o processo de produção dos fertilizantes.

Portanto, o principal objetivo do presente trabalho é caracterizar do ponto de vista elementar e radiológico a matéria prima (concentrado de rocha), os produtos finais (os fertilizantes SSP, TSP, MAP e DAP) e o subproduto (fosfogesso); e avaliar um possível impacto radiológico da utilização dos fertilizantes e do fosfogesso em solos agricultáveis.

Para a caracterização radiológica será utilizada a técnica de espectrometria gama para a determinação dos radionuclídeos emissores gama,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{210}\text{Pb}$  e a técnica da espectrometria alfa para os radionuclídeos emissores alfa  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{226}\text{Ra}$ .

Os isótopos de urânio e tório são comumente determinados por espectrometria alfa, já o  $^{226}\text{Ra}$  é mais frequentemente determinado pela medida indireta de seus filhos por meio da espectrometria gama embora também possa ser quantificado pela

medida direta da emissão de suas partículas alfa de 4,78 MeV. Pretende-se implementar uma metodologia que permita a determinação seqüencial de todos os radionuclídeos emissores alfa a partir de uma única amostra.

A caracterização química será realizada por meio da técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental, com a quantificação de U e Th, das terras raras, e dos elementos Ba, Co, Cr, Fe, Hf, Na, Sc, Ta, Zn e Zr.

A partir dos dados obtidos sobre a concentração de atividade dos radionuclídeos naturais presentes no fertilizante e no fosfogesso, pretende-se avaliar o impacto radiológico decorrente de sua utilização na agricultura através do estudo da transferência dos radionuclídeos do solo para os produtos agricultáveis e da estimativa de dose efetiva devido à ingestão de alimentos.

Por fim, o último objetivo deste trabalho, será discutir os aspectos normativos da legislação nacional e internacional que se referem à utilização do resíduo de fosfogesso gerado nas indústrias de fertilizantes fosfatados nacionais.

## CAPITULO 4

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1 - Descrição e pré-tratamento das amostras

Foram cedidas amostras de concentrado de rocha (CR), dos fertilizantes superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), monoamônio fosfato (MAP) e diamôniofosfato (DAP), e do subproduto fosfogesso (FG) provenientes das principais indústrias nacionais que receberam a denominação de indústrias A, B e C. As indústrias A e C (localizadas em Cubatão, SP) utilizam o minério proveniente de Catalão-GO; a indústria B (localizada em Uberaba, MG) utiliza o minério proveniente de Tapira-MG. É importante ressaltar que as amostras analisadas foram coletadas por funcionários das indústrias, de acordo com seus critérios de amostragem e controle de qualidade.

Como as rochas fosfatadas possuem baixo teor de  $P_2O_5$ , é necessário que passem por beneficiamento físico a fim de se obter concentrados de rocha com teores de fósforo adequados para o processo de produção dos fertilizantes. O termo superfosfato é utilizado para denominar um fertilizante fosfatado obtido por reação entre o concentrado de rocha com o ácido sulfúrico ou com ácido fosfórico. Os fertilizantes fosfatados de amônio possuem os nutrientes nitrogênio e fósforo e são obtidos pela reação da amônia anidra com o ácido fosfórico (Cekinski, 1990). Na produção do ácido fosfórico, o concentrado de rocha é atacado com ácido sulfúrico onde é originado o fosfogesso como subproduto.

Todas as amostras fornecidas se apresentavam moídas e antes de serem analisadas foram secas em estufa a  $60^{\circ}C$  até obter massa constante e em seguida foram peneiradas seqüencialmente em malhas de 30 e 60 mesh, para a obtenção de um pó finamente dividido. Após esse tratamento, as amostras foram estocadas em dessecador à temperatura ambiente.

## 4.2 - Caracterização elementar

### 4.2.1 – Análise por ativação com nêutrons - princípios do método

A análise por ativação com nêutrons é um método de análise multielementar não destrutivo, podendo-se determinar até 40 elementos em uma mesma medida (Crespi *et al.*, 1993; Sabir *et al.* 1995; Larizzatti *et al.*, 2001 e Randle & Al-Jundi, 2001). Este método baseia-se em uma reação nuclear resultante da interação de um nêutron com um núcleo alvo, produzindo um núcleo radioativo, que irá decair de acordo com a meia vida do radioisótopo formado. A reação (n, $\gamma$ ) é a mais comumente empregada em análise por ativação, devido a utilização de detectores semicondutores com alta capacidade para medir e discriminar as energias dos raios gama emitidos pelos núclídeos excitados. A irradiação pode ser feita com nêutrons térmicos e epitérmicos e a radioatividade resultante é medida por meio da espectrometria gama, para cada radioisótopo formado na irradiação.

Esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos traço em quantidades da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ , em matrizes variadas. Uma vez que a intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do nuclídeo na amostra, é possível determinar as concentrações de U e Th e de outros elementos nas amostras por meio de comparações com concentrações em padrões certificados. Os padrões de referência empregados neste trabalho foram Soil-7, fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e Buffalo River Sediment - BRS (SRM 2704), fornecido pelo “National Institute of Standards and Technology” (NIST). A tabela 4.1 lista os elementos quantificados neste trabalho, bem como suas respectivas concentrações nos padrões Soil-7 e BRS, suas energias (keV) e respectivas meias-vidas.

Tabela 4.1 - Elementos analisados por ativação neutrônica, concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), radioisótopo formado na ativação, energia (keV) dos raios gama utilizados na espectrometria gama e suas respectivas meias-vidas.

Elemento	BRS	Soil 7	Radioisótopo	E (keV)	Meia vida
Ba	414±12	159	<sup>131</sup> Ba	496	11,8d
Ce	66,5±2	61±7	<sup>141</sup> Ce	145	32,5d
Co	13,57±0,43	8,9±0,9	<sup>60</sup> Co	1173 e 1332	5,72a
Cr	121,9±3,8	60±13	<sup>57</sup> Cr	320	27,7d
Eu	1,31±0,03	1±0,2	<sup>152</sup> Eu	1408	13,33a
Fe (%)	3,97±0,1	2,57	<sup>59</sup> Fe	1099 e 1291,6	44,5d
Hf	8,4±1,5	5,1±0,4	<sup>181</sup> Hf	482,18	742,39d
La	29	28±1	<sup>140</sup> La	328 e 1596,21	40,72h
Lu	0,6	0,3	<sup>177</sup> Lu	208,36	6,71d
Na	5530±150	2400	<sup>24</sup> Na	1368,68	14,96h
Nd		30±6	<sup>174</sup> Nd	91,1 e 531,01	10,98d
Sc	11,26±0,19	8,3±0,1	<sup>124</sup> Sc	889	83,81d
Sm	6,7	5,1±0,3	<sup>153</sup> Sm	103,18	46,72h
Ta		0,8±0,2	<sup>182</sup> Ta	1221 e 1231	114,5d
Tb		0,6±0,2	<sup>160</sup> Tb	879,38	72,3d
Th	9,07±0,16	8,2±1,1	<sup>233</sup> Th	312,01	27d
U	3,09±0,13	2,6±0,5	<sup>239</sup> Np	228,18 e 277,6	2,36d
Yb	2,8	2,4±0,4	<sup>169</sup> Yb	177,21 e 197,98	32,02d
Zn	408±15	104±6	<sup>65</sup> Zn	1115,6	243,9d
Zr	300	185±11	<sup>95</sup> Zr	724,2 e 756,73	64,02d

#### 4.2.2 - Determinação de terras raras, U e Th e dos demais elementos

A análise por ativação com nêutrons (AAN) permitiu determinar os elementos Ba, Co, Cr, Fe, Hf, Na, Sc, Ta, Th, U, Zn e Zr e os elementos terras raras La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu.

O procedimento experimental compreende a irradiação das amostras pré-tratadas e dos padrões nas mesmas condições. As massas das amostras e dos padrões utilizados são de aproximadamente 150 e 120 mg respectivamente que, depois de pesadas, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio. Os tempos de irradiação, resfriamento e contagem são definidos considerando-se os objetivos da análise e os tipos de matrizes. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN durante um período de 16 horas sob

um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , e logo após a irradiação foram abertas no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN do Centro do Reator de Pesquisas - CRPQ. Somente a medida da radiação gama induzida foi realizada no Laboratório de Radiometria Ambiental do Centro de Metrologia das Radiações – CMR, utilizando-se um detetor INTERTECHNIQUE com eficiência nominal relativa de 25% e resolução de 2,1keV para o pico de 1332keV do  $^{60}\text{Co}$ . A primeira contagem realizada após um tempo de 5 a 10 dias de decaimento, permitiu a identificação dos elementos Br, La, Nd, Na, Sm, Tb, U e Yb. Na segunda contagem realizada após 15 dias de decaimento, foram identificados os elementos Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, Lu, Sc, Ta, Th, Zn e Zr. A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa WinnerGamma na plataforma do InterWinner 1998.

#### 4.2.3 – Cálculo da concentração das terras raras, de U e Th e dos demais elementos

A concentração é obtida pela comparação das áreas dos picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada e dos padrões que são irradiados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i) \cdot e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i \cdot m_a} \quad (\text{equação 4.1})$$

onde:  $C_a^i$  = concentração do elemento i na amostra ( $\mu\text{g g}^{-1}$  ou %)

$C_p^i$  = concentração do elemento i no padrão ( $\mu\text{g g}^{-1}$  ou %)

$A_a^i$  = área do pico do elemento i na amostra (cps)

$A_p^i$  = área do pico do elemento i no padrão (cps)

$m_a$  e  $m_p$  = massas da amostra e do padrão, respectivamente (g)

$\lambda$  = constante de decaimento do radioisótopo ( $\text{t}^{-1}$ )

$t_a$  e  $t_p$  = diferença de tempo entre as contagens da amostra e do padrão, respectivamente (min)

#### 4.2.4 – Estudo da reprodutibilidade e exatidão da análise por ativação com nêutrons (AAN)

Para a verificação da precisão e exatidão do método de AAN foram utilizados os padrões de referência Soil-7 e Buffalo River Sediment (BRS), calculando-se a concentração de um em função do outro. As figuras 4.1 e 4.2 mostram a razão entre os valores obtidos e certificados, ou de referência, para o Soil-7 e BRS, respectivamente. Os resultados apresentados correspondem à média e o desvio padrão da média de 37 determinações.

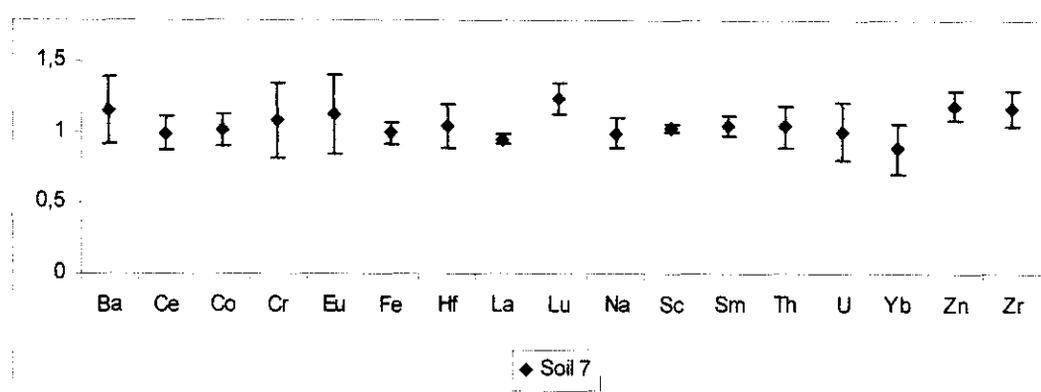


Figura 4.1 – Razão entre os valores certificados ou de referência, e os valores calculados para o padrão Soil-7 para verificação da exatidão da análise por ativação neutrônica.

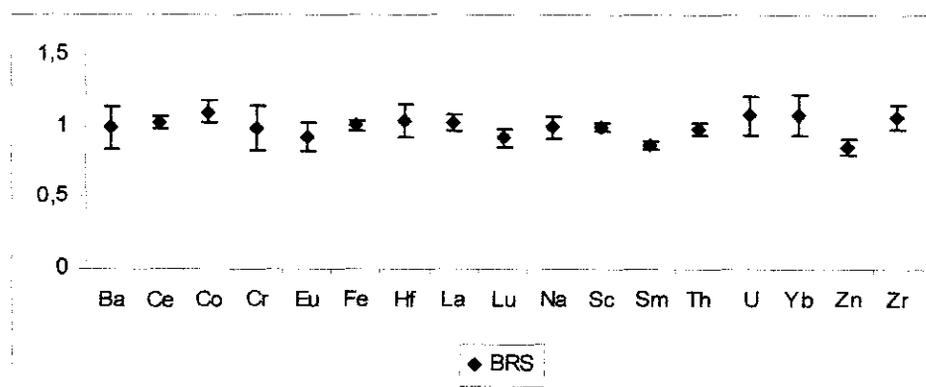


Figura 4.2 – Razão entre os valores certificados ou de referência, e os valores calculados para o padrão BRS para verificação da exatidão da análise por ativação neutrônica.

Os valores das concentrações dos elementos nos materiais certificados ou de referência, bem como os determinados experimentalmente, o erro relativo (ER) e o desvio padrão relativo (DPR) associado, estão apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3. Para o padrão Soil-7 a precisão variou de 2,3 a 20% e a exatidão de 1,1 a 16%. Para o padrão BRS a

precisão variou de 0,33 a 20% e a exatidão de 0,25 a 15%. Os resultados obtidos mostram que a metodologia aplicada apresenta boa reprodutibilidade.

Tabela 4.2- Média das concentrações obtidas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para o material de referência Soil-7 utilizando-se BRS como padrão.

Elemento	Valor certificado	Valor calculado	DPR	ER
Ba	159	182±38	20	-
Ce	61±7	60±2	3,3	1,6
Co	8,9±0,9	8,8±0,3	3,3	1,1
Cr	60±13	65±7	10	8,3
Eu	1±0,2	1,1±0,1	9,0	10
Fe (%)	2,57	2,6±0,2	7,6	1,1
Hf	5,1±0,4	5,3±0,6	11	3,9
La	28±1	27±1	3,7	3,5
Lu	0,3	0,33±0,03	9,0	10
Na	2400	2368±254	10	1,3
Sc	8,3±0,1	8,4±0,2	2,3	1,2
Sm	5,1±0,3	5,3±0,1	1,8	3,9
Tb	0,6±0,2	0,53±0,02	3,7	11
Th	8,2±1,1	8,4±0,4	4,7	2,4
U	2,6±0,5	2,57±0,4	15	1,1
Yb	2,4±0,4	2,0±0,3	15	16
Zr	185±11	215±20	9,3	16

DPR – Desvio padrão relativo; ER – Erro relativo; Os valores apresentados sem o desvio padrão correspondem a valores de informação.

Tabela 4.3 - Média das concentrações obtidas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para o material de referência BRS utilizando-se Soil-7 como padrão.

Elemento	Valor certificado	Valor calculado	DPR	ER
Ba	414±12	408±75	18	1,5
Ce	66,5±2	68±2	2,9	2,3
Co	13,57±0,43	15±1	6,7	10
Cr	121,9±3,8	119±19	16	2,3
Eu	1,31±0,03	1,2±0,1	8,3	8,3
Fe (%)	3,97±0,1	3,98±0,09	2,2	0,25
Hf	8,4±1,5	8,7±0,4	4,5	3,5
La	29	29±1	3,4	-
Lu	0,6	0,55±0,03	5,4	-
Na	5530±150	5489±396	7,2	0,74
Sc	11,26±0,19	11,1±0,2	1,8	1,4
Sm	6,7	5,8±0,2	3,4	-
Th	90,7±0,16	89±0,3	0,33	1,9
U	3,09±0,13	3,3±0,4	12	6,7
Yb	2,8	3,0±0,6	20	-
Zn	408±15	348±19	5,4	15
Zr	300	318±25	7,8	-

DPR – Desvio padrão relativo; ER – Erro relativo; Os valores apresentados sem o desvio padrão correspondem a valores de informação.

#### 4.2.5 – Cálculo do limite de detecção

O limite de detecção para a análise por ativação com nêutrons, sob as condições em que foram realizadas as medidas neste trabalho para a análise das amostras, foi calculado utilizando-se os materiais de referência Soil-7 e BRS, segundo a equação (Keith e col., 1983):

$$LID = \frac{3 \cdot V \cdot \sqrt{Bg}}{T \cdot C} \quad (\text{equação 4.2})$$

Onde:

V = valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Bg = contagem da radiação de fundo no fotopico do elemento de interesse (contagens)

T = tempo de contagem (s)

C = contagens no fotopico do elemento de interesse (cps)

Os valores obtidos para o limite de detecção para os elementos estudados são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores do limite de detecção da técnica AANI, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , obtidos para os materiais de referência Soil-7 e BRS.

Elementos	Soil-7	BRS
Ba	26	47
Ce	3	4
Co	0,7	0,9
Cr	4	6
Eu	0,09	0,08
Fe (%)	0,04	0,04
Hf	0,4	0,2
La	0,6	0,5
Lu	0,05	0,06
Na	55	19
Nd	5	
Sc	0,1	0,1
Sm	0,05	0,04
Ta	0,2	
Tb	0,3	
Th	0,5	0,6
U	0,9	0,9
Yb	0,2	0,18
Zn	8	15
Zr	59	65

### 4.3 – Caracterização radiológica

#### 4.3.1 – Espectrometria gama - princípios do método

A espectrometria gama é uma técnica não destrutiva baseada na interação da radiação emitida pela amostra com um detector que possibilita a discriminação dos radionuclídeos emissores gama presentes nesta amostra. A vantagem desta técnica sobre a espectrometria alfa, por exemplo, é que permite a preparação da amostra de forma simples, sem tratamento químico, além do caráter multielementar na discriminação das energias emitidas pelos radionuclídeos de interesse. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a determinação da concentração dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{210}\text{Pb}$ .

Para a determinação do  $^{226}\text{Ra}$  pressupõe-se que este esteja em equilíbrio com  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$ . Sua atividade é determinada pela linha dos seus produtos de decaimento  $^{214}\text{Pb}$ , que emite energias gama de 295,2 keV e 351,9 keV, e do  $^{214}\text{Bi}$ , que emite energias gama de 609,3 keV e 1120,3 keV, respectivamente.

A determinação do  $^{228}\text{Ra}$  é feita pela medida do pico de 238,6 keV, correspondente à energia gama emitida pelo  $^{212}\text{Pb}$ , e 911,1keV e 968,9 keV correspondentes ao  $^{228}\text{Ac}$ .

O  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{40}\text{K}$  são determinados diretamente por meio de suas linhas de 46,5keV e 1460,8 keV, respectivamente. Para o  $^{210}\text{Pb}$  foi feito o cálculo de correção de auto-absorção utilizando o método descrito por Cutshall, e col. (1983), devido à atenuação da radiação gama de baixa energia pela própria amostra.

#### **4.3.1.1 - Determinação das atividades de $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{40}\text{K}$ e $^{210}\text{Pb}$**

O  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{228}\text{Ra}$  podem ser quantificados através de medidas indiretas de seus filhos, desde que estejam em equilíbrio, já o  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{40}\text{K}$  podem ser quantificados pela medida direta da emissão de suas energias.

Depois de pré-tratadas, as amostras são colocadas em frascos de polietileno denominados F-100, seladas e armazenadas por 30 dias para possibilitar o equilíbrio radioativo entre o  $^{226}\text{Ra}$  e seus produtos de decaimento. As amostras são então contadas em um detector de germânio hiperpuro EGNC 15- 190R de 15% de eficiência relativa marca Eurisy, com eletrônica associada, por 50.000 segundos. O controle de qualidade do equipamento utilizado é realizado três vezes por ano, participando-se de um Programa Nacional de Intercomparação PNI de resultados, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria IRD/CNEN.

A determinação da radiação de fundo do sistema foi realizada utilizando-se a mesma geometria de contagem das amostras, ou seja, frasco F-100 com água, medido por 200.000 segundos.

Os espectros gama obtidos foram analisados com o programa WinnerGamma na plataforma do InterWinner 1998.

#### 4.3.1.2 – Cálculo da concentração de $^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{40}\text{K}$ e $^{210}\text{Pb}$

A concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{210}\text{Pb}$ , obtida por meio da espectrometria gama das amostras, foi calculada por meio da equação:

$$C = \frac{N - N_0}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot m} \quad (\text{equação 4.3})$$

onde:

C = concentração em  $\text{Bq kg}^{-1}$

N = contagem da amostra

$N_0$  = contagem da radiação de fundo

T = tempo de medida (s)

$\eta$  = eficiência de contagem ( $\text{cps dps}^{-1}$ )

$\gamma$  = intensidade do fotopico

m = massa da amostra (kg)

#### 4.3.1.3 - Determinação do fator de auto-absorção do $^{210}\text{Pb}$

A espectrometria gama é uma técnica não destrutiva que pode apresentar problemas quando são analisados radionuclídeos de baixa energia. Neste caso a baixa energia dos fótons emitidos apresenta baixo poder de penetração podendo interagir com a própria amostra e conseqüentemente, tem-se que levar em consideração a auto-absorção para que a atividade medida no detector seja correspondente à atividade real.

A correção da auto-absorção consiste na determinação da transmissão atenuada, colocando-se uma fonte de  $^{210}\text{Pb}$  centralizada sobre a tampa do recipiente contendo as amostras e sobre a tampa do recipiente contendo água.

O fator de auto-absorção foi calculado de acordo com a equação:

$$A/O = \frac{\ln\left(\frac{T}{I}\right)}{\left(\frac{T}{I} - 1\right)} \quad (\text{equação 4.4})$$

onde: A = atividade corrigida (Bq kg<sup>-1</sup>)

O = atividade medida (Bq kg<sup>-1</sup>)

Na equação 4.4 apresentada, T e I são as intensidades atenuadas através da amostra e de um recipiente contendo água, respectivamente. A intensidade atenuada T é definida como a diferença entre a medida da amostra com e sem a fonte de <sup>210</sup>Pb centralizada sobre a tampa do recipiente. O mesmo se aplica à intensidade atenuada I em relação ao recipiente contendo água.

#### 4.3.1.4 - Cálculo do limite inferior de detecção (LID)

O limite inferior de detecção (LID), para a espectrometria gama, foi determinado pela medida da contagem do frasco F-100 com água por 200000 segundos, segundo a equação (USNRC,1980):

$$LID = \frac{4,66 \cdot S_b}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot m} \quad (\text{equação 4.5})$$

onde:

LID = limite inferior de detecção (Bq kg<sup>-1</sup>)

S<sub>b</sub> = desvio padrão da contagem da radiação de fundo

T = tempo de medida (s)

η = eficiência de contagem (cps dps<sup>-1</sup>)

γ = intensidade do fotopico

m = massa da amostra (kg)

4,66 = valor que corresponde a um risco pré-determinado de que existe certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

Os valores obtidos para o limite inferior de detecção (LID) por espectrometria gama para os radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{210}\text{Pb}$  foram  $5,0 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $3,0 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $45 \text{ Bq kg}^{-1}$  e  $19 \text{ Bq kg}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.3.2 - Espectrometria alfa - princípios do método

A espectrometria alfa se baseia na interação das emissões alfa de uma amostra com um meio detector, permitindo a determinação qualitativa e quantitativa dos radiosótopos presentes na amostra (Holm, 1984).

O sistema utilizado para detecção de partículas alfa é constituído por um detector de barreira de superfície, bomba de vácuo, fonte de alta tensão, amplificador, analisador multicanal e um registrador. A partícula alfa interage com o detector emitindo pulsos que são amplificados e separados pelo analisador multicanal, que fornece as contagens por canal. O vácuo instalado na câmara permite que a partícula alfa percorra o caminho da fonte ao detector sem perder energia, uma vez que a partícula alfa possui massa e carga ela pode interagir com a matéria perdendo alcance, ou seja, possui baixo poder de penetração (Knoll, 1989).

Esta técnica pode apresentar desvantagens em relação a outras, devido à necessidade de submeter à amostra a uma separação radioquímica para purificar os radionuclídeos presentes, além de preparar uma fonte de eletrodeposição delgada que evite problemas com auto-absorção. Porém é amplamente utilizada por permitir discriminar os isótopos emissores alfa devido à alta resolução das energias emitidas e por possuir baixa radiação de fundo.

##### 4.3.2.1 - Determinação da atividade de $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ e $^{226}\text{Ra}$

A determinação da concentração de atividade de radionuclídeos emissores de partículas alfa é baseada na separação radioquímica dos isótopos presentes na amostra e posterior preparação de fontes contendo o material radioativo a ser estudado. A separação

radioquímica deve ser feita para se separar quantitativamente os isótopos de urânio e tório e o rádio, uma vez que suas energias são próximas, impossibilitando sua discriminação conjunta. A tabela 4.5 mostra os radionuclídeos determinados neste trabalho bem como suas meias-vidas e suas energias.

Tabela 4.5-Isótopos emissores alfa determinados neste trabalho:

Nuclídeo	Meia-Vida (a)	Energia (MeV)
$^{238}\text{U}$	$4,5 \cdot 10^9$	4,19 (77%) e 4,14 (23%)
$^{234}\text{U}$	$2,48 \cdot 10^5$	4,77 (72,5%) e 4,72 (27,5%)
$^{232}\text{U}$	72	5,32 (68%) e 5,26 (23%)
$^{232}\text{Th}$	$1,39 \cdot 10^{10}$	4,00 (77%) e 3,95 (23%)
$^{228}\text{Th}$	1,91	5,42 (73%) e 5,34 (26,7%)
$^{230}\text{Th}$	$8,0 \cdot 10^4$	4,68 (73,3%) e 4,62 (23,4%)
$^{229}\text{Th}$	$7,34 \cdot 10^3$	4,85 (56,2%) e 4,90 (10,8%)
$^{226}\text{Ra}$	$1,6 \cdot 10^3$	4,78 (94,5%) e 4,60 (5,5%)

#### 4.3.2.2 – Descrição do procedimento radioquímico

O procedimento radioquímico tem início com ataque químico drástico com ácidos concentrados para dissolução total da amostra, a uma temperatura de 80°C, na presença dos traçadores  $^{232}\text{U}$ ,  $^{229}\text{Th}$  e de carregador de  $^{133}\text{Ba}$ , todos de atividade conhecida. Após abertura a amostra passa por purificação feita em colunas de troca iônica contendo resina aniônica Dowex 1X8. A amostra é percolada em uma primeira coluna condicionada em HCl 9M onde o U fica retido juntamente com o Po e os isótopos de Th, Ra e Pb passam com o efluente. O U é eluído pela passagem de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e em seguida é preparado para eletrodeposição em disco inox seguido de contagem em espectrômetro alfa. O eluato contendo Th, Ra e Pb passa por uma segunda coluna condicionada em HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup> onde o Th fica retido e o Ra e o Pb passam como efluente. O Th é eluído pela passagem de HCl 9 mol L<sup>-1</sup> e em seguida é preparado para eletrodeposição em disco inox e contado em espectrômetro alfa. O eluato contendo Ra e Pb é percolado em uma terceira coluna condicionada em HBr 0,75 mol L<sup>-1</sup>, onde o Pb fica retido e o Ra passa como efluente sendo recolhido e preparado para microprecipitação e filtração em filtro de polipropileno. O

microprecipitado formado é contado em espectrômetro alfa para determinação do  $^{226}\text{Ra}$  e espectrômetro gama para determinação do rendimento químico pela determinação do  $^{133}\text{Ba}$ .

As etapas do procedimento radioquímico adotado para a determinação dos isótopos de urânio, tório e de rádio contido nas amostras é apresentado a seguir.

#### **4.3.2.2.1 – Abertura das amostras**

Pesaram-se 250 mg de amostra, que foram e transferidas para béquer de Teflon, em seguida foram adicionados 1000 $\mu\text{L}$  de traçador de  $^{232}\text{U}$  com atividade de 0,5024  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ , 500 $\mu\text{L}$  de traçador de  $^{229}\text{Th}$  com atividade de 0,7162  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$  e 20 $\mu\text{L}$  de traçador de  $^{133}\text{Ba}$  com atividade de 2,213  $\text{kBq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Todos os traçadores e o carregador de bário são certificados e foram cedidos pelo Instituto de Radiometria e Dosimetria IRD - CNEN.

Adicionaram-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e a amostra foi levada a aquecimento em chapa elétrica a uma temperatura de 120°C até quase a secura. Em seguida foram adicionados 12 mL de água régia, aguardou-se redução de volume para então ser adicionado HF concentrado com a finalidade de eliminar sílicas. Após redução de volume foram adicionadas pequenas quantidades de  $\text{HNO}_3$  concentrado para eliminação dos fluoretos, seguida da adição de três alíquotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para eliminação de matéria orgânica. Por fim a solução foi tratada com alíquotas de 1 mL de HCl concentrado para eliminação dos nitratos.

#### **4.3.2.2.2 - Co-precipitação**

A solução em meio clorídrico foi transferida para béquer de 250 mL e então adicionaram-se 200 mL de água deionizada e 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado até que tenha ocorrido a formação de precipitado. Esta etapa tem a finalidade de retirar possíveis interferentes da solução onde o urânio, o tório e o rádio estão presentes. O precipitado formado pode conter hidróxidos de ferro e alumínio, uma vez que a presença do ferro foi verificada por análise por ativação com nêutrons. Estes hidróxidos possuem grande capacidade de adsorção e eles arrastam outros elementos mesmo em quantidades traços em solução atuando como carregadores (Osmond et al, 1985). O precipitado foi deixado em

repouso de um dia para outro e em seguida, foi filtrado utilizando-se papel Whatman, com poros de 185  $\mu\text{m}$  de diâmetro, lavando-se o recipiente com água. O resíduo contido no funil foi dissolvido com  $\text{HCl}$  9 mol  $\text{L}^{-1}$  e recolhido em béquer de 150 mL.

#### 4.3.2.2.3 - Separação dos elementos por cromatografia de troca iônica

Os isótopos de urânio e tório e o  $^{226}\text{Ra}$  foram determinados por espectrometria alfa, e portanto para a utilização desta técnica estes radionuclídeos devem ser quantitativamente separados. A cromatografia por troca iônica é uma técnica analítica que permite a separação de elementos baseando-se nas diferenças de afinidades que estes apresentam por uma fase móvel e uma fase estacionária. Estas diferenças em afinidades envolvem processos de adsorção onde os elementos a serem estudados devem estar na forma iônica em solução – fase móvel, e então são separadas por suas diferenças em afinidades para com os grupos iônicos que fazem parte de uma fase sólida insolúvel – fases estacionárias, sendo esta a resina de troca iônica. Neste trabalho foram montadas colunas com 10 cm de altura contendo resina aniônica Dowex 1X8 100-200 mesh.

A cromatografia por troca iônica foi empregada por apresentar algumas vantagens:

- é uma técnica relativamente simples, pois as resinas apresentam boa estabilidade frente aos reagentes mais comuns utilizados em laboratório, além de serem facilmente regeneradas, podendo ser utilizadas diversas vezes;
- esta técnica praticamente não apresenta limite inferior de concentração, podendo ser aplicada para determinar até traços dos elementos pesquisados;
- por se tratar de um procedimento que permite apenas a separação de elementos, pode ser empregada de forma combinada com outras técnicas analíticas tornando-se assim muito eficiente na identificação e quantificação de vários elementos.

O comportamento do U, do Th e do Ra em resinas de troca iônica foi amplamente estudado (Camargo, 1994; Aguado e Col. 2003; Silva, 2004) sendo relativamente simples prever seus comportamentos frente aos reagentes mais frequentemente utilizados em laboratório. Kluge e Lieser (1980), determinaram os coeficientes de distribuição em resina aniônica Dowex 1X8 para o U, Th e Pa em soluções de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A figura 4.3 mostra que o urânio e o protactínio formam complexos aniônicos em meio clorídrico, e o

tório em meio nítrico. Em altas concentrações de ácido clorídrico o urânio fica retido em resina aniônica, já o tório fica retido em altas concentrações de ácido nítrico.

O rádio não fica retido na resina aniônica passando como efluente em todas as etapas do procedimento de separação em resina (Korkisck, 1989). Parte da etapa de purificação e deposição do  $^{226}\text{Ra}$ , empregada neste trabalho, foi desenvolvida por Sill, (1987), que determina este radionuclídeo por microprecipitação de  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ , onde  $^{133}\text{Ba}$  adicionado atua como traçador do rádio devido ao comportamento químico destes elementos serem semelhantes.

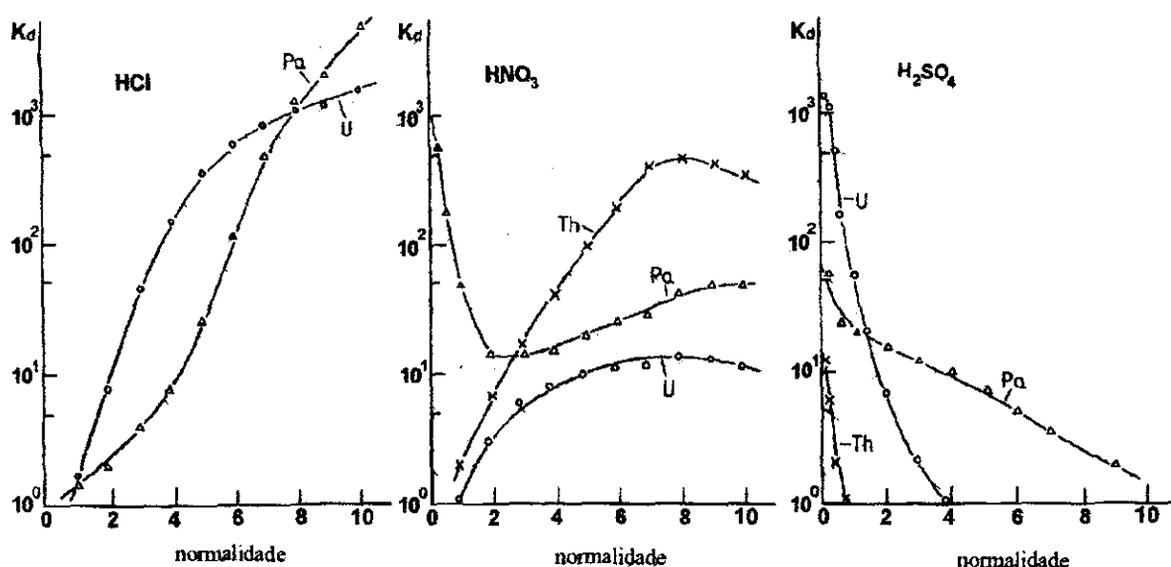


Figura 4.3- Coeficientes de distribuição ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) do Th, U e Pa em meio HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na resina Dowex 1X8 (100-200 mesh), em função da concentração de ácido (Kluge & Lieser, 1980).

Depois da abertura, a solução contendo os isótopos em meio HCl 9M foi avolumada para 60 mL e percolada em resina aniônica previamente condicionada no mesmo meio numa vazão de 1mL por minuto. Nestas condições o U ficou retido juntamente com o ferro, enquanto que o Th e o Ra passaram como efluentes, sendo recolhidos em béquer para a seqüência da análise.

- **purificação do urânio**

Antes de eluir o urânio retido na primeira coluna foi necessário eliminar o ferro, um interferente que pode prejudicar a eletrodeposição causando auto-absorção na fonte a ser

preparada. O ferro foi eliminado por meio da passagem de pequenas alíquotas de 10 mL de  $\text{HNO}_3$  8 mol  $\text{L}^{-1}$  que foram adicionadas à coluna até que a solução percolada não apresentasse mais coloração amarela. Após a retirada do ferro, o urânio foi eluído pela passagem de 50 mL de  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  sendo recolhido em béquer, obtendo-se então uma solução contendo os isótopos de urânio purificados. A solução foi levada à secura e então foram adicionadas por três vezes alíquotas de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, sendo que, na última, foram adicionadas gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A solução foi evaporada até restar uma gota, para que na seqüência se faça a eletrodeposição em disco de aço inoxidável. A eletrodeposição consiste de uma reação de oxi-redução que ocorre durante a passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos: um cátodo e um ânodo, imerso em um eletrólito. O procedimento adotado foi adaptado do método utilizado por Camargo (1994).

À solução reduzida a uma gota foram adicionados 5 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pH = 1 e transferiu-se quantitativamente para uma cela, constituída de um cilindro de lucite, cônico em seu interior, no qual foi acoplada uma base de latão. No centro do cilindro foi acondicionado o disco de aço inoxidável, que atua como catodo, e um fio de platina foi mergulhado na solução, atuando com ânodo. A eletrodeposição do urânio foi feita com corrente de 1,2 A, sob potencial de 7 V por uma hora. Um minuto antes do término foi adicionado 1 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado para fixação do depósito (Saiki, 1988). Por fim a cela foi desmontada, a fonte lavada com água milli-Q e álcool e colocada para secar sob lâmpada de 250W durante 10 minutos. A fonte preparada foi então contada em espectrômetro alfa de barreira de superfície por 60000 segundos.

- **purificação do tório**

A solução contendo os isótopos de tório e o  $^{226}\text{Ra}$  foi levada a secura e avolumada com 60 mL de  $\text{HNO}_3$  8 mol  $\text{L}^{-1}$  e percolada em coluna contendo resina aniônica previamente condicionada no mesmo meio numa vazão de 1 mL por minuto. Nestas condições o Th ficou retido enquanto que o Ra passou como efluente, sendo recolhido em béquer para dar seqüência ao procedimento.

O tório retido foi eluído pela passagem de 50 mL de  $\text{HCl}$  concentrado numa vazão de 1 mL por minuto. A solução foi levada à secura e então foi adicionado 1 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ , 0,3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada e duas gotas do

indicador azul de timol. O pH foi ajustado com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado gota a gota, até a observação da mudança na coloração para salmão (pH entre 2 e 3). Esta solução, que contém os isótopos de tório purificados, foi eletrodepositada nas mesmas condições utilizadas para os isótopos de urânio, descrito anteriormente, e contado em espectrômetro alfa de barreira de superfície por 60000 segundos.

- **purificação do rádio**

A solução contendo o  $^{226}\text{Ra}$  foi levada a secura e avolumada com 30 mL de  $\text{HBr}$   $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  e em seguida adicionado 1 g de cloridrato de hidroxilamina. Esta solução foi percolada em coluna contendo resina aniônica previamente condicionada no mesmo meio. Como o  $^{226}\text{Ra}$  não forma complexo em resina aniônica, passou pela resina e foi recolhido em frasco de polietileno. Esta etapa elimina o chumbo, que fica retido na resina, pois pode interferir na etapa de microprecipitação do rádio. O frasco com a solução contendo  $^{226}\text{Ra}$  foi aquecido em banho-maria para redução de volume e em seguida foi feita uma microprecipitação do  $^{226}\text{Ra}$  como  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ , pela adição de  $50 \mu\text{L}$  de solução contendo  $\text{Ba}^{2+}$   $1 \text{ mg/mL}$ , 5 mL de solução saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $100 \mu\text{L}$  de “seeding suspension”. Esta última foi preparada adicionando-se  $0,625 \text{ mL}$  de solução de  $\text{Ba}^{2+}$   $10 \text{ mg/mL}$  e 10 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  70% em um erlenmeyer, aquecendo-se em chama aberta em bico de Bunsen até obtenção de uma massa fundida transparente. Esta massa obtida foi então solubilizada pela adição de uma mistura de 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada com 25 mL de solução saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , sob agitação vigorosa, até homogeneização da suspensão. Depois de pronta a suspensão foi acondicionada em frasco plástico e guardada sob refrigeração.

Ao frasco contendo o  $^{226}\text{Ra}$  microprecipitado adicionou-se 1 mL de Titriplex V, que elimina possível interferência do  $^{210}\text{Pb}$  e do tório, caso ainda não tenham sido eliminados, pela formação de complexos estáveis (Sill, 1987).

O microprecipitado foi deixado em repouso por 30 minutos e em seguida foi filtrado utilizando-se funil marca PALL com filtro de polipropileno Gelman Matricel, de 25 mm de diâmetro e poro de  $0,1 \mu\text{m}$  previamente umedecido com etanol. O precipitado de  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  foi seco em lâmpada por 5 minutos e contado em detector de germânio hiperpuro EGNC 15- 190R de 15% de eficiência relativa, marca Eurisys, por 5000

segundos, para determinação do rendimento químico. Em seguida o precipitado foi contado em detector de barreira de superfície, por 60000 segundos, para a determinação do  $^{226}\text{Ra}$ . A figura 4.4 a seguir, apresenta o diagrama de blocos simplificado do procedimento experimental utilizado na espectrometria alfa.

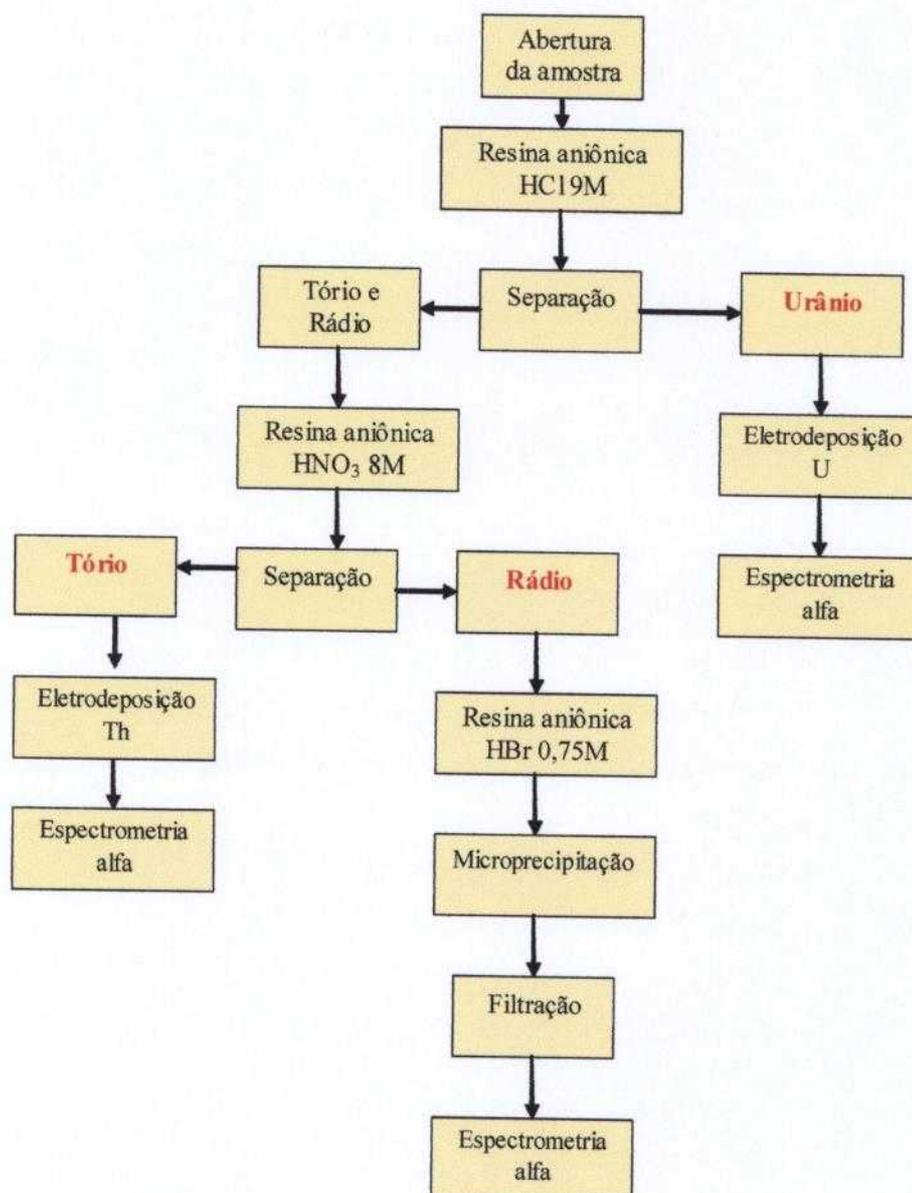


Figura 4.4 – Diagrama de blocos da separação radioquímica dos isótopos de U, Th e  $^{226}\text{Ra}$ .

#### 4.3.2.3 – Cálculo da concentração de $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{228}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ e $^{226}\text{Ra}$

A concentração de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{226}\text{Ra}$  foi obtida utilizando-se a metodologia descrita no item 4.3.2.2, por meio da espectrometria alfa das amostras, segundo a equação:

$$C = \frac{Rn - Rb}{Ef \cdot Rq \cdot m} \quad (\text{equação 4.6})$$

onde:

C = concentração ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Rn = taxa de contagem na região do isótopo (cps)

Rb = taxa de contagem do branco na região considerada (cps)

Ef = eficiência de contagem do detector ( $\text{cps.dps}^{-1}$ )

Rq = rendimento químico

m = massa da amostra (kg)

O branco do processo analítico foi determinado em paralelo ao procedimento experimental, preparando-se uma alíquota de água deionizada em substituição à amostra juntamente com os padrões, e que foi submetida ao mesmo processo de separação radioquímica adotado para as amostras.

#### 4.3.2.4 - Determinação da eficiência de contagem alfa

Para a determinação da eficiência de contagem do detector alfa foi contada uma fonte calibrada de  $^{241}\text{Am}$  com atividade nominal de 5,55 kBq, fornecida pela Amersham International . A eficiência é dada pela equação:

$$Ef = \frac{C_f}{A_f} \quad (\text{equação 4.7})$$

onde:

Ef = eficiência de contagem ( $\text{cps.dps}^{-1}$ )

$C_f$  = contagem da fonte (cps)

$A_f$  = atividade da fonte (Bq)

A eficiência foi determinada por meio de cinco medidas da fonte calibrada durante 300 segundos cada, mantendo-se sempre a mesma geometria de contagem das fontes preparadas.

O valor da eficiência obtido foi de  $19,3 \pm 0,5$  %.

#### 4.3.2.5 - Determinação da curva de calibração energia X canal

A curva de calibração da energia em função do canal, para a espectrometria alfa, foi determinada para identificar os picos de interesse para a determinação dos radionuclídeos presentes nas amostras.

A curva de calibração foi construída por meio de uma fonte tríplice calibrada com atividade nominal de 5,55 kBq, composta pelos radionuclídeos  $^{239}\text{Pu}$  (5,1566 MeV),  $^{241}\text{Am}$  (5,4856 MeV) e  $^{244}\text{Cm}$  (5,8048 MeV), fornecida pela Amersham International.

A fonte calibrada foi contada no espectrômetro alfa com detector de barreira de superfície por 300 segundos mantendo-se a mesma geometria de contagem das amostras.

A partir das energias do  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  e  $^{244}\text{Cm}$  construiu-se a equação da reta:

$$E = 4,44 \cdot 10^{-3} C + 2,78 \quad (\text{equação 4.8})$$

onde:

E = energia (MeV)

C = canal

#### 4.3.2.6 - Determinação da radiação de fundo do detector alfa

A radiação de fundo do detector foi determinada por meio da medida de um disco de inox limpo, sem o depósito dos isótopos estudados, durante 60000 segundos, mantendo-se sempre as mesmas condições empregadas para as amostras.

O aparelho apresentou um valor de  $5 \cdot 10^{-4}$  cps na região de interesse.

#### 4.3.2.7 - Determinação do rendimento químico para os isótopos de U e Th

O rendimento químico é obtido pela adição de uma quantidade conhecida de traçador no início do processo de cada análise. Conhecendo-se o valor da concentração do traçador e o valor da contagem do isótopo depositado, bem como a eficiência do detector e o branco do processo, obtém-se o rendimento químico do procedimento analítico utilizado, conforme a equação:

$$RQ = \frac{C - Rb}{A \cdot Ef} \quad (\text{equação 4.9})$$

onde:

RQ = rendimento químico do processo

C = taxa de contagem da amostra (cps)

Rb = taxa de contagem do branco do processo (cps)

A = atividade do traçador (Bq)

Ef = eficiência do detector (cps.dps<sup>-1</sup>)

Os valores médios de rendimento químico obtido para os isótopos de urânio e tório foram de 83% e 75%, respectivamente.

#### 4.3.2.8 - Determinação do rendimento químico para o <sup>226</sup>Ra

O rendimento químico na determinação do <sup>226</sup>Ra foi feito pela medida gama do <sup>133</sup>Ba, de atividade conhecida, adicionado no início do procedimento analítico. A determinação do rádio tem como princípio sua microprecipitação na forma de sulfato de bário, pois o rádio possui comportamento químico semelhante ao bário e o acompanha durante todo o processo radioquímico. Uma vez conhecida a atividade de bário adicionada no início, e calculando-se a atividade obtida no final, tem-se o rendimento do processo.

Como o <sup>133</sup>Ba é um emissor gama, sua determinação foi feita pela medida gama de suas energias mais intensas de 81,303 e 356 keV. O filtro contendo o microprecipitado de Ba(Ra)SO<sub>4</sub> foi contado em detector germânio hiperpuro EGNC 15- 190R de 15% de eficiência relativa, marca Eurisys, por 5000 segundos e sua concentração foi calculada

segundo a equação 4.3 descrita no item 4.3.1.2. O valor médio obtido para o rendimento químico foi de 60%.

#### **4.3.2.9 - Cálculo do limite inferior de detecção alfa**

O limite inferior de detecção (LID) exprime a sensibilidade do método analítico proposto.

Para calcular o LID para a espectrometria alfa utilizou-se o branco do processo e a equação 4.5.

Os valores obtidos para o limite inferior de detecção para a espectrometria alfa para os radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{226}\text{Ra}$  foram  $1,4 \text{ mBq kg}^{-1}$ ,  $1,3 \text{ mBq kg}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mBq kg}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mBq kg}^{-1}$ ,  $0,9 \text{ mBq kg}^{-1}$  e  $0,8 \text{ mBq kg}^{-1}$ , respectivamente.

#### **4.3.2.10 – Estudo da reprodutibilidade e exatidão do método**

A determinação da precisão e da exatidão foi realizada utilizando-se uma amostra padrão de referência contendo os isótopos de interesse. A amostra padrão foi analisada em triplicata seguindo-se exatamente a mesma metodologia empregada nas amostras, descrita no item 4.3.2.2 3.

As amostras de referência foram fornecidas pela Agência Internacional de Energia Atômica: IAEA-300 – Baltic sea sediment e IAEA – 326 – radionuclides in soil.

Os valores obtidos para a precisão e exatidão estão apresentados na tabela 4.6, e mostram que a metodologia empregada foi reprodutível.

Tabela 4.6 – Avaliação da precisão e exatidão da espectrometria alfa.

IAEA – 300*					
radionuclídeo	Valor encontrado	Valor recomendado	Intervalo de confiança	DPR	ER
$^{238}\text{U}$	63±3	64,7	61 – 68,7	4,8	2,6
$^{234}\text{U}$	67,5±1,5	69	64 – 74	2,2	2,2
$^{232}\text{Th}$	76±4	72,4		5,2	-
$^{230}\text{Th}$	93±6	88		6,4	-
$^{226}\text{Ra}$	54±1,5	56,5		2,7	-
IAEA – 326*					
$^{238}\text{U}$	27,8±1,5	29,4	28,1 – 30,7	5,3	5,4
$^{234}\text{U}$	30±2	29,3	26,5 – 29,3	6,7	2,3
$^{232}\text{Th}$	42±2	39,4	37,6 – 41,2	4,7	6,6
$^{230}\text{Th}$	31,5±2,5	34,1	31,8 – 36,4	7,9	7,6
$^{226}\text{Ra}$	31,5±1,5	32,6	31,0 – 34,2	4,7	3,4

\* valores recomendados com 95% de confiança

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os espectros alfa obtidos nas análises de uma das amostras de fertilizante SSP, procedência A, para os isótopos de urânio e de tório e para o rádio, respectivamente.

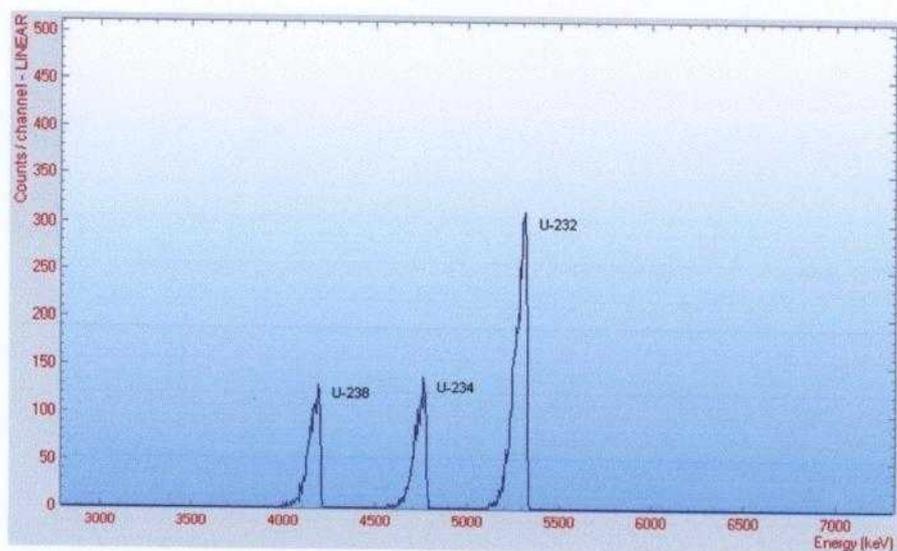


Figura 4.4 – Espectro alfa obtido para os isótopos de urânio em amostra de fertilizante SSP da indústria A.

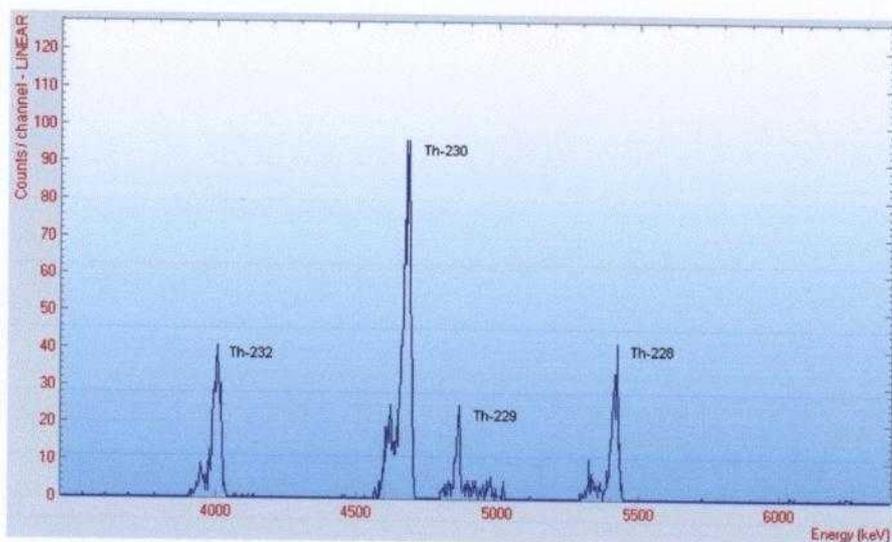


Figura 4.5 – Espectro alfa obtido para os isótopos de tório em amostra de fertilizante SSP da indústria A.

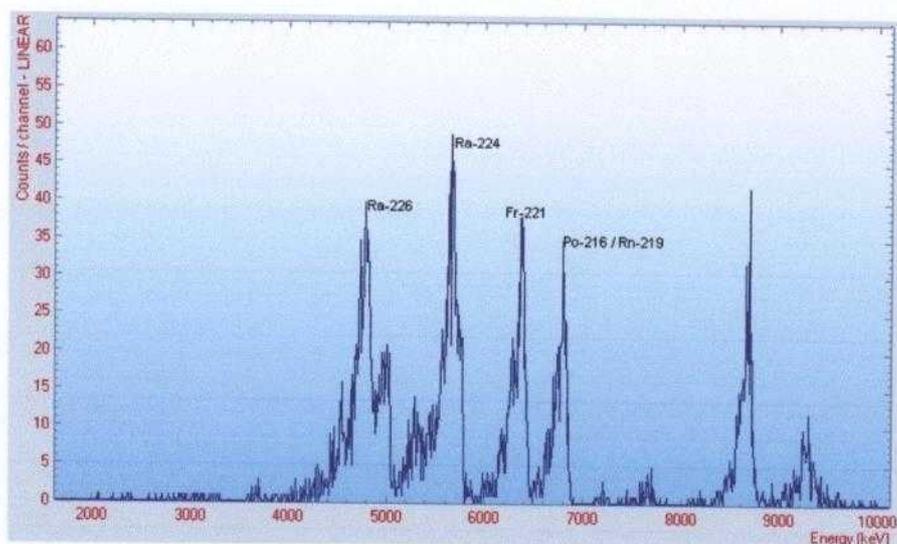


Figura 4.6 – Espectro alfa obtido para o rádio 226 em amostra de fertilizante SSP da indústria A.

## CAPITULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados analíticos da concentração elementar e de radionuclídeos obtidos nas amostras analisadas: concentrado de rocha, fertilizantes SSP, TSP, MAP e DAP e fosfogesso.

Com a finalidade de entender a distribuição dos elementos e dos radionuclídeos no processo industrial de produção de fertilizantes fosfatados, foram analisadas amostras de processo, ou seja, concentrado de rocha (CR), fertilizantes produzidos (SSP, TSP, MAP e DAP) e fosfogesso fresco (FG). As indústrias que forneceram as amostras foram denominadas A, B e C.

A indústria A forneceu amostras de concentrado de rocha (CR), dos fertilizantes SSP e TSP e de fosfogesso (FG), a indústria B forneceu amostras de concentrado de rocha (CR), dos fertilizantes MAP e TSP e de fosfogesso (FG), e a indústria C forneceu amostras de concentrado de rocha (CR), dos fertilizantes MAP e DAP e de fosfogesso (FG). Cada conjunto de amostras (concentrado de rocha, fertilizante e fosfogesso) de uma certa procedência (A, B ou C), foi denominado como sendo um lote de amostras, e cada lote recebeu um número para diferenciá-los.

#### 5.1 – Resultados da análise por ativação neutrônica

Os elementos Ba, Co, Cr, Fe, Hf, Na, Sc, Ta, Th, U, Zn e Zr, e os elementos terras raras, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu, foram determinados por análise por ativação neutrônica. Os resultados obtidos para as amostras de concentrado de rocha (CR), dos fertilizantes SSP, TSP, MAP e DAP, e do fosfogesso (FG), das indústrias A, B e C, são apresentados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente. Todas as concentrações são dadas em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , exceto quando indicado em porcentagem. Os erros foram calculados pela propagação de erros.

Tabela 5.1 – Concentrações e erros associados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) exceto Fe (%), das amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso da indústria A, por análise por ativação neutrônica.

Amostra	Ba	Ce	Co	Cr	Eu
A 1					
CR	2042 ± 153	3682 ± 86	10,0 ± 0,2	71 ± 9	50 ± 3
SSP	837 ± 36	1354 ± 36	6,5 ± 0,2	27 ± 3	21,4 ± 0,04
FG	784 ± 13	1523 ± 80	0,9 ± 0,1	29 ± 3	22 ± 1
A 2					
CR	1633 ± 197	4114 ± 237	11,7 ± 0,5	70 ± 9	62 ± 3
SSP	1089 ± 136	2270 ± 160	10,3 ± 0,4	50 ± 6	38 ± 3
PG	1711 ± 148	3309 ± 180	1,6 ± 0,1	44 ± 3	46 ± 2
A 3					
CR	2192 ± 195	5267 ± 295	10,5 ± 0,4	90 ± 8	68 ± 4
A 4					
CR	3254 ± 377	3954 ± 167	20 ± 1	80 ± 6	56 ± 3
SSP	2028 ± 236	2250 ± 95	7,8 ± 0,3	35 ± 4	28 ± 1
TSP	2219 ± 280	1884 ± 79	16 ± 1	69 ± 5	27 ± 1
FG	1445 ± 140	2816 ± 117	1,5 ± 0,1	44 ± 3	40 ± 2
A 5					
CR	2776 ± 393	4068 ± 192	19 ± 1	70 ± 7	55 ± 3
SSP	1801 ± 259	2413 ± 114	12,3 ± 0,5	44 ± 4	33 ± 2
TSP	2113 ± 263	1633 ± 76	10 ± 1	38 ± 5	26 ± 1
FG	1563 ± 128	2666 ± 124	1,0 ± 0,2	46 ± 4	35 ± 2

Continuação da tabela 5.1

Amostra	Fe(%)	Hf	La	Lu	Na
A 1					
CR	1,00 ± 0,02	12,0 ± 0,6	1493 ± 11	1,20 ± 0,06	4224 ± 304
SSP	0,53 ± 0,01	5,7 ± 0,3	484 ± 13	0,19 ± 0,01	812 ± 59
FG	0,100 ± 0,004	3,8 ± 0,3	681 ± 4	0,19 ± 0,02	ND
A 2					
CR	1,17 ± 0,03	13 ± 1	1655 ± 39	0,62 ± 0,05	2016 ± 51
SSP	1,02 ± 0,03	10 ± 1	1210 ± 29	0,45 ± 0,05	1900 ± 62
PG	0,19 ± 0,01	10,0 ± 0,5	1453 ± 36	0,29 ± 0,02	2790 ± 77
A 3					
CR	1,71 ± 0,04	14 ± 1	1963 ± 48	0,54 ± 0,05	1971 ± 51
A 4					
CR	1,53 ± 0,02	18 ± 1	1755 ± 10	0,58 ± 0,05	1744 ± 75
SSP	0,66 ± 0,001	10 ± 1	1402 ± 19	0,32 ± 0,04	549 ± 88
TSP	1,87 ± 0,02	12,6 ± 0,7	777 ± 40	0,77 ± 0,06	825 ± 20
FG	0,24 ± 0,01	5,9 ± 0,3	1137 ± 10	0,24 ± 0,03	676 ± 26
A 5					
CR	1,48 ± 0,02	26 ± 1	1237 ± 14	0,54 ± 0,08	980 ± 59
SSP	0,88 ± 0,02	17 ± 1	1054 ± 9	0,56 ± 0,07	ND
TSP	1,49 ± 0,02	13,4 ± 0,7	724 ± 4	0,69 ± 0,06	933 ± 27
FG	0,22 ± 0,01	8,6 ± 0,5	1271 ± 6	0,20 ± 0,03	ND

Continuação da tabela 5.1

Amostra	Nd	Sc	Sm	Ta	Tb
A 1					
CR	1967 ± 273	20,2 ± 0,1	189 ± 7	19 ± 7	8 ± 2
SSP	1967 ± 42	10 ± 2	98 ± 2	10 ± 2	4,2 ± 0,1
FG	700 ± 169	1,25 ± 0,02	76 ± 5	3,93 ± 0,01	5,3 ± 0,1
A 2					
CR	1138 ± 181	22,1 ± 0,5	225 ± 8	ND	ND
SSP	569 ± 62	20,5 ± 0,4	89 ± 3	15 ± 2	9 ± 3
PG	1967 ± 123	2,56 ± 0,06	177 ± 6	7 ± 1	6,7 ± 0,4
A 3					
CR	1555 ± 320	20,0 ± 0,5	254 ± 9	15 ± 3	ND
A 4					
CR	2569 ± 388	29,3 ± 0,2	222 ± 9	43 ± 14	20 ± 8
SSP	1484 ± 227	11,7 ± 0,1	126 ± 5	24 ± 9	10 ± 4
TSP	761 ± 104	38,9 ± 0,3	104 ± 4	28 ± 8	6 ± 2
FG	1283 ± 183	2,12 ± 0,02	145 ± 6	8 ± 3	7 ± 2
A 5					
CR	1529 ± 415	32,3 ± 0,3	232 ± 10	20 ± 6	9 ± 3
SSP	928 ± 252	19,5 ± 0,2	151 ± 6	10 ± 3	6 ± 2
TSP	742 ± 148	34,4 ± 0,3	110 ± 5	29 ± 6	5 ± 1
FG	1655 ± 271	2,37 ± 0,03	151 ± 6	5 ± 1	5 ± 2

Continuação da tabela 5.1

Amostra	Th	U	Yb	Zn	Zr
A 1					
CR	78 ± 2	56 ± 1	12 ± 1	186 ± 18	1580 ± 177
SSP	27 ± 1	44 ± 2	3,0 ± 0,3	854 ± 18	1306 ± 266
FG	35 ± 2	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	26 ± 18	1597 ± 87
A 2					
CR	69 ± 4	92 ± 16	10 ± 1	ND	ND
SSP	46 ± 3	79 ± 13	9 ± 1	118 ± 15	ND
PG	67 ± 4	ND	5,0 ± 0,2	27 ± 4	1105 ± 177
A 3					
CR	107 ± 6	16 ± 4	18 ± 2	2457 ± 136	2573 ± 646
A 4					
CR	113 ± 6	111 ± 13	9 ± 1	265 ± 12	3959 ± 1050
SSP	47 ± 2	57 ± 5	6 ± 1	81 ± 6	2269 ± 635
TSP	52 ± 3	54 ± 3	7 ± 1	233 ± 9	3445 ± 1057
FG	70 ± 3	ND	5 ± 1	ND	2412 ± 602
A 5					
CR	122 ± 7	96 ± 12	17 ± 3	183 ± 15	2403 ± 1002
SSP	69 ± 4	76 ± 9	7 ± 1	87 ± 10	1499 ± 626
TSP	48 ± 2	55 ± 5	8 ± 1	91 ± 7	1932 ± 479
FG	57 ± 3	ND	8 ± 1	ND	1546 ± 383

Tabela 5.2 – Concentrações e erros associados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) exceto Fe (%), das amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso da indústria B, por análise por ativação neutrônica.

Amostra	Ba	Ce	Co	Cr	Eu
B 1					
CR	893 $\pm$ 49	2044 $\pm$ 49	5,8 $\pm$ 0,1	31 $\pm$ 3	38 $\pm$ 1
MAP	192 $\pm$ 16	347 $\pm$ 24	9,7 $\pm$ 0,1	18 $\pm$ 2	10,2 $\pm$ 0,2
TSP	944 $\pm$ 151	1642 $\pm$ 97	8,9 $\pm$ 0,1	20 $\pm$ 1	31 $\pm$ 2
B 2					
CR	1077 $\pm$ 98	2085 $\pm$ 87	5,1 $\pm$ 0,1	26 $\pm$ 2	35 $\pm$ 2
MAP	ND	672 $\pm$ 31	17,8 $\pm$ 0,6	22 $\pm$ 5	16 $\pm$ 1
TSP	493 $\pm$ 53	1178 $\pm$ 52	13,1 $\pm$ 0,4	27 $\pm$ 3	23 $\pm$ 1
PG	733 $\pm$ 68	1498 $\pm$ 63	1,7 $\pm$ 0,1	21 $\pm$ 2	24 $\pm$ 1
B3					
CR	632 $\pm$ 70	2398 $\pm$ 106	6,2 $\pm$ 0,2	45 $\pm$ 04	50 $\pm$ 3
MAP	408 $\pm$ 59	507 $\pm$ 23	13,1 $\pm$ 0,4	17 $\pm$ 2	16 $\pm$ 1
TSP	718 $\pm$ 173	1287 $\pm$ 62	10,3 $\pm$ 0,3	26 $\pm$ 7	27 $\pm$ 2
FG	1755 $\pm$ 383	1744 $\pm$ 84	1,5 $\pm$ 0,2	30 $\pm$ 5	31 $\pm$ 3

Continuação da tabela 5.2

Amostra	Fe(%)	Hf	La	Lu	Na
B 1					
CR	0,84 $\pm$ 0,02	6,3 $\pm$ 0,2	1027 $\pm$ 18	0,7 $\pm$ 0,1	2124 $\pm$ 242
MAP	1,09 $\pm$ 0,02	3,6 $\pm$ 0,3	198 $\pm$ 4	0,9 $\pm$ 0,1	697 $\pm$ 12
TSP	1,21 $\pm$ 0,02	5,6 $\pm$ 0,6	629 $\pm$ 20	1,2 $\pm$ 0,1	1150 $\pm$ 32
B 2					
CR	0,71 $\pm$ 0,01	5,0 $\pm$ 0,3	1506 $\pm$ 10	1,0 $\pm$ 0,1	2321 $\pm$ 537
MAP	2,32 $\pm$ 0,03	6,2 $\pm$ 0,5	347 $\pm$ 2	1,1 $\pm$ 0,1	540 $\pm$ 15
TSP	2,12 $\pm$ 0,02	6,0 $\pm$ 0,4	469 $\pm$ 4	1,0 $\pm$ 0,1	367 $\pm$ 52
PG	0,36 $\pm$ 0,01	7,2 $\pm$ 0,4	655 $\pm$ 4	0,37 $\pm$ 0,04	ND
B3					
CR	1,54 $\pm$ 0,02	6,9 $\pm$ 0,4	1135 $\pm$ 14	1,2 $\pm$ 0,1	803 $\pm$ 12
MAP	3,34 $\pm$ 0,05	6,7 $\pm$ 0,5	268 $\pm$ 1	1,2 $\pm$ 0,1	505 $\pm$ 8
TSP	1,65 $\pm$ 0,02	6,7 $\pm$ 0,4	725 $\pm$ 3	1,1 $\pm$ 0,1	802 $\pm$ 17
FG	0,26 $\pm$ 0,01	3,5 $\pm$ 0,2	990 $\pm$ 4	0,35 $\pm$ 0,03	797 $\pm$ 25

Continuação da tabela 5.2

Amostra	Nd	Sc	Sm	Ta	Tb
B 1					
CR	1420 ± 174	16,1 ± 0,1	130 ± 5	4,4 ± 0,2	7,5 ± 1,6
MAP	200 ± 20	20,5 ± 0,5	35 ± 1	4,3 ± 0,4	2,9 ± 0,1
TSP	644 ± 83	21,7 ± 0,3	85 ± 2	3,3 ± 0,3	8,3 ± 1,3
B 2					
CR	1530 ± 180	12,6 ± 0,1	200 ± 10	4 ± 1	8,4 ± 2,1
MAP	616 ± 156	39,3 ± 0,3	62 ± 3	3 ± 1	4,6 ± 1,5
TSP	428 ± 50	33,8 ± 0,3	64 ± 3	6 ± 1	4,8 ± 1,2
PG	420 ± 58	2,18 ± 0,02	78 ± 3	5 ± 1	3,3 ± 0,8
B3					
CR	2510 ± 468	14,0 ± 0,1	141 ± 6	4 ± 1	6,4 ± 1,8
MAP	398 ± 104	37,9 ± 0,3	46 ± 2	3 ± 1	4,3 ± 1,2
TSP	726 ± 99	27,9 ± 0,2	99 ± 4	4 ± 1	14 ± 6
FG	904 ± 130	1,96 ± 0,02	118 ± 5	4,5 ± 1,0	13 ± 5

Continuação da tabela 5.2

Indústria	Th	U	Yb	Zn	Zr
B 1					
CR	87 ± 2	24 ± 1	12 ± 1	122 ± 14	937 ± 43
MAP	99 ± 2	43 ± 6	7 ± 1	214 ± 20	690 ± 74
TSP	128 ± 9	19 ± 1	14 ± 2	130 ± 4	1292 ± 31
B 2					
CR	69 ± 3	22 ± 2	10 ± 1	1834 ± 51	2410 ± 529
MAP	134 ± 7	41 ± 4	15 ± 2	ND	769 ± 194
TSP	97 ± 5	15 ± 1	12 ± 1	197 ± 7	1058 ± 140
PG	25 ± 1	8 ± 1	5 ± 1	1219 ± 34	1687 ± 363
B3					
CR	83 ± 4	13 ± 1	14 ± 2	ND	2849 ± 842
MAP	95 ± 5	25 ± 2	12 ± 2	196 ± 11	1128 ± 329
TSP	81 ± 4	20 ± 2	10 ± 1	ND	605 ± 135
FG	19 ± 1	ND	6 ± 1	ND	495 ± 107

Tabela 5.3 – Concentrações e erros associados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) exceto Fe (%), das amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso da indústria C, por análise por ativação neutrônica.

Indústria	Ba	Ce	Co	Cr	Eu
C 1					
CR	7164 ± 454	3443 ± 208	4,7 ± 0,4	49 ± 6	45 ± 3
MAP	486 ± 121	689 ± 38	13,4 ± 0,5	46 ± 1	21 ± 2
DAP	674 ± 8	739 ± 42	13,0 ± 0,6	35 ± 5	17 ± 2
C 2					
CR	10239 ± 936	5409 ± 299	13,6 ± 0,4	74 ± 6	73 ± 4
C 3					
CR	8363 ± 1128	5870 ± 266	14,4 ± 0,4	95 ± 8	75 ± 4
MAP	487 ± 72	723 ± 34	13,6 ± 0,5	40 ± 4	18 ± 1
DAP	527 ± 80	814 ± 38	13,8 ± 0,5	47 ± 5	18 ± 1
FG	2685 ± 364	2977 ± 135	2,1 ± 0,1	39 ± 9	38 ± 2
C 4					
CR	13658 ± 2117	7148 ± 324	14,7 ± 0,6	116 ± 9	76 ± 4
MAP	656 ± 152	1013 ± 46	15,3 ± 0,5	43 ± 4	22 ± 1
DAP	482 ± 72	813 ± 37	14,7 ± 0,5	22 ± 3	18 ± 1
FG	2347 ± 236	3053 ± 138	1,6 ± 0,2	57 ± 5	37 ± 2

Continuação da tabela 5.3

Indústria	Fe(%)	Hf	La	Lu	Na
C 1					
CR	1,11 ± 0,02	9,3 ± 0,6	1303 ± 11	0,43 ± 0,06	ND
MAP	1,66 ± 0,02	8,1 ± 0,4	273 ± 10	0,7 ± 0,1	1352 ± 69
DAP	1,79 ± 0,02	6,7 ± 0,5	312 ± 12	0,7 ± 0,1	1150 ± 31
C 2					
CR	2,26 ± 0,05	21 ± 1	2510 ± 60	0,69 ± 0,05	ND
C 3					
CR	2,16 ± 0,02	18 ± 1	2469 ± 15	0,6 ± 0,1	1187 ± 81
MAP	1,71 ± 0,02	8,9 ± 0,6	284 ± 10	0,71 ± 0,08	1534 ± 25
DAP	1,83 ± 0,02	10,7 ± 0,6	345 ± 9	0,77 ± 0,08	1163 ± 18
FG	0,40 ± 0,01	5,5 ± 0,3	1268 ± 8	0,12 ± 0,03	687 ± 41
C 4					
CR	2,15 ± 0,03	20 ± 1	2955 ± 17	0,88 ± 0,10	1365 ± 46
MAP	2,58 ± 0,03	8,3 ± 0,6	389 ± 2	0,70 ± 0,08	1029 ± 25
DAP	1,78 ± 0,02	9,7 ± 0,6	340 ± 2	0,77 ± 0,08	666 ± 24
FG	0,28 ± 0,01	4,4 ± 0,3	1685 ± 11	0,23 ± 0,04	169 ± 50

Continuação da tabela 5.3

Indústria	Nd	Sc	Sm	Ta	Tb
C 1					
CR	2157 ± 1297	15,2 ± 0,1	154 ± 5	12 ± 5	5 ± 2
MAP	321 ± 11	25,0 ± 0,3	62 ± 4	15 ± 1	4,8 ± 2,1
DAP	310 ± 45	28,1 ± 0,3	53 ± 1	13 ± 1	4,7 ± 1,9
C 2					
CR	2247 ± 241	32 ± 1	272 ± 10	20 ± 4	20 ± 7
C 3					
CR	1165 ± 158	32,7 ± 0,3	267 ± 11	12 ± 2	10 ± 4
MAP	365 ± 43	35,2 ± 0,3	66 ± 3	10 ± 1	4,1 ± 1,3
DAP	381 ± 45	32,5 ± 0,3	67 ± 3	12 ± 2	5 ± 2
FG	788 ± 106	2,5 ± 0,1	147 ± 6	3 ± 1	7 ± 3
C 4					
CR	1312 ± 185	30,6 ± 0,3	285 ± 12	16 ± 3	13 ± 5
MAP	319 ± 49	37,9 ± 0,3	82 ± 3	11 ± 3	5 ± 2
DAP	536 ± 87	32,5 ± 0,3	69 ± 3	16 ± 4	4 ± 1
FG	1152 ± 281	2,5 ± 0,1	152 ± 6	3 ± 1	5 ± 1

Continuação da tabela 5.3

Indústria	Th	U	Yb	Zn	Zr
C 1					
CR	60 ± 4	28 ± 8	9 ± 1	ND	1490 ± 557
MAP	31 ± 2	41 ± 4	9 ± 1	133 ± 5	892 ± 50
DAP	29 ± 2	46 ± 4	8 ± 1	161 ± 10	539 ± 58
C 2					
CR	100 ± 6	59 ± 6	17 ± 1	117 ± 7	5086 ± 1834
C 3					
CR	112 ± 5	40 ± 4	15 ± 2	185 ± 10	1016 ± 179
MAP	23 ± 1	61 ± 4	10 ± 2	194 ± 19	939 ± 268
DAP	43 ± 2	59 ± 4	9 ± 1	120 ± 10	608 ± 165
FG	45 ± 2	ND	6 ± 1	121 ± 21	359 ± 67
C 4					
CR	110 ± 5	29 ± 3	12 ± 2	189 ± 20	1183 ± 323
MAP	30 ± 2	51 ± 5	7 ± 1	150 ± 9	718 ± 202
DAP	39 ± 2	62 ± 6	9 ± 2	173 ± 10	642 ± 70
FG	60 ± 3	ND	6 ± 1	120 ± 29	496 ± 97

Os resultados obtidos por análise por ativação neutrônica para a caracterização da rocha fosfatada, fertilizantes e fosfogesso podem ser comparados com dados encontrados na literatura nacional (tabela 5.6). Oliveira e col. (1998) determinaram as concentrações dos elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb e Lu, em amostras de apatita de Catalão, e Bragança e col. (2004) determinaram os elementos Ce, Co, Cr, Eu, Hf, Nd, Sc, Ta, Tb, Th, Zn e Zr em amostras de rocha de Catalão. Poucos dados foram encontrados acerca da caracterização elementar do minério de Tapira. Recentemente, Conceição e Bonotto, (2006)

determinaram as concentrações de alguns metais no minério de Tapira, dentre eles o Cr ( $70-71 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Zn ( $273-326 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Silva (2001) determinou a concentração dos elementos bário, cromo e zinco em amostras de fosfógeno das pilhas de indústrias brasileiras e encontrou valores variando de  $6,1$  a  $6,3 \mu\text{g g}^{-1}$ , de  $15,5$  a  $17,8 \mu\text{g g}^{-1}$  e de  $25$  a  $34 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Primavesi e col. (2000) realizaram a caracterização elementar em amostras de fertilizantes, SSP e TSP, e Santos (2002) determinou a concentração elementar em amostras de fosfógeno de pilha das indústrias A e C.

As tabelas 5.4 e 5.5 apresentam os valores médios das concentrações dos ETR e dos elementos traços obtidos neste trabalho para as amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfógeno das três indústrias, e a tabela 5.6 apresenta os valores médios encontrados na literatura.

Tabela 5.4 – Concentração média ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e desvio padrão dos elementos terras raras em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso das indústrias A, B e C.

Indústria A				
	CR	SSP	TSP	FG
La	1718±170	1037±396	751±38	1136±330
Ce	4217±661	2197±602	1759±178	2579±756
Nd	1752±543	1237±615	751±13	1401±545
Sm	224±23	116±28	107±4	137±43
Eu	58±7	30±7	26±1	36±10
Tb	12±7	7±3	5±1	6±1
Yb	13±4	6±2	7,4±0,4	5±2
Lu	0,62±0,11	0,38±0,16	0,73±0,05	0,23±0,04
Indústria B				
	CR	MAP	TSP	FG
La	1222±251	271±74	607±129	823±237
Ce	2176±194	509±163	1369±243	1621±174
Nd	1820±60	405±208	599±154	662±342
Sm	157±38	48±14	82±17	98±28
Eu	41±8	14±3	27±4	28±5
Tb	7,4±1,0	3,9±0,9	9±4	8±5
Yb	12±2	12±4	12±2	5,6±0,8
Lu	0,98±0,23	1,08±0,13	1,14±0,13	0,36±0,01
Indústria C				
	CR	MAP	DAP	FG
La	2319±718	332±18	418±151	1485±282
Ce	5468±1537	788±43	807±179	3015±54
Nd	1720±560	409±115	335±26	970±358
Sm	245±61	63±8	81±14	150±3
Eu	67±15	18±1	20±2	37±1
Tb	12±6	5,1±0,3	4,4±0,6	6±2
Yb	13±3	9±1	9±2	6±1
Lu	0,65±0,19	0,75±0,04	0,70±0,01	0,17±0,07

Tabela 5.5 – Concentração média ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e desvio padrão, dos elementos em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso das indústrias A, B e C.

Indústria A				
	CR	SSP	TSP	PG
Ba	2379±638	1439±566	2517±572	1376±408
Co	14±5	9±3	23±5	1,2±0,35
Cr	76±9	39±10	53±22	40±8
Fe(%)	1,40±0,26	0,77±0,22	1,68±0,27	0,19±0,06
Hf	17±6	11±5	13±1	7±3
Na	2121±1233	1087±716	879±76	1733±1495
Sc	25±6	15±5	37±3	2,1±0,6
Ta	24±13	15±7	29±1	6±2
Th	98±23	47±17	50±3	57±16
U	74±38	64±16	174±1	1,4
Zn	1290±968	380±285	162±100	27±1
Zr	2629±987	1691±509	2689±1070	1665±545
Indústria B				
	CR	MAP	TSP	PG
Ba	867±223	300±153	718±226	1244±722
Co	5,7±0,5	13±4	11±2	1,6±0,1
Cr	34±10	59±69	24±4	25±7
Fe(%)	1,0±0,4	2,2±1,1	1,6±0,4	0,31±0,07
Hf	6±1	6±2	6±1	5±2
Na	1749±826	581±102	773±392	797
Sc	14±2	33±10	28±6	2,0±0,2
Ta	4,1±0,4	3,6±0,6	4,3±1,3	3,7±1,9
Th	80±10	109±22	102±24	22±5
U	20±6	36±10	18±3	8
Zn	978±1210	205±13	163±47	22
Zr	2065±1002	862±234	985±349	1091±843
Indústria C				
	CR	MAP	DAP	PG
Ba	9856±2833	543±98	561±100	2516±239
Co	12±5	14±1	14±1	2,0±0,4
Cr	84±29	43±3	35±12	48±13
Fe(%)	1,9±0,5	1,9±0,5	1,80±0,03	0,3±0,1
Hf	17±5	7,6±0,4	9±2	4,8±0,7
Na	1276±126	1305±255	993±283	428±366
Sc	28±8	33±7	31±3	2,51±0,01
Ta	15±4	12±3	14±2	3,2±0,3
Th	96±24	28±5	37±7	52±10
U	39±14	51±10	56±9	0,9
Zn	164±41	159±31	151±28	121±1
Zr	2193±1938	850±116	596±53	427±96

Tabela 5.6 – Valores médios de concentração de ETR e de alguns elementos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos na literatura.

Elementos	Oliveira e col., (1998) (RF)	Bragança e Bonotto (2004) (CR)	Primavesi e col., (2000) (SSP)	Primavesi e col., (2000) (TSP)	Santos (2002) (FG)
Ce	3688	4280	-	-	2470
Eu	40,4	420	36	16	37
La	1484	-	842	618	1217
Lu	0,48	-	-	-	0,2
Nd	1660	610	-	-	1283
Sm	208,9	-	170	65	154
Tb	-	21,6	-	-	7,3
Yb	4,0	-	-	-	4,2
Ba					5717
Co	-	100	34	9	3,6
Cr	-	352	39	10	23
Fe	-	-	14	12	1376
Hf	-	55,5	-	-	2,7
Sc	-	55	23	15	3,3
Ta	-	95	7,4	-	6,5
Th	-	21,9	141	48	67
U	-	-	33	11	3,5

As concentrações das terras raras, Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm e Yb, encontradas nas amostras de concentrado de rocha das indústrias A e C (tabela 5.4) são da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Oliveira e col. (1998). Os valores da concentração dos elementos traços reportados por Bragança e Bonotto (2004) em amostras de rocha de Catalão são maiores que os determinados neste trabalho, nas amostras das indústrias A e C que utilizam minério da mesma procedência. O fosfogesso das indústrias A e C, apresentam valores de concentração próximos aos reportados por Santos (2002) para a pilha de fosfogesso, exceto para o Cr e Hf.

### 5.1.1 – Normalização das concentrações dos elementos analisados por ativação neutrônica

As figuras 5.1a, b e c, e 5.2a, b e c apresentam a normalização da concentração das terras raras e dos elementos químicos nos fertilizantes e no fosfogesso em relação ao concentrado de rocha.

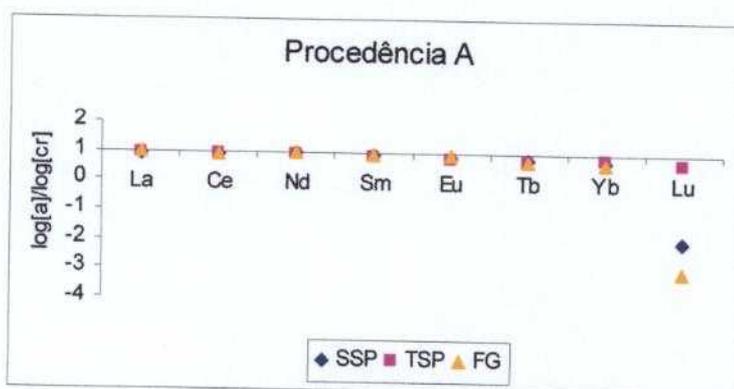


Figura 5.1a - Normalização entre as concentrações das terras raras nos fertilizantes e fosfogesso em relação ao concentrado de rocha da indústria A.

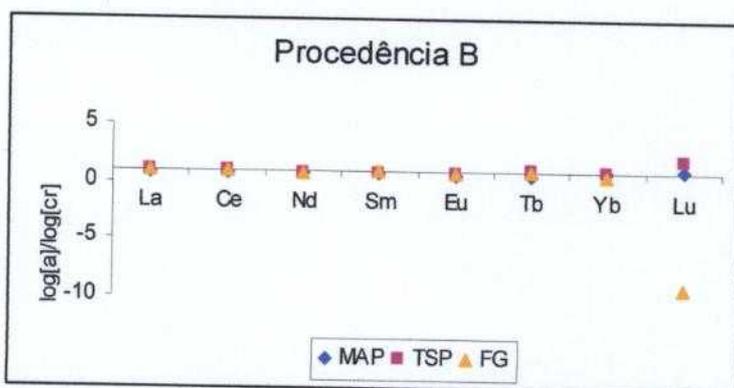


Figura 5.1b - Normalização entre as concentrações das terras raras nos fertilizantes e fosfogesso em relação ao concentrado de rocha da indústria B.

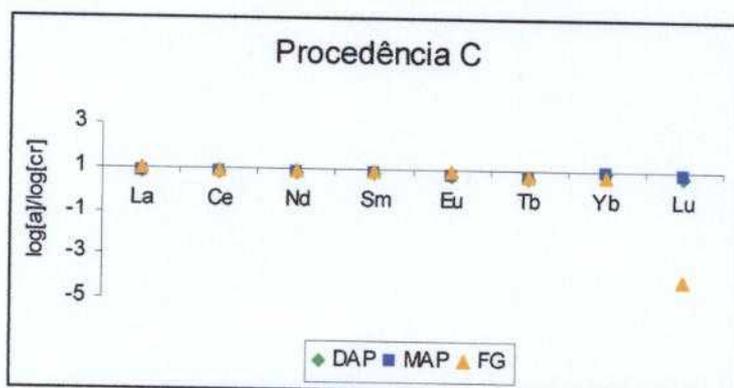


Figura 5.1c - Normalização entre as concentrações das terras raras nos fertilizantes e fosfogesso em relação ao concentrado de rocha da indústria C.

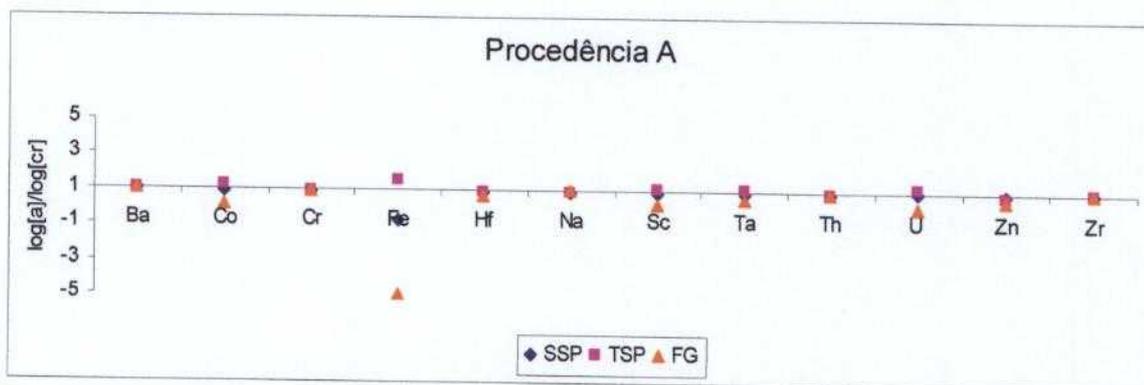


Figura 5.2a - Normalização entre as concentrações dos elementos químicos nos fertilizantes e fosfossos em relação ao concentrado de rocha da indústria A.

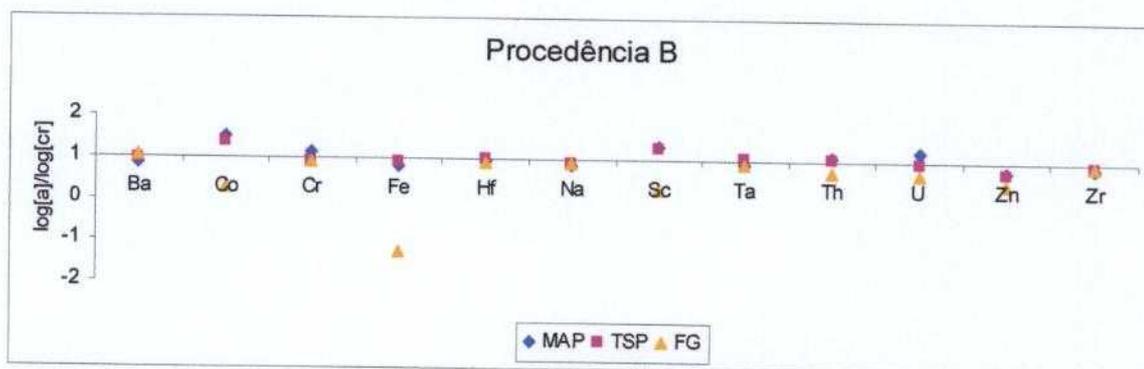


Figura 5.2b - Normalização entre as concentrações dos elementos químicos nos fertilizantes e fosfossos em relação ao concentrado de rocha da indústria B.

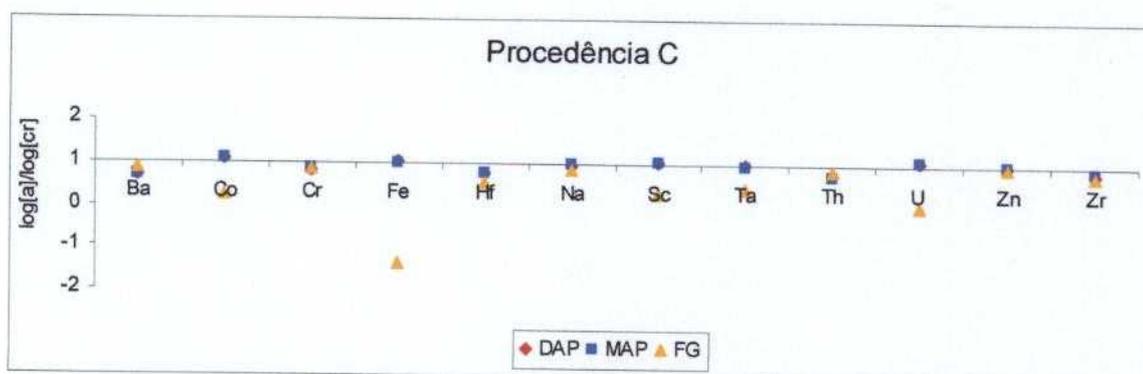


Figura 5.2c - Normalização entre as concentrações dos elementos químicos nos fertilizantes e fosfossos em relação ao concentrado de rocha da indústria C.

Durante o ataque químico da rocha, os elementos terras raras se distribuem de forma homogênea em todos os fertilizantes e no fosfossos. O Lu se encontra empobrecido fertilizante SSP da indústria A e no fosfossos das três procedências analisadas.

Na indústria A, todos os elementos analisados estão presentes nos fertilizantes TSP e SSP em concentrações da mesma ordem de grandeza da rocha de origem. Na indústria B, foi observada uma concentração maior de Co, Cr e Sc no fertilizante MAP e de Co e Sc no TSP. Na indústria C, nota-se que todos os elementos estão presentes nos fertilizantes MAP e DAP em concentrações próximas da existente no concentrado de rocha. Os elementos Co, Fe, Sc, Ta, e U não migram para o fosfogesso de todas as procedências e o Zn apenas na procedência B.

### **5.1.2 – Análise de agrupamento para as amostras de concentrado de rocha**

A análise de agrupamento é utilizada para organizar conjunto de objetos ou dados em grupos cada vez maiores, usando medidas de similaridade ou distância (Massart & Kaufman, 1983). Os objetos similares são classificados em um mesmo grupo ou em grupos próximos formando uma hierarquia semelhante à de uma árvore. Na medida em que as distâncias entre os grupos aumentam, também aumenta a diferença entre os objetos classificados naquele grupo. A forma mais comum de medir a distância entre objetos em um espaço multidimensional é pela distância euclidiana, a qual foi adotada neste trabalho. A análise de agrupamento é uma ferramenta estatística muito utilizada para análise de dados multivariados (Danielsson e col., 1999; Bragança e col., 2004; Silva, 2004).

Considerando as concentrações dos elementos químicos no concentrado de rocha das indústrias A, B e C, foi feito um tratamento estatístico, empregando a análise de agrupamento no modo R, ou seja, utilizando-se como variável os valores de concentração. O dendograma obtido é apresentado na figura 5.3. Este procedimento tem por finalidade identificar os elementos que apresentam algum tipo de similaridade que possa ser utilizado para caracterizar os concentrados de rocha, considerando-se que estes são de origens diferentes. A amostra do concentrado de rocha da indústria A e C possuem a mesma origem, Catalão, e as amostras da indústria B são provenientes de Tapira.

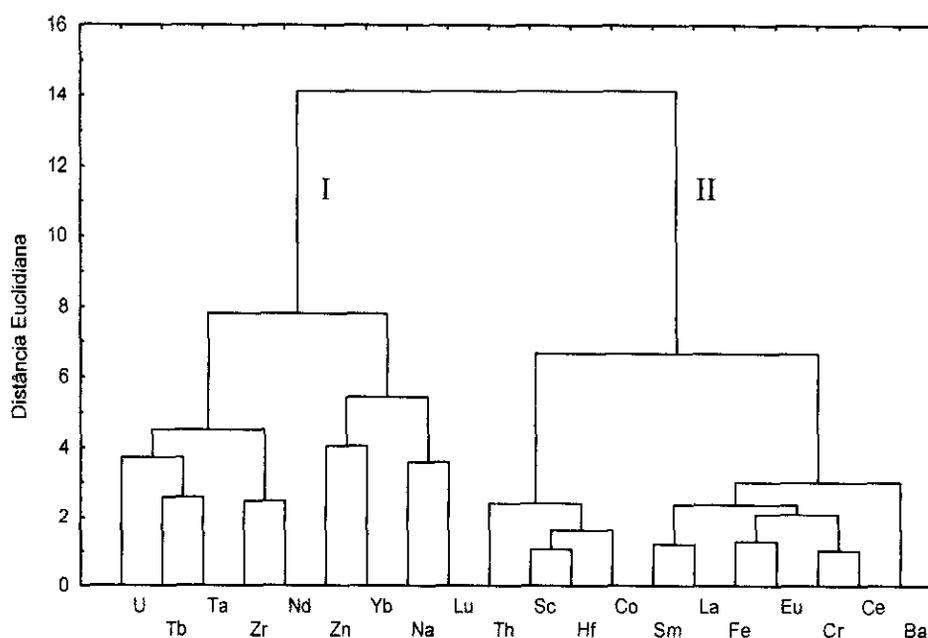


Figura 5.3 – Dendrograma mostrando os agrupamentos por concentração considerando todas as amostras de concentrado de rocha.

Na análise de agrupamento por elementos verifica-se a formação de dois grandes grupos por similaridade. O grupo I é composto pelos elementos terras raras pesadas, U, Ta, Zr, Nd, Zn e Na; e o grupo II é composto pelos elementos terras raras leves, Th, Sc, Hf, Co, Fe, Cr e Ba. De acordo com Oliveira e col. (2006), os elementos do grupo dois devem estar associados a fosfatos de alumínio e bário presentes no minério fosfatado proveniente de Catalão.

Uma nova análise de agrupamento em função das amostras foi realizada considerando-se os dois grupos formados (I e II) com o objetivo de verificar qual conjunto melhor caracteriza os concentrados de rocha estudados neste trabalho.

Considendo-se apenas os elementos do grupo I obteve-se o dendrograma ilustrado na figura 5.4, onde se pode observar que os grupos formados não caracterizam as diferentes procedências, indicando a existência de grande variabilidade nas concentrações para cada procedência estudada.

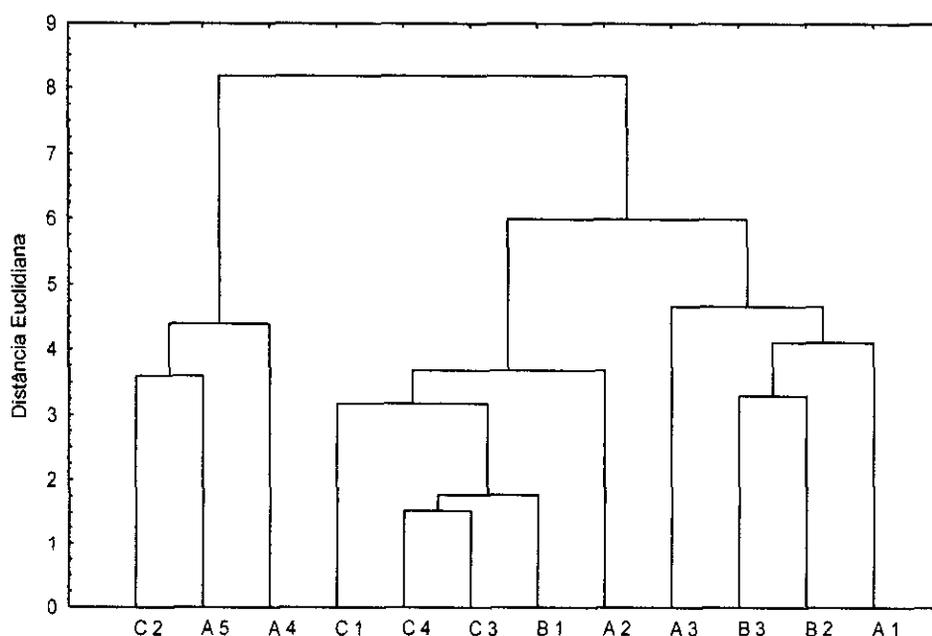


Figura 5.4 - Dendrograma mostrando o agrupamento formado em função das procedências considerando o grupo I.

Aplicando-se a análise de agrupamento para os elementos do grupo II da figura 5.3, obteve-se o dendrograma apresentado na figura 5.5. Neste caso, pode-se observar que as procedências das indústrias A, B e C foram adequadamente separadas. Este resultado indica que o conjunto de elementos que pertence a este grupo (terras raras leves, Th, Sc, Hf, Co, Fe, Cr e Ba) apresenta concentrações com maior uniformidade, constituindo, portanto, uma assinatura das várias procedências. Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira e col. (2006), que demonstraram que o concentrado de rocha de Catalão é caracterizado por altas concentrações de terras raras, Zr, Ba e Th.

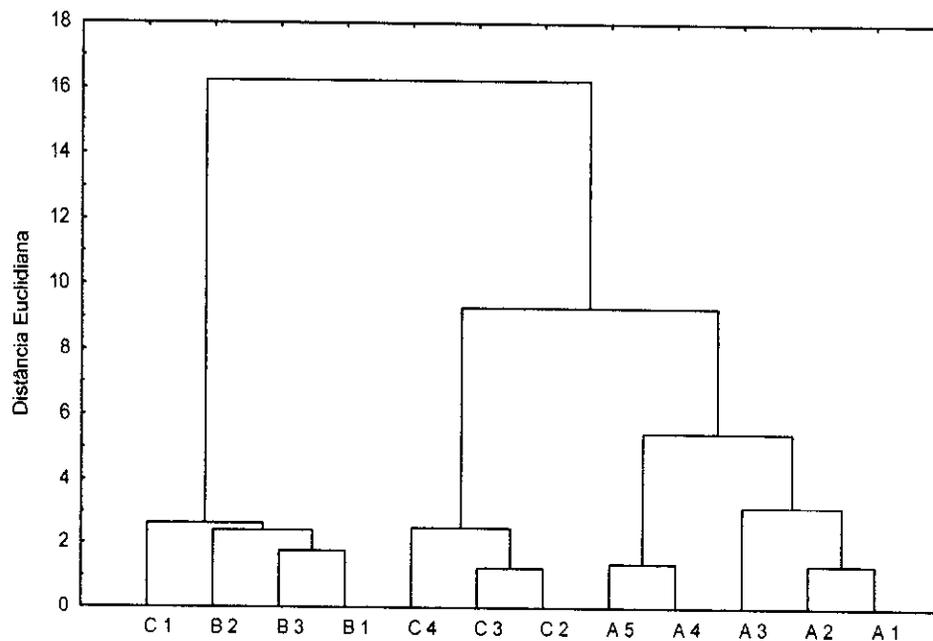


Figura 5.5 - Dendrograma mostrando o agrupamento formado em função das procedências considerando o G - II.

## 5.2 – Resultados da espectrometria gama

Os resultados obtidos por meio da espectrometria gama para a concentração dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{210}\text{Pb}$  em amostras de rocha fosfatada, fertilizantes e fosfógeno das indústrias A, B e C, são apresentados nas tabelas 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente. As concentrações de  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  apresentados foram obtidos por meio da multiplicação da concentração em  $\mu\text{g g}^{-1}$  obtidos na análise por ativação por suas atividades específicas.

Tabela 5.13 - Concentração dos radionuclídeos ( $Bq\ kg^{-1}$ ) em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso da indústria A.

Indústria	U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232	Ra-228	K-40
A 1						
CR	696±11	723 ± 38	1414 ± 186	319 ± 7	249 ± 14	< 45
SSP	547±19	871 ± 44	1255 ± 114	111 ± 2	196 ± 10	375 ± 26
FG	18 ± 1	740± 38	1135 ± 114	143 ± 10	273 ± 17	< 45
A 2						
CR	1142±192	1153 ± 59	1193 ± 112	281 ± 17	236 ± 13	< 45
SSP	984±166	623±33	973±81	187 ± 11	155±9	89±20
FG	ND	891 ± 44	1163 ± 114	271 ± 10	233 ± 17	< 45
A 3						
CR	1255±138	1326±26	1160±118	594±34	492±16	< 45
A 4						
CR	1372±155	1768±110	1698 ± 45	461 ± 23	387 ± 23	< 45
SSP	710±57	673± 35	1024 ± 39	193 ± 10	188 ± 10	< 45
TSP	670±37	558 ± 28	844 ± 74	210 ± 10	133 ± 7	< 45
PG	ND	892 ± 46	1113 ± 38	286 ± 14	253 ± 14	< 45
A 5						
CR	1196±146	1656 ± 94	1085 ± 36	499 ± 27	365 ± 15	< 45
SSP	936±117	1034 ± 41	1085 ± 36	280 ± 15	246 ± 12	< 45
TSP	682±62	600 ± 24	964 ± 35	194 ± 10	181 ± 9	< 45
PG	ND	817 ± 32	834 ± 44	234 ± 12	210 ± 10	< 45

Tabela 5.14 - Concentração dos radionuclídeos ( $Bq\ kg^{-1}$ ) em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso da indústria B.

Indústria	U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232	Ra-228	K-40
B 1						
CR	302 ± 16	257 ± 14	373 ± 103	354 ± 8	310 ± 17	< 45
MAP	532 ± 69	< 5	< 19	402 ± 10	< 3	< 45
TSP	241 ± 16	122 ± 6	198 ± 25	521 ± 3	204 ± 12	147 ± 17
B 2						
CR	268 ± 22	319 ± 12	517 ± 80	279 ± 13	349 ± 14	< 45
MAP	509 ± 56	< 5	< 19	546 ± 29	219 ± 25	< 45
TSP	182 ± 18	115 ± 6	125 ± 36	396 ± 20	171 ± 9	< 45
PG	99 ± 9	236 ± 11	228 ± 22	103 ± 5	179 ± 9	< 45
B 3						
CR	158 ± 17	260 ± 11	336 ± 60	339 ± 16	290 ± 12	< 45
MAP	305 ± 25	< 5	< 19	386 ± 19	368 ± 14	< 45
TSP	247 ± 22	99 ± 6	101 ± 38	331 ± 16	192 ± 10	< 45
PG	ND	172 ± 9	136 ± 25	77 ± 4	124 ± 8	< 45

Tabela 5.15 - Concentração dos radionuclídeos ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso da indústria C.

Indústria	U-238	Ra-226	Pb-210	Th-232	Ra-228	K-40
C1						
CR	344 ± 94	352 ± 19	666 ± 142	246 ± 17	255 ± 14	87 ± 29
MAP	507 ± 52	17 ± 2	37 ± 12	127 ± 6	46 ± 4	183 ± 21
DAP	564 ± 44	< 5	< 19	117 ± 1	44 ± 3	84 ± 20
C2						
CR	731 ± 75	209 ± 11	568 ± 102	407 ± 23	305 ± 17	< 45
C 3						
CR	498 ± 45	581 ± 23	463 ± 46	457 ± 22	367 ± 14	< 45
MAP	757 ± 54	< 5	< 19	92 ± 5	118 ± 3	< 45
DAP	735 ± 52	< 5	< 19	174 ± 9	51 ± 4	< 45
PG	ND	334 ± 17	316 ± 32	183 ± 9	191 ± 19	< 45
C 4						
CR	365 ± 39	542 ± 21	476 ± 52	449 ± 22	354 ± 15	< 45
MAP	627 ± 61	10 ± 1	42 ± 28	120 ± 6	133 ± 6	< 45
DAP	772 ± 70	11 ± 2	< 19	157 ± 8	122 ± 5	< 45
PG	ND	434 ± 18	378 ± 23	243 ± 13	247 ± 12	< 45

### 5.3 – Resultados da espectrometria alfa

Os resultados obtidos por meio da espectrometria alfa para a concentração dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{226}\text{Ra}$  em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes (SSP, TSP, MAP e DAP) e de fosfogesso, das indústrias A, B e C, são apresentados nas tabelas 5.16, 5.17 e 5.18, respectivamente.

Tabela 5.16 - Concentração dos radionuclídeos ( $Bq\ kg^{-1}$ ) em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfógeno da indústria A.

Indústria	U- 238	U- 234	Th- 230	Ra- 226	Th-232	Th-228
A 1						
CR	841±68	962±78	837±57	948±50	334±25	283±22
SSP	883±58	878±58	820±46	668±55	202±13	170±12
FG	48±8	56±9	655±30	550±38	251±13	234±12
A 2						
CR	1242±95	1203±92	1128±55	1292±71	250±14	244±14
SSP	934±63	962±65	689±22	626±37	188±7	171±6
FG	42±9	62±13	978±56	767±58	247±17	253±17
A 3						
CR	1199±143	976±116	1432±87	1353±22	577±37	559±36
A 4						
CR	1868±137	1841±135	1677±82	1037±56	462±25	402±22
SSP	706±48	735±50	665±30	708±45	191±11	176±10
TSP	861±68	906±72	855±54	544±32	222±16	212±16
FG	50±5	63±10	773±41	940±58	257±15	245±15
A 5						
CR	1653±127	1631±125	1694±162	1518±85	444±47	447±47
SSP	1158±84	1167±85	1169±73	879±76	287±21	243±18
TSP	834±56	831±56	631±35	548±33	189±12	166±11
FG	53±6	54±7	747±37	718±47	212±12	205±12

Tabela 5.17 - Concentração dos radionuclídeos ( $Bq\ kg^{-1}$ ) em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfógeno da indústria B.

Indústria	U- 238	U- 234	Th- 230	Ra-226	Th-232	Th-228
B 1						
CR	289±36	320±40	283±17	141±14	345±20	342±20
MAP	620±76	613±75	476±18	7±1	492±18	215±9
TSP	377±42	378±41	306±11	88±9	457±16	302±11
B 2						
CR	705±61	736±64	319±20	139±14	356±22	353±22
MAP	365±50	380±52	322±19	14±5	511±28	346±20
TSP	329±45	332±46	308±16	90±18	353±18	284±15
FG	50±8	89±14	68±6	215±22	102±7	153±10
B 3						
CR	531±45	525±44	270±16	153±18	321±19	318±19
MAP	264±33	237±30	248±14	8±2	339±18	293±16
TSP	261±30	276±32	244±19	138±21	350±26	299±23
FG	23±6	40±11	32±3	122±14	60±5	97±7

Tabela 5.18 - Concentração dos radionuclídeos ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) em amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso da indústria C.

Indústria	U- 238	U- 234	Th- 230	Ra-226	Th-232	Th-228
C1						
CR	498±54	522±68	492±31	222±16	379±24	360±23
MAP	520±60	592±68	131±8	10±3	81±6	36±4
DAP	520±61	581±68	155±7	6±3	109±5	46±3
C2						
CR	509±66	542±70	617±40	261±16	402±27	359±25
C 3						
CR	672±91	714±97	636±39	296±18	457±29	473±30
MAP	799±88	822±91	165±9	<1,35	90±6	72±5
DAP	748±89	785±89	288±16	<1,35	163±10	102±7
FG	40±7	52±9	252±14	280±19	172±10	178±10
C 4						
CR	503±57	561±64	567±29	272±16	372±20	374±20
MAP	691±88	726±93	195±10	8±3	121±7	95±6
DAP	797±84	850±91	290±15	<1,35	151±10	89±6
FG	58±10	48±8	334±13	329±23	218±10	199±8

#### 5.4 – Comparação das metodologias empregadas para a determinação de U, Th e $^{226}\text{Ra}$ : espectrometria alfa, espectrometria gama e análise por ativação com nêutrons

Para a determinação dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{226}\text{Ra}$  foi possível a utilização de diferentes técnicas, o que permitiu a análise de correlação entre os resultados obtidos e a avaliação da eficácia das metodologias propostas. As figuras 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os resultados da correlação entre as medidas realizadas pelas técnicas de espectrometria alfa e espectrometria gama para o  $^{226}\text{Ra}$  entre as medidas realizadas pelas técnicas de espectrometria alfa e análise por ativação com nêutrons para os radionuclídeos U e Th, respectivamente.

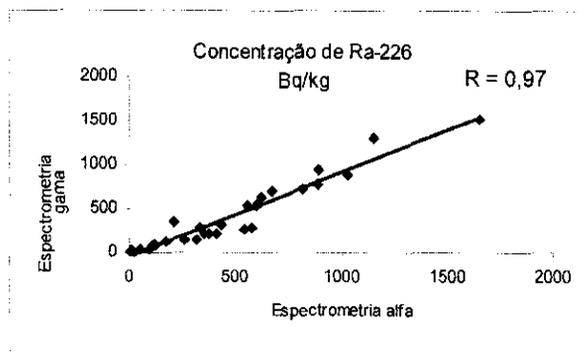


Figura 5.6 – Correlação entre as medidas de  $^{226}\text{Ra}$  obtidas por espectrometria alfa e espectrometria gama.

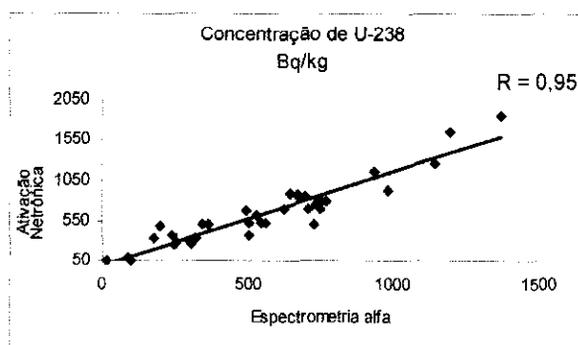


Figura 5.7 – Correlação entre as medidas de  $^{238}\text{U}$  obtidas por espectrometria alfa e análise por ativação com nêutrons.

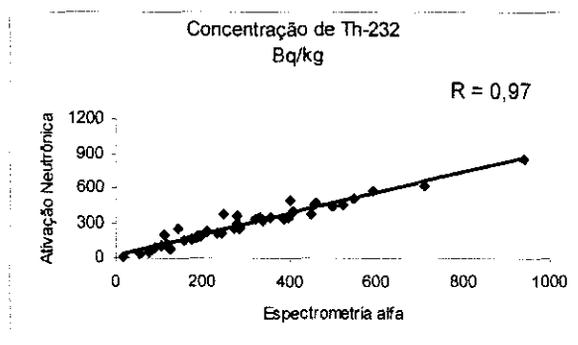


Figura 5.8 – Correlação entre as medidas de  $^{232}\text{Th}$  obtidas por espectrometria alfa e análise por ativação com nêutrons.

Pode-se observar que os valores de R obtidos através dos coeficientes de correlação, são altos, indicando que as técnicas escolhidas foram satisfatórias para a determinação dos radionuclídeos e que os resultados podem ser considerados iguais.

### 5.5 – Distribuição dos radionuclídeos no processo de produção de fertilizantes fosfatados

A tabela 5.19 apresenta os valores médios e o desvio padrão dos resultados obtidos para as concentrações dos radionuclídeos analisados nas amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso das indústrias A, B e C.

Os radionuclídeos das séries do U e Th encontram-se praticamente em equilíbrio no concentrado de rocha. Durante o processamento químico da rocha, ocorre um fracionamento dos radionuclídeos presentes, que se distribuem de acordo com as suas propriedades químicas. Enquanto os isótopos de Ra e o Pb-210 migram preferencialmente para o fosfogesso, o U se concentra no ácido fosfórico e nos fertilizantes cuja matéria prima é basicamente o ácido fosfórico: MAP e DAP.

A concentração dos radionuclídeos na rocha fosfatada variou de 158 a 1868 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do U e de 236 a 594 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do Th. Estes resultados estão relacionados com a origem da matéria prima utilizada nas principais indústrias nacionais de fertilizantes fosfatados. A indústria A foi a que apresentou as maiores concentrações, sua rocha provém de Catalão (GO); as indústrias B e C são similares em termos de concentração de atividade, a matéria prima da indústria B provém de Tapira (MG) e a da indústria C provém de Catalão.

Os fertilizantes SSP e TSP apresentaram os maiores valores de concentração, acompanhando os níveis apresentados no concentrado de rocha, tanto para a série do U como para a série do Th. A concentração dos radionuclídeos no fertilizante SSP variou de 547 a 1169 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do U e de 111 a 287 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do Th, e no fertilizante TSP variou de 182 a 906 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do U e de 166 a 521 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do Th.

Os fertilizantes MAP e DAP não seguem este comportamento, apresentando valores de concentração mais altos apenas para os isótopos de urânio. A concentração dos radionuclídeos no fertilizante MAP variou de 237 a 822 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do U e de 36 a 546 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do Th, e no fertilizante DAP variou de 520 a 850 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do U e de 46 a 183 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do Th.

O fosfogesso apresentou concentrações de urânio muito baixas, variando de 18 a 99 Bq kg<sup>-1</sup>, e para a série do Th variou de 60 a 286 Bq kg<sup>-1</sup>.

Tabela 5.19 – Concentração média (Bq kg<sup>-1</sup>) dos radionuclídeos em amostras de concentrado de rocha, de fertilizantes e de fosfogesso das indústrias A, B e C.

Indústria A				
	CR	SSP	TSP	PG
U-238	1361±404	920±186	848±19	48±5
U-234	1323±396	936±181	869±53	59±4
Th-230	1354±369	836±232	743±158	782±144
Ra-226	1195±224	720±111	546±3	744±160
Pb-210	1310±223	1084±106	904±60	1061±132
Th-232	413±126	217±47	206±23	226±31
Ra-228	346±95	196±33	157±24	242±43
Th-228	387±127	190±35	189±33	217±40
K-40	<45	139±138	<45	<45
Indústria B				
	CR	MAP	TSP	PG
U-238	376±202	433±142	273±69	37±19
U-234	527±208	410±190	329±51	65±35
Th-230	291±25	349±116	286±36	50±25
Ra-226	212±77	10±4	105±28	186±50
Pb-210	409±96	<19	141±51	182±65
Th-232	332±29	446±82	401±74	86±21
Ra-228	316±30	197±105	189±17	152±39
Th-228	338±18	285±66	295±10	125±40
K-40	<45	<45	79±59	<45
Indústria C				
	CR	MAP	DAP	PG
U-238	484±108	650±121	688±148	49±13
U-234	585±88	713±116	739±140	50±3
Th-230	578±64	164±32	244±77	293±59
Ra-226	361±143	9±6	5±4	344±65
Pb-210	543±94	33±12	<19	347±44
Th-232	395±75	105±20	145±26	204±33
Ra-228	320±51	99±47	72±43	219±40
Th-228	392±55	68±30	79±29	189±15
K-40	56±21	91±80	58±23	<45

Comparando a concentração de atividade de alguns radionuclídeos naturais do concentrado de rocha determinados neste trabalho, com dados obtidos na literatura (tabela 5.20), verifica-se que as concentrações variam bastante, dependendo da origem do minério.

Tabela 5.20 – Concentração de atividade dos radionuclídeos em minérios de fosfato de diferentes origens.

Procedência	Concentração em Bq kg <sup>-1</sup>			Referência
	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	
Brasil - Itataia	18600±300	17000±500	490±20	Fukuma e col. 2000
Brasil - Tapira	394	140	588	Conceição e Bonotto 2006*
Brasil - Catalão	148 - 1480	93 - 1445	129 - 349	Mazzilli e col 2000
Marroco	1700	1600	20	Guimond, 1990
USA Wyoming	2300	2300	10	Baetslé, 1991
USA Flórida central	848-1980	882-1980	-	Hull & Burnett, 1996
Grécia	984	1050	-	Papastefanou, 2001
Egito	408	287	23,7	Khater e col, 2001
URSS	40	30	80	Guimond, 1990
Pakistão	-	439,5	50,4	Khan e col. 1998

\* concentrado de rocha

A tabela 5.21 apresenta os valores médios e o desvio padrão, quando fornecidos, obtidos para as concentrações de atividade de <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra e <sup>232</sup>Th nos fertilizantes fosfatados, reportados na literatura.

Tabela 5.21 – Valores médios da concentração de atividade em Bq kg<sup>-1</sup> em amostras de fertilizantes de outras fontes da literatura.

Referências	SSP			TSP		
	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th
Conceição e col. 2006	690	262	272	538	9	311
Baetslé, 1991	540-1080	960	670	1800-2160	750	1735
Alam e col. 1997	-	291±14	15±3	-	323±24	22±4
Khan e col. 1998	-	556,3	49,7	-	558,6	84,8
	MAP			DAP		
Conceição e col. 2006	613	<5	200	-	-	-
Baetslé, 1991	2000	20	1400	2300	210	2400
Alam e col. 1997	-	-	-	-	98±8	14±2
Khan e col. 1998	-	560,9	85,1	-	545,3	197,7

Observando a tabela 5.21 podem-se verificar diferenças acentuadas entre as concentrações dos radionuclídeos presentes em fertilizantes de várias procedências, pois um mesmo tipo de fertilizante pode ser produzido a partir de minérios de origens diferentes, o que confirma a influência da composição do minério no nível de atividade no produto obtido. O mesmo comportamento também é observado com relação ao subproduto fosfogesso (tabela 5.22).

Tabela 5.22 – Valores médios da concentração de atividade em Bq kg<sup>-1</sup> em amostras de fosfogesso de outras fontes da literatura.

Procedência	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	Referência
Europa	220	975	-	Baetslé, 1991
USA Flórida	118 - 470	445 - 1600	<12 - 11	Hull & Burnett, 1996
Flórida central	130	1140	37	Rutherford e col. 1994
Bangladesh	-	234	21	Alam e col. 1997
Grécia	19	585	3	Papastefanou e col. 2006
Brasil - Itataia	400	13000	26	Fukuma e col. 2000
Brasil	11 - 42	22 - 695	7 - 175	Mazzilli e col. 2000
Brasil	78 - 88	273 - 591	189 - 223	Silva e col. 2001
Brasil	310	280	206	Conceição e col. 2006

Um gráfico do tipo “Box Plot” foi usado para se avaliar a distribuição dos radionuclídeos ao longo do processo, isto é, no concentrado de rocha, nos fertilizantes e no fosfogesso gerado nas indústrias A, B e C (figuras 5.9, 5.10 e 5.11, respectivamente). Esta metodologia permite visualizar num mesmo gráfico a dispersão dos resultados analíticos por meio das médias aritméticas, medianas e desvio padrão.

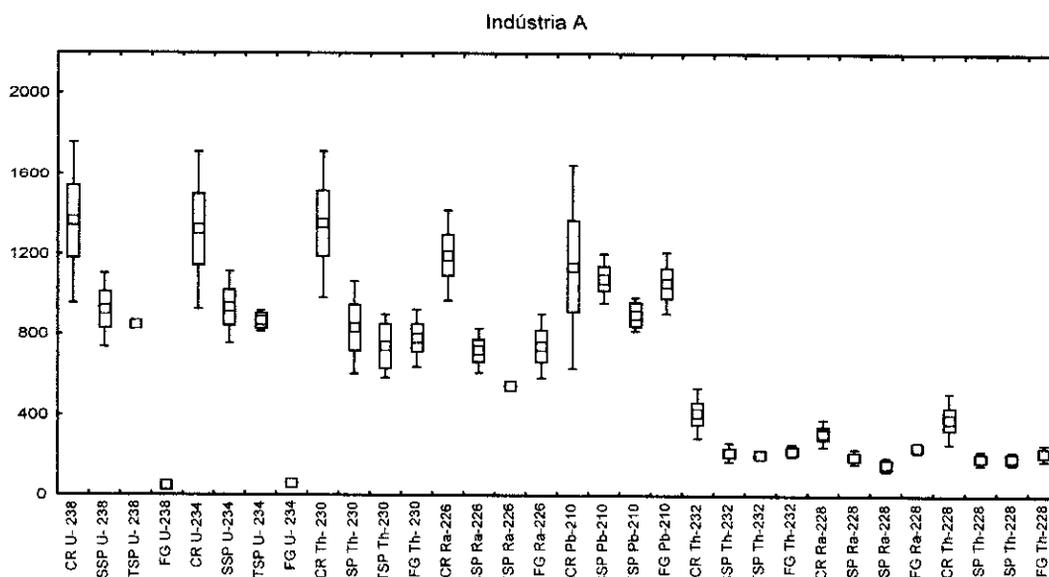


Figura 5.9 - Concentração média dos radionuclídeos nas amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso para a indústria A. Quadrado = média; retângulo = erro padrão e intervalo = desvio padrão.

O gráfico obtido para os resultados das amostras da procedência A mostra claramente a distribuição dos radionuclídeos ao longo do processo. As séries radioativas do U ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ ) e do Th ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Th}$ ) encontram-se praticamente em equilíbrio radioativo nas amostras de concentrado de rocha. Após o ataque químico, ocorre uma quebra no equilíbrio e a partir de então os radionuclídeos passam a se comportar de acordo com as suas propriedades químicas. Os isótopos de U ( $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ ) se concentram somente nos fertilizantes TSP e SSP enquanto que os isótopos de Th ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$ ) se distribuem de maneira uniforme nos fertilizantes TSP e SSP e no fosfogesso. O fosfogesso apresenta concentrações de  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  muito baixas. É interessante notar que o comportamento dos radionuclídeos  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$  é o mesmo embora pertençam a séries radioativas diferentes. Verifica-se também que as amostras de concentrado de rocha apresentam concentrações mais altas para os elementos da série do U do que os elementos da série do Th. O comportamento dos isótopos de Ra ( $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ ) é

o mesmo e ambos se concentram nos fertilizantes e no fosfogesso, embora sejam provenientes de séries de decaimento distintas. O  $^{210}\text{Pb}$  é o elemento que apresenta maior fator de enriquecimento tanto nos fertilizantes quanto no fosfogesso. Os resultados encontrados neste trabalho corroboram as conclusões de Mazzilli e col. (2000), que obtiveram fatores de concentração do concentrado de rocha para o fosfogesso de 90% para o  $^{226}\text{Ra}$ , 80% para o  $^{232}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$  e 100% para o  $^{210}\text{Pb}$  em amostras da mesma procedência.

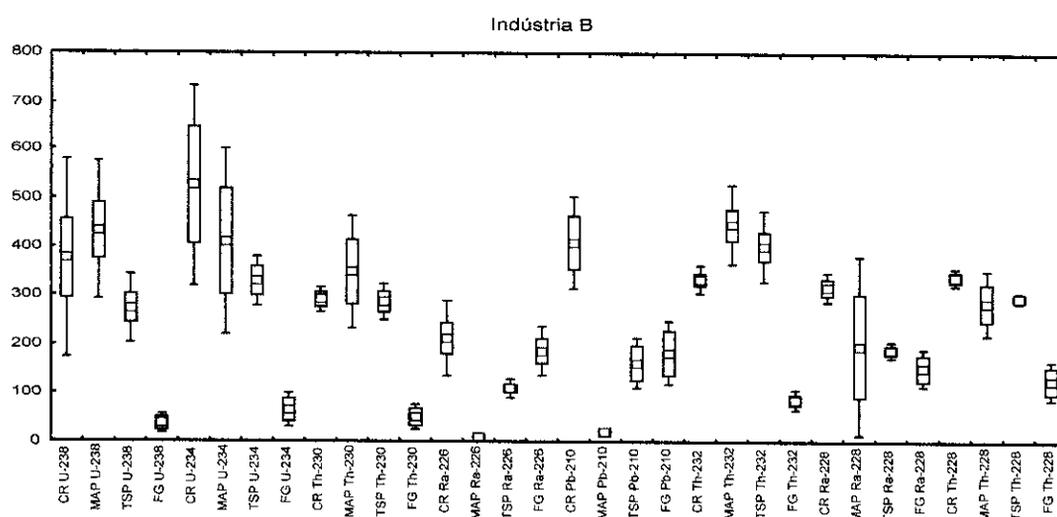


Figura 5.10 - Concentração média dos radionuclídeos nas amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso para a indústria B. Quadrado = média; retângulo = erro padrão e intervalo = desvio padrão.

O gráfico obtido para os resultados das amostras, ao longo do processo da indústria B, mostra a distribuição dos radionuclídeos na produção dos fertilizantes MAP e TSP. Os isótopos de U e Th se distribuem de forma bastante homogênea nos dois fertilizantes, suas concentrações, entretanto são bastante baixas no fosfogesso. O Th apresenta um comportamento diferente em relação às indústrias A e C, pois sua concentração é muito baixa no fosfogesso e, portanto, deve se encontrar enriquecido no ácido fosfórico. Comportamento ambíguo também foi verificado para o  $^{228}\text{Ra}$  que apresenta concentrações mais elevadas no fertilizante MAP. Os radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  encontram-se preferencialmente no fertilizante TSP e no fosfogesso.

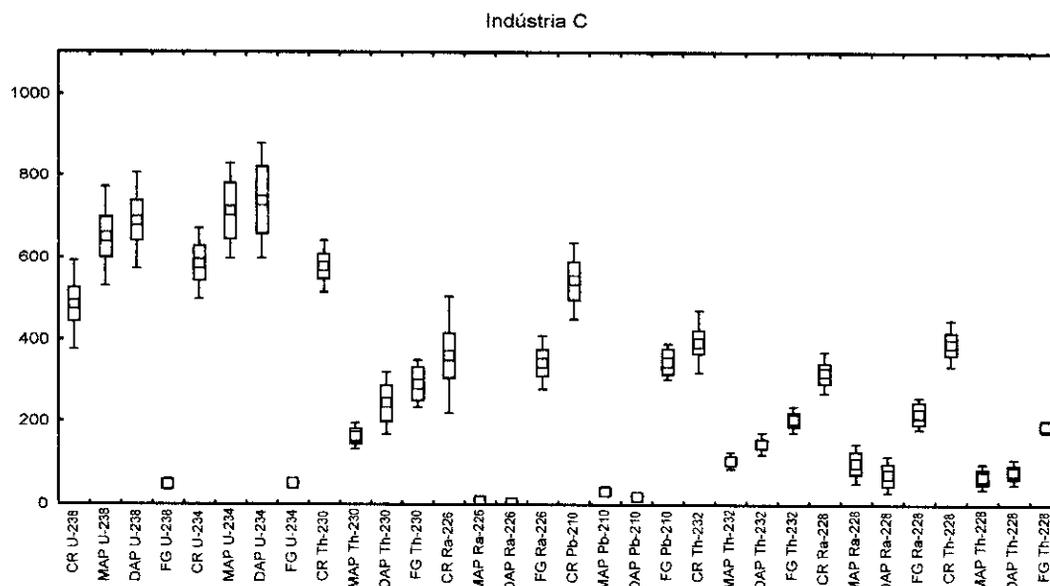


Figura 5.11 - Concentração média dos radionuclídeos nas amostras de concentrado de rocha, fertilizantes e fosfogesso para a indústria C. Quadrado = média; retângulo = erro padrão e intervalo = desvio padrão.

O gráfico obtido para as concentrações dos radionuclídeos presentes nas amostras, ao longo do processo da indústria C, mostra sua distribuição na produção dos fertilizantes MAP e DAP. Os isótopos de U ( $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$ ) se concentram nos fertilizantes, enquanto que os isótopos de Th ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$ ) se distribuem seguindo o mesmo padrão entre os fertilizantes e o fosfogesso. Os isótopos de Ra e o Pb se encontram predominantemente no fosfogesso.

Tanto a indústria A quanto a C utiliza matéria prima proveniente de Catalão - Goiás, que é uma rocha ígnea constituída principalmente de apatita, magnetita e olivina cortados por uma ou mais gerações de veios carbonatíficos. Embora a origem da rocha utilizada, tanto pela indústria A quanto pela indústria C, seja a mesma, nota-se uma diferença na concentração dos radionuclídeos da série do U; enquanto que a série de Th apresenta concentrações da mesma ordem de grandeza nas duas procedências. Essas diferenças de concentração podem ter sua explicação no fato do U estar associado ao mineral apatita, e o Th ao mineral de fosfato de alumínio, minérios estes que se comportam de forma diferenciada no beneficiamento físico do minério (Santos e col.,2006b). A matéria prima utilizada na indústria B provém de Tapira - Minas Gerais e é constituída de rochas mineralizadas representadas por carbonatitos e piroxenitos.

## CAPITULO 6

### APLICAÇÃO DE FERTILIZANTES FOSFATADOS E DE FOSFOGESSO NA AGRICULTURA

Os resultados obtidos no capítulo 5 mostraram que os níveis de radioatividade presente nos fertilizantes fosfatados são da mesma ordem de grandeza dos níveis encontrados no fosfogesso. Enquanto os fertilizantes são comercializados, o fosfogesso é estocado no meio ambiente em pilhas ao ar livre, por ser considerado inviável seu reaproveitamento. Um dos problemas levantados, para o seu reaproveitamento, são os níveis de impurezas presentes, inclusive de elementos radioativos. Atualmente, as aplicações mais comuns para o fosfogesso no Brasil são as utilizações como corretivo de solo na agricultura agrícola e como “clinker” na indústria cimenteira.

Na agricultura o fosfogesso é utilizado com uma taxa de aplicação da ordem de até  $2 \text{ t ha}^{-1}$  e na indústria cimenteira a sua utilização é de cerca de 5% em peso na composição do cimento. A geração de fosfogesso no Brasil é de cerca de 4,5 milhões de toneladas por ano, desse total cerca de 1,7 milhões de  $\text{t ano}^{-1}$  são utilizadas na agricultura e cerca de 0,7 milhões de  $\text{t ano}^{-1}$  são destinadas à indústria cimenteira, sendo o restante, cerca de 2,1 milhões de t, acumulado em pilhas junto às indústrias geradoras (Tomaz, 2006).

Atualmente existe uma demanda muito grande por parte dos órgãos ambientais e de órgãos ligados ao ministério da agricultura de um posicionamento da CNEN quanto à isenção/dispensa ou exclusão desse resíduo industrial dos aspectos de radioproteção.

Neste capítulo será avaliado inicialmente o impacto radiológico ambiental potencial da aplicação dos fertilizantes e do fosfogesso na agricultura. Para tanto, será definido um cenário, que engloba: a aplicação dos fertilizantes e fosfogesso no solo, a transferência dos radionuclídeos do solo para os produtos agricultáveis, e finalmente sua entrada na cadeia alimentar até atingir o homem. Pretende-se, também, abordar a

legislação nacional e internacional que se refere aos aspectos normativos da utilização do fosfogesso.

### 6.1 – Avaliação da dose de radiação devido à aplicação dos fertilizantes fosfatados e do fosfogesso

Para a realização deste estudo de caso é necessário avaliar a distribuição dos elementos radioativos ao longo do processo de fertilização dos produtos agricultáveis, definir as vias de transferência e os caminhos críticos e avaliar a dose de radiação devida ao consumo dos alimentos produzidos. As estimativas das concentrações de atividade nos vários compartimentos de interesse foram determinadas utilizando-se modelos matemáticos recomendados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1989).

#### 6.1.1 Cálculo da concentração de atividade no solo

Para se estimar o incremento na concentração de radionuclídeos naturais no solo, admitiu-se ser esta a primeira aplicação do fertilizante e do fosfogesso na superfície do solo antes do plantio e sua incorporação na camada arável formando uma mistura uniforme. Também se considerou que a aplicação do fertilizante e do fosfogesso contribui somente para o aumento da atividade e não da massa, não sendo considerada a diluição da atividade pelo aumento da massa.

A concentração de atividade dos radionuclídeos no solo foi determinada pela equação:

$$C_{s,i} = \frac{C_{f,i} \cdot a_f \cdot (1 - e^{-\lambda_{E,i} t_d})}{P \cdot \lambda_{E,i}} \quad (\text{equação 6.1})$$

Onde:

$C_{s,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo  $i$  no solo de cultivo ( $\text{Bq kg}^{-1}$  seco)

$C_{f,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo  $i$  no fertilizante e fosfogesso ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )

$a_f$  = taxa de aplicação superficial de fertilizante e fosfogesso ( $\text{kg m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ )

$\lambda_{E,i}$  = constante de remoção efetiva de atividade do radionuclídeo  $i$  na zona radicular do solo ( $\text{a}^{-1}$ ).  $\lambda_{E,i} = \lambda_i + \lambda_s$

$\lambda_i$  = constante de decaimento radioativo do radionuclídeo  $i$  ( $\text{a}^{-1}$ )

$\lambda_s$  = constante de taxa de redução do material depositado no solo, por processos naturais, exclusive o decaimento radioativo ( $a^{-1}$ )

$t_d$  = período durante o qual ocorre a deposição no solo ( $a$ )

$P$  = densidade superficial efetiva do solo ( $kg\ m^{-2}$ )

A taxa de aplicação superficial do fertilizante e do fosfogesso foi determinada pela razão entre a dosagem recomendada e a frequência de aplicação. Para este trabalho foi considerado que o solo recebe apenas uma aplicação anual obedecendo à dosagem segundo o Boletim Técnico 100. A tabela 6.1 mostra os valores recomendados para cada fertilizante estudado, para culturas de grãos e hortaliças. No caso do fosfogesso foi adotada a aplicação de 2 toneladas por hectare, sendo este o valor máximo recomendado por Van Raij (1988).

Tabela 6.1 – Dosagem máxima recomendada de fertilizantes

Fertilizante	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ANDA,1998)	Dosagem máxima recomendada em culturas de grãos ( $kg\ ha^{-1}$ )	Dosagem máxima recomendada em culturas de hortaliças ( $kg\ ha^{-1}$ )
SSP	18	444	3888
TSP	41	195	1707
MAP	48	166	1458
DAP	45	177	1555

A taxa de remoção para cada radionuclídeo presente no solo é obtida pela aplicação de um fator de remoção exponencial à taxa de deposição. Nessa remoção estão envolvidos dois tipos de mecanismos que contribuem para a redução da atividade na zona de raízes: o decaimento radioativo e a infiltração dos radionuclídeos para as camadas mais profundas do solo. Ambos estão implícitos na constante de remoção efetiva de atividade do radionuclídeo  $i$  da zona radicular do solo,  $\lambda_{E,i}$ , que é representada pela soma da constante de decaimento radioativo do radionuclídeo  $\lambda_i$  com sua constante de remoção física  $\lambda_s$ . A constante de remoção física é definida como a redução por processos ambientais naturais, como percolação de água e erosão, neste trabalho foi adotado o valor zero para esta constante. A densidade superficial efetiva para a zona radicular do solo,  $P$ , representa o produto da densidade do solo pela profundidade da zona radicular. A densidade e a profundidade da zona radicular são parâmetros que dependem do tipo de solo, de sua classificação e composição e do tipo de cultura; neste trabalho foram assumidos os valores de  $1,3\ kg\ m^{-3}$  e  $20\ cm$ , respectivamente. Os valores dos parâmetros utilizados para o

cálculo da concentração de atividade dos radionuclídeos no solo foram retirados do Safety Series 19 (IAEA, 2001).

### 6.1.2 - Concentração de atividade em alimentos de origem vegetal

Como os fertilizantes e o fosfogesso são aplicados antes do plantio e são incorporados à camada arável do solo, a absorção foliar torna-se pouco significativa e pode-se considerar que a passagem do radionuclídeo do solo para a planta ocorre através das raízes.

A estimativa da concentração de atividade do radionuclídeo *i* para os produtos de origem vegetal foi calculada segundo a equação:

$$C_{v,i} = C_{s,i} \cdot FT_{v,i} \cdot e^{-\lambda_i \cdot t_h} \quad (\text{equação 6.2})$$

Onde:

$C_{v,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo *i* na parte comestível do vegetal *v* (Bq kg<sup>-1</sup> úmido)

$C_{s,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo *i* no solo de cultivo (Bq kg<sup>-1</sup> seco)

$FT_{v,i}$  = fator de transferência do solo para o vegetal (kg seco kg úmido<sup>-1</sup>)

$\lambda_i$  = constante de decaimento radioativo do radionuclídeo *i* (d<sup>-1</sup>)

$t_h$  = período entre a colheita e o consumo do produto (d)

### 6.1.3 - Concentração de atividade em produtos de origem animal

Para a estimativa da concentração de atividade em produtos de origem animal foi adotada uma abordagem mais conservativa, que considera a transferência dos radionuclídeos do solo para o leite e para a carne, devido ao fato de os bovinos ingerirem involuntariamente a pastagem e o solo em quantidades variáveis (Zack e Mayoh, 1984).

A estimativa da concentração de atividade do radionuclídeo *i* para os produtos de origem animal foi calculada segundo a equação:

$$C_{p,i} = C_{s,i} \cdot FT_{p,i} \cdot e^{-\lambda_i \cdot t_h} \quad (\text{equação 6.3})$$

Onde:

$C_{p,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo  $i$  no produto de origem animal ( $\text{Bq kg}^{-1}$  úmido ou  $\text{Bq L}^{-1}$ )

$C_{s,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo  $i$  no solo de cultivo ( $\text{Bq kg}^{-1}$  seco)

$FT_{p,i}$  = fator de transferência do solo para o produto de origem animal ( $\text{kg seco kg úmido}^{-1}$ )

$\lambda_i$  = constante de decaimento radioativo do radionuclídeo  $i$  ( $\text{d}^{-1}$ )

$t_h$  = período entre o fornecimento do produto pelo animal e seu consumo pelo homem (d)

Os fatores de transferências do solo para os produtos de origem vegetal,  $FT_{v,i}$  e para os produtos de origem animal,  $FT_{p,i}$ , representam a transferência da atividade do solo para os produtos vegetal através da incorporação pela raiz e no caso dos produtos de origem animal adotou-se uma abordagem ainda mais conservativa levando-se em consideração a passagem dos radionuclídeos do solo direto para a carne e o leite. Os valores dos fatores de transferência utilizados foram os recomendados pelo Safety Series 9 (IAEA, 2001). Para o parâmetro  $t_h$ , ou seja, período de tempo entre a colheita e o consumo dos produtos, os valores adotados foram de 14 e 60 dias para vegetais e grãos, e de 4 e 20 dias para o leite e carne respectivamente (IBGE, 2004).

#### **6.1.4 - Cálculo de Dose efetiva comprometida por ingestão de produtos de origem vegetal e animal**

Para a avaliação de dose foram realizados cálculos determinísticos para 10, 50 e 100 anos de prática de adubação com os fertilizantes SSP, TSP, MAP e DAP, e também para o fosfogesso. Os valores de taxa de ingestão foram retirados de dados fornecidos pelo IBGE (2003), e são referentes à alimentação domiciliar per capita anual no período de 2002-2003. Os fatores de conversão de dose por ingestão por radionuclídeo foram retirados do Safety Series 19 (IAEA, 2001).

#### 6.1.4.1 - Dose efetiva comprometida por ingestão de produtos de origem vegetal

A dose efetiva comprometida por ingestão de produtos de origem vegetal foi calculada a partir da expressão:

$$E_v = \sum_i C_{v,i} \cdot U_v \cdot FCD_{mg,i} \quad (\text{equação 6.4})$$

Onde:

$E_v$  = dose efetiva comprometida devido ao consumo do vegetal v ( $\text{Sv ano}^{-1}$ )

$C_{v,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo i na parte comestível do vegetal v ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )

$U_v$  = taxa de ingestão do produto agrícola v ( $\text{kg ano}^{-1}$ )

$FCD_{mg,i}$  = fator de conversão de dose por ingestão do radionuclídeo i ( $\text{Sv Bq}^{-1}$ )

#### 6.1.4.2 - Dose efetiva comprometida por ingestão de produtos de origem animal

A dose efetiva comprometida por ingestão de produtos de origem animal foi calculada a partir da expressão:

$$E_p = \sum_i C_{p,i} \cdot U_p \cdot FCD_{mg,i} \quad (\text{equação 6.5})$$

Onde:

$E_p$  = dose efetiva comprometida devido ao consumo do produto animal p ( $\text{Sv a}^{-1}$ )

$C_{p,i}$  = concentração de atividade do radionuclídeo i no produto de origem animal ( $\text{Bq kg}^{-1}$ )

$U_p$  = taxa de ingestão do produto de origem animal ( $\text{kg ano}^{-1}$ )

$FCD_{mg,i}$  = fator de conversão de dose por ingestão do radionuclídeo i ( $\text{Sv Bq}^{-1}$ )

Os resultados da estimativa da dose efetiva, decorrente da ingestão de produtos de origem vegetal e animal, são apresentados na tabela 6.2, para a aplicação de fertilizantes fosfatados no solo, e na tabela 6.3, são apresentados os resultados referentes à aplicação de fosfogesso no solo.

Tabela 6.2 - Valores da dose efetiva comprometida anual devido à ingestão de alimentos produzidos em solos tratados com fertilizantes fosfatados

Dose efetiva comprometida mSv a <sup>-1</sup>						
	SSP (A)			TSP (A)		
	10 anos	50 anos	100 anos	10 anos	50 anos	100 anos
Grãos	1,7 10 <sup>-2</sup>	6,8 10 <sup>-2</sup>	1,1 10 <sup>-1</sup>	6,3 10 <sup>-3</sup>	2,4 10 <sup>-2</sup>	4,2 10 <sup>-2</sup>
Hortaliças	9,2 10 <sup>-2</sup>	3,5 10 <sup>-1</sup>	6,3 10 <sup>-1</sup>	3,3 10 <sup>-2</sup>	1,2 10 <sup>-1</sup>	2,2 10 <sup>-1</sup>
Carne	7,9 10 <sup>-4</sup>	3,1 10 <sup>-3</sup>	5,5 10 <sup>-3</sup>	2,8 10 <sup>-4</sup>	1,1 10 <sup>-3</sup>	1,9 10 <sup>-3</sup>
Leite	1,5 10 <sup>-3</sup>	6,1 10 <sup>-3</sup>	1,1 10 <sup>-2</sup>	5,5 10 <sup>-4</sup>	2,1 10 <sup>-3</sup>	3,8 10 <sup>-3</sup>
	MAP (B)			TSP (B)		
	10 anos	50 anos	100 anos	10 anos	50 anos	100 anos
Grãos	1,8 10 <sup>-3</sup>	5,8 10 <sup>-3</sup>	1,0 10 <sup>-2</sup>	2,5 10 <sup>-3</sup>	8,2 10 <sup>-3</sup>	1,4 10 <sup>-2</sup>
Hortaliças	9,9 10 <sup>-3</sup>	3,0 10 <sup>-2</sup>	5,3 10 <sup>-2</sup>	1,3 10 <sup>-2</sup>	4,3 10 <sup>-2</sup>	7,4 10 <sup>-2</sup>
Carne	8,0 10 <sup>-5</sup>	1,9 10 <sup>-4</sup>	3,0 10 <sup>-4</sup>	1,0 10 <sup>-4</sup>	3,1 10 <sup>-4</sup>	6,1 10 <sup>-4</sup>
Leite	1,6 10 <sup>-4</sup>	3,8 10 <sup>-4</sup>	5,9 10 <sup>-4</sup>	2,1 10 <sup>-4</sup>	6,1 10 <sup>-4</sup>	1,0 10 <sup>-4</sup>
	MAP (C)			DAP (C)		
	10 anos	50 anos	100 anos	10 anos	50 anos	100 anos
Grãos	1,1 10 <sup>-3</sup>	3,7 10 <sup>-3</sup>	6,6 10 <sup>-3</sup>	1,1 10 <sup>-3</sup>	4,1 10 <sup>-3</sup>	7,7 10 <sup>-3</sup>
Hortaliças	5,8 10 <sup>-3</sup>	1,9 10 <sup>-2</sup>	3,5 10 <sup>-2</sup>	5,8 10 <sup>-3</sup>	2,1 10 <sup>-2</sup>	4,0 10 <sup>-2</sup>
Carne	5,6 10 <sup>-5</sup>	1,8 10 <sup>-4</sup>	3,2 10 <sup>-4</sup>	5,2 10 <sup>-5</sup>	1,8 10 <sup>-4</sup>	3,4 10 <sup>-4</sup>
Leite	1,1 10 <sup>-4</sup>	3,6 10 <sup>-4</sup>	6,4 10 <sup>-4</sup>	1,0 10 <sup>-4</sup>	3,6 10 <sup>-4</sup>	6,7 10 <sup>-4</sup>

Tabela 6.3 - Valores da dose efetiva comprometida anual devido à ingestão de alimentos produzidos em solos tratados com fosfogesso

Dose efetiva comprometida mSv a <sup>-1</sup>			
Fosfogesso indústria A			
	10 anos	50 anos	100 anos
Grãos	7,6 10 <sup>-2</sup>	2,8 10 <sup>-1</sup>	4,9 10 <sup>-1</sup>
Hortaliças	4,6 10 <sup>-2</sup>	1,7 10 <sup>-1</sup>	2,9 10 <sup>-1</sup>
Carne	3,8 10 <sup>-4</sup>	1,4 10 <sup>-3</sup>	2,5 10 <sup>-3</sup>
Leite	1,7 10 <sup>-4</sup>	2,8 10 <sup>-3</sup>	4,9 10 <sup>-3</sup>
Fosfogesso indústria B			
	10 anos	50 anos	100 anos
Grãos	2,2 10 <sup>-2</sup>	7,0 10 <sup>-2</sup>	1,2 10 <sup>-1</sup>
Hortaliças	1,3 10 <sup>-2</sup>	4,2 10 <sup>-2</sup>	7,0 10 <sup>-2</sup>
Carne	1,2 10 <sup>-4</sup>	3,9 10 <sup>-4</sup>	6,6 10 <sup>-4</sup>
Leite	2,5 10 <sup>-4</sup>	7,7 10 <sup>-4</sup>	1,3 10 <sup>-3</sup>
Fosfogesso indústria C			
	10 anos	50 anos	100 anos
Grãos	3,9 10 <sup>-2</sup>	1,3 10 <sup>-1</sup>	2,3 10 <sup>-1</sup>
Hortaliças	2,3 10 <sup>-2</sup>	8,0 10 <sup>-2</sup>	1,4 10 <sup>-1</sup>
Carne	2,1 10 <sup>-4</sup>	6,8 10 <sup>-4</sup>	1,2 10 <sup>-3</sup>
Leite	4,1 10 <sup>-4</sup>	1,3 10 <sup>-3</sup>	2,3 10 <sup>-3</sup>

Nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3 são apresentados os resultados obtidos para a dose efetiva individual decorrente da aplicação de fertilizantes fosfatados procedentes das indústrias A, B, e C, respectivamente. As doses decorrentes da aplicação do fosfogesso são apresentadas na figura 6.4.

O maior valor encontrado para a dose efetiva comprometida decorrente do uso de fertilizante foi para o SSP da indústria A,  $6,3 \cdot 10^{-1}$  mSv em 100 anos de aplicação, para a cultura de hortaliças. Já para o caso do fosfogesso da mesma procedência, o maior valor encontrado foi  $4,9 \cdot 10^{-1}$  mSv em 100 anos de aplicação para a cultura de grãos. Como era de se esperar, os valores de dose aumentam com o aumento do tempo de aplicação, uma vez que os radionuclídeos se acumulam no solo além de possuírem meia-vida longa. Os valores encontrados neste trabalho estão abaixo do valor médio de 2,4 mSv apresentado pelo UNSCEAR (1988), referente à dose a qual a população está submetida, devido à radiação natural.

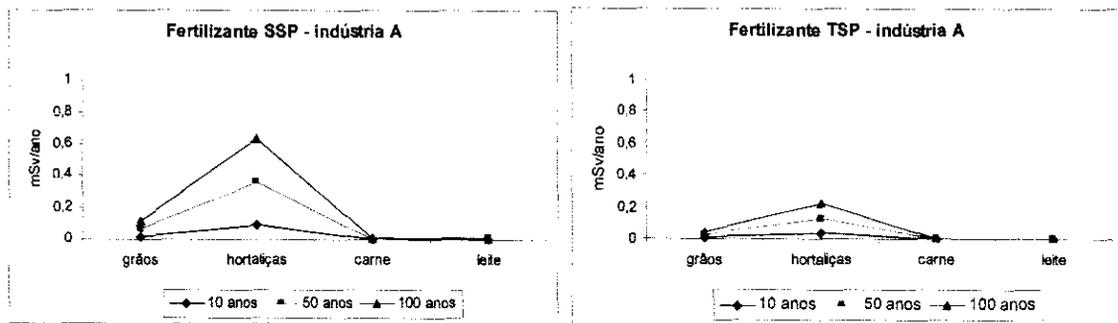


Figura 6.1 – Dose efetiva anual devido à ingestão de alimentos produzidos em solo tratado com os fertilizantes da indústria A ( $\text{mSv a}^{-1}$ )

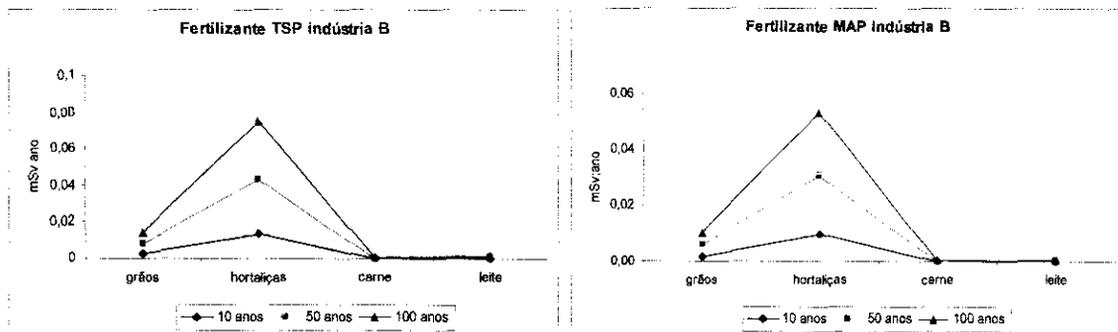


Figura 6.2 – Dose efetiva anual devido à ingestão de alimentos produzidos em solo tratado com fertilizantes da indústria B ( $\text{mSv a}^{-1}$ )

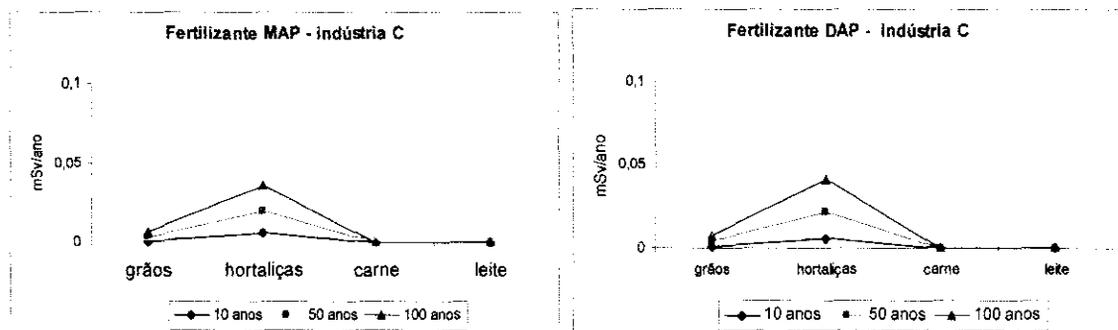


Figura 6.3 – Dose efetiva anual devido à ingestão de alimentos produzidos em solo tratado com fertilizantes da indústria C ( $\text{mSv a}^{-1}$ )

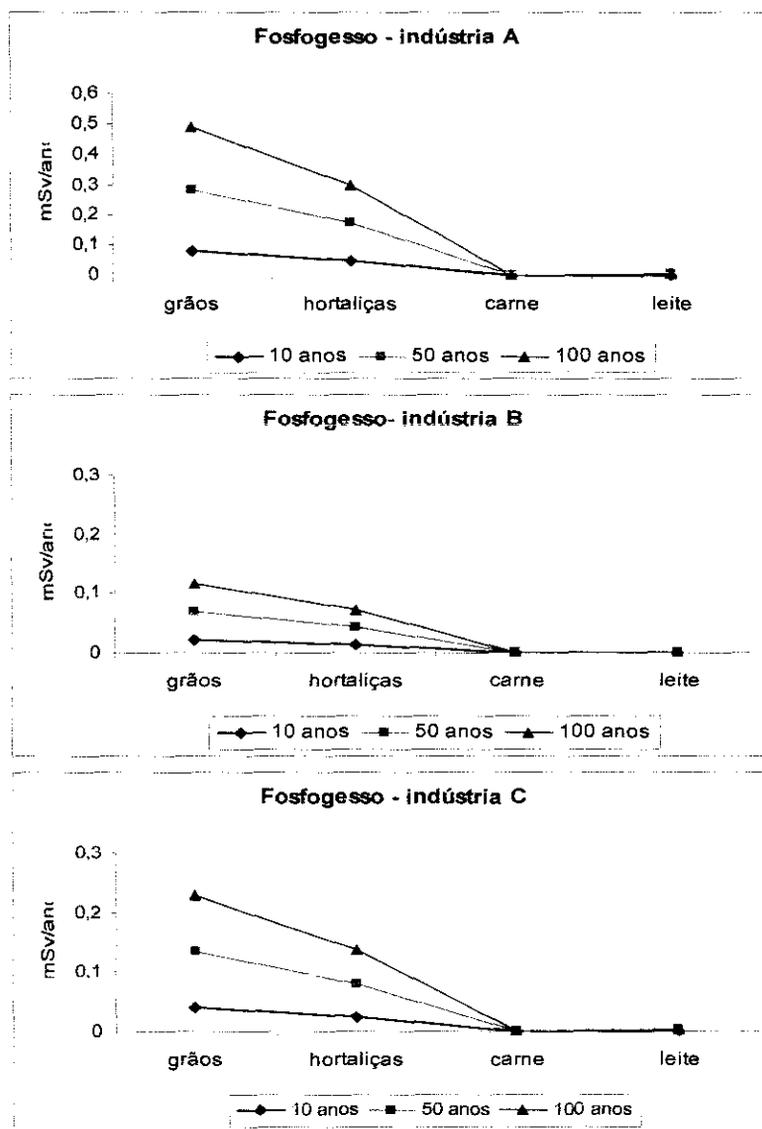


Figura 6.4 – Dose efetiva anual devido à ingestão de alimentos produzidos em solo tratado com o fosfogesso das indústrias A, B e C ( $\text{mSv a}^{-1}$ )

## 6.2 - Aspectos normativos da utilização do fosfogesso

O processo de licenciamento é constituído pelas atividades de avaliação e de fiscalização, abrangendo a avaliação das questões de segurança e radioproteção de instalações nucleares e emissão, alteração ou cancelamento de licenças e autorizações, objetivando a proteção dos trabalhadores, da população e do meio ambiente. A Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN licencia/controla: instalações radiativas (instalações industriais, instalações médicas e instalações de pesquisa) e instalações nucleares (ciclo do combustível nuclear e reatores nucleares de potência e de pesquisa).

As instalações minero-industriais com urânio e ou tório associados, se constituem em instalações nas quais matérias-primas minerais, contendo radionuclídeos das séries naturais do urânio e ou tório são lavradas, beneficiadas e industrializadas, incluindo os depósitos de rejeitos e locais de armazenamento de resíduos. Não é competência da CNEN, autorizar ou licenciar o funcionamento de mineradoras que operam com U e Th associados, salvo se essas mineradoras puderem ser classificadas como instalações nucleares. Por outro lado, a CNEN tem como atribuição fiscalizar o cumprimento de suas normas, inclusive as relacionadas com a radioproteção. Segundo a norma da CNEN “Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Minero-Industriais” – NN - 4.01, as indústrias do complexo de fosfatados podem ser classificadas como Instalação da Categoria III, que são aquelas que apresentam atividade específica das substâncias radioativas sólidas naturais ou concentradas inferior a  $10 \text{ Bq g}^{-1}$ . Entretanto, para atender a esta classificação, as indústrias deveriam, também, demonstrar que a dose a que estão submetidos os seus trabalhadores seja inferior a 1 mSv por ano.

A norma da CNEN “Diretrizes Básicas de Radioproteção” CNEN - NN - 3.01, estabelece um sistema de limitação de dose. A exposição normal dos indivíduos deve ser restringida, de tal modo que nem a dose efetiva nem a dose equivalente nos órgãos ou tecidos de interesse, causadas pela possível combinação de exposições originadas por práticas autorizadas, excedam o limite de dose especificado. O limite de dose para o indivíduo do público é de 1 mSv.

O maior problema potencial do ponto de vista radiológico, da indústria de fosfatados é a geração do resíduo de fosfogesso, que fica estocado em pilhas a céu aberto,

causando impacto no meio ambiente. A questão que se coloca é saber se este material pode ser liberado para uso irrestrito, do ponto de vista radiológico, ou se deve sofrer alguma restrição, tendo em vista a legislação nacional e internacional.

Diante disto, as indústrias de fosfatados vêm buscando aplicações para o fosfogesso, sendo a sua utilização na agricultura uma das possibilidades. Como demonstrado no item 6.1, o uso de fosfogesso na agricultura não se mostrou impróprio, tendo sido obtidas doses de radiação irrelevante, da mesma ordem de grandeza daquelas oriundas da utilização dos fertilizantes fosfatados. Caberia, portanto, classificar este resíduo à luz dos limites de isenção estabelecidos.

O princípio de isenção aplica-se a práticas e fontes associadas a práticas que, em função dos baixos níveis de radiação envolvidos, atendam aos critérios de isenção e/ou níveis de isenção estabelecidos pela CNEN. Convém salientar que a isenção de qualquer fonte ou prática deve ser obrigatoriamente aprovada pela CNEN.

Os critérios de isenção adotados pela CNEN são os seguintes:

- a dose efetiva esperada, a ser recebida por qualquer indivíduo do público devido àquela prática ou fonte, seja inferior ou da ordem de  $10 \mu\text{Sv}$  em qualquer período de um ano;
- a dose efetiva coletiva em qualquer ano de condução da prática não seja superior a  $1 \text{ homem.Sv}$ , a menos que uma avaliação de otimização da proteção radiológica ou da relevância social demonstre que a isenção é a solução ótima para aquela prática.

Dispensa é a retirada do controle regulatório de materiais ou objetos radioativos associados a uma prática autorizada. A dispensa deve levar em conta os critérios de isenção adotados pelo órgão regulador. Os níveis de dispensa não devem ser superiores aos níveis de isenção estabelecidos pelo órgão regulador. Entretanto, os níveis de isenção/dispensa, estabelecidos na Norma CNEN-NN 3.01 e apresentados na Posição Regulatória CNEN 3.01- 001 (tabela 6.4), não se aplica à utilização do fosfogesso, pois foram derivados a partir de cenários que limitavam a quantidade total de material a 1 tonelada.

Tabela 6.4 - Posição Regulatória CNEN 3.01/001

nuclídeo	U-238	Th-230	Ra-226	Pb-210	Th- nat	Ra-228	Th-228
Nível de dispensa (Bq g <sup>-1</sup> )	10	1	10	10	1	10	10

No cenário internacional existem diferentes abordagens para o problema. Como o volume de fosfogesso gerado supera em muito as quantidades previstas pelas normas existentes, este material foi denominado TENORM.

As recomendações da AIEA sobre os critérios de dispensa e isenção, foram publicadas, recentemente, em dois relatórios:

- Safety Standard Series – RS-G- 1.7: “Application of the Concepts of Exclusion, Exemption and Clearance” – 2004
- Safety Report Series 44: “Derivation of Activity Concentration Values for Exclusion, Exemption and Clearance”- 2005.

No Safety Report Series 44, os níveis são derivados para cada radionuclídeo a partir de cenários de exposição previamente estabelecidos. Tais cenários, entretanto, aplicam-se somente à exposição de radionuclídeos artificiais. Para os radionuclídeos naturais, os níveis estabelecidos, de 1 Bq g<sup>-1</sup> para as séries naturais e 10 Bq g<sup>-1</sup> para o <sup>40</sup>K, levaram em consideração a distribuição global das concentrações de radionuclídeos naturais em solos, e as concentrações presentes em minérios, areias monazíticas e resíduos industriais. Os níveis estabelecidos são válidos para as cadeias naturais em equilíbrio secular, ou seja, as séries de decaimento do <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U e <sup>232</sup>Th, sendo o valor aplicável ao pai de cada série. Estes valores também podem ser usados individualmente, para cada produto de decaimento da cadeia, ou para o pai de uma sub-série da cadeia, como por exemplo, a sub-série tendo o <sup>226</sup>Ra como nuclídeo pai.

Para os radionuclídeos das séries ou das sub-séries do U e Th, onde exista equilíbrio, esse valor aplica-se somente ao radionuclídeo inicial da série ou sub-série ou a cada radionuclídeo.

Especificamente no caso do fosfogesso, os valores médios reportados na tabela 6.6, para as indústrias A, B e C, são inferiores a 1 Bq g<sup>-1</sup>, exceção feita ao <sup>210</sup>Pb, indicando que

não existe necessidade de regulamentação sobre o uso do material do ponto de vista radiológico.

Os níveis de isenção e dispensa, estabelecidos pela Comunidade Européia, são baseados no relatório: Radiation Protection 122 (2001): Practical Use of the Concepts of Clearance and Exemption – Part II -“Application of the Concepts of Exemption and Clearance to Natural Radiation Sources”. Este relatório apresenta valores genéricos de níveis de isenção e de dispensa, descreve os cenários considerados e fornece os parâmetros utilizados no cálculo desses níveis. Os valores dos níveis de isenção ou dispensa adotados pela Comunidade Européia é apresentado na tabela 6.5 para os radionuclídeos naturais, quando não há equilíbrio secular das séries naturais. Os cenários considerados sempre envolvem grandes quantidades de material. Os níveis genéricos consideram um incremento de 300  $\mu\text{Sv/ano}$  na dose individual.

Tabela 6.5 – Valores dos níveis de dispensa recomendados pela Comunidade Européia

nuclídeo	U-nat	Th-230	Ra-226	Pb-210	Th-232	Ra-228	Th-228
Nível de dispensa ( $\text{Bq g}^{-1}$ )	5	10	0,5	5	5	1	0,5

Tabela 6.6 – Valores médios dos níveis de radioatividade em amostras de fosfogesso da indústria nacional.

RADIONUCLÍDEOS	Concentração média dos radionuclídeos no fosfogesso ( $\text{Bq g}^{-1}$ )		
	indústria A	indústria B	indústria C
U-238	0,05	0,04	0,05
Th-230	0,78	0,05	0,29
Ra-226	0,74	0,18	0,34
Pb-210	1,6	0,18	0,34
Th-232	0,25	0,09	0,20
Ra-228	0,24	0,15	0,22
Th-228	0,22	0,12	0,19

Observando-se os níveis médios de radioatividade em amostras de fosfogesso da indústria nacional (Tabela 6.6), verifica-se que todos os valores encontrados são inferiores aos níveis de dispensa recomendados pela Comunidade Européia.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÃO

O presente trabalho objetivou caracterizar os insumos, produtos e subprodutos da indústria nacional de fertilizantes fosfatados quanto a sua composição química elementar e radiológica. Foram analisadas amostras de matéria prima (concentrado de rocha), produtos (fertilizantes TSP, SSP, MAP e DAP) e subproduto (fosfogesso) de três procedências brasileiras, denominadas A, B e C.

Do ponto de vista químico foram determinados os elementos Ba, Co, Cr, Fe, Hf, Na, Sc, Ta, Th, U, Zn e Zr, e os elementos terras raras, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu, por meio da análise por ativação com nêutrons. Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- Durante o ataque químico da rocha, os elementos terras raras se distribuem de forma homogênea em todos os fertilizantes e no fosfogesso das indústrias A, B e C, exceto o Lu se encontra empobrecido no fertilizante SSP da indústria A e no fosfogesso das três procedências analisadas.
- Os fertilizantes SSP e TSP da indústria A apresentam concentrações dos elementos analisados da mesma ordem de grandeza da rocha de origem. O mesmo comportamento pode ser observado para os fertilizantes MAP e DAP produzidos pela indústria C. Na indústria B, foi observada uma concentração maior de Co, Cr e Sc no fertilizante MAP e de Co e Sc no fertilizante TSP.
- Os elementos Co, Fe, Sc, Ta, e U não migram para o fosfogesso de todas as procedências e o Zn apenas na procedência B.

Do ponto de vista radiológico foram analisados os elementos pertencentes à série radioativa natural do urânio ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ ), à série radioativa natural do

tório ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Th}$ ) e o  $^{40}\text{K}$ . As técnicas utilizadas foram a espectrometria alfa e gama e a análise por ativação com nêutrons. No caso da espectrometria alfa, foi implementada uma metodologia seqüencial para a determinação simultânea dos radionuclídeos  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  e  $^{226}\text{Ra}$ , a partir de uma mesma amostra. Os dados obtidos para a precisão (7,9%) e exatidão (7,6%) demonstraram que a metodologia proposta é satisfatória para a determinação destes elementos nas matrizes estudadas. Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- A concentração dos radionuclídeos na rocha fosfatada da indústria A variou de 353 a 1868 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do U e de 236 a 594 Bq kg<sup>-1</sup> para a série do Th. Na indústria B, a concentração dos radionuclídeos na rocha fosfatada variou de 139 a 736 Bq kg<sup>-1</sup> e de 279 a 356 Bq kg<sup>-1</sup> para as séries do U e do Th, respectivamente, e na indústria C variou de 209 a 731 Bq kg<sup>-1</sup> e de 246 a 743 Bq kg<sup>-1</sup> para as séries do U e do Th, respectivamente. Estes resultados estão relacionados com a origem da matéria-prima utilizada nas principais indústrias nacionais de fertilizantes fosfatados. A indústria A foi a que apresentou as maiores concentrações, sua rocha provém de Catalão (GO). As indústrias B e C são similares em termos de concentração de atividade, a matéria-prima da indústria B provém de Tapira (MG) e a da indústria C provém de Catalão.
- As maiores concentrações encontradas nos fertilizantes MAP e DAP alcançaram valores de até 850 e 546 Bq kg<sup>-1</sup>, para os isótopos de U e para o  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente.
- Os fertilizantes SSP e TSP apresentaram concentrações mais altas para os radionuclídeos estudados, de até 1158 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{238}\text{U}$ , 1167 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{234}\text{U}$ , 1169 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{230}\text{Th}$ , 1034 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{226}\text{Ra}$ , 1255 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{210}\text{Pb}$ , 521 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{232}\text{Th}$ , 246 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{228}\text{Ra}$  e 302 Bq kg<sup>-1</sup> para  $^{228}\text{Th}$ .
- O fosfogesso da indústria A apresentou concentrações de atividade para os radionuclídeos da série do U, de até 978 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{230}\text{Th}$ , 940 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{226}\text{Ra}$  e 1163 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{210}\text{Pb}$ . Os radionuclídeos da série do Th apresentaram concentrações de até 273 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{232}\text{Th}$ , 273 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{228}\text{Ra}$  e 253 Bq kg<sup>-1</sup> para o  $^{228}\text{Th}$ . O fosfogesso das indústrias B e C apresentaram concentrações de atividade mais baixas, quando comparados com a indústria A.

- Os radionuclídeos das séries do U e Th encontram-se praticamente em equilíbrio na rocha fosfatada. Durante o processamento químico da rocha, ocorre um fracionamento dos radionuclídeos presentes, que se distribuem de acordo com as suas propriedades químicas. Enquanto os isótopos de Ra e o Pb-210 migram preferencialmente para o fosfogesso, o U migra para o ácido fosfórico e para os fertilizantes cuja matéria-prima é basicamente o ácido fosfórico: MAP e DAP. O Th apresenta um comportamento ambíguo, pois é encontrado tanto no fosfogesso quanto nos fertilizantes SSP, TSP, MAP e DAP, que são obtidos pela mistura de ácido fosfórico com a rocha fosfática ou  $\text{NH}_3$  em diversas proporções.

Um segundo objetivo do trabalho foi avaliar o impacto radiológico ambiental potencial da aplicação dos fertilizantes e do fosfogesso na agricultura. Para tanto, foi definido um cenário, que englobou: a aplicação dos fertilizantes e fosfogesso no solo, a transferência dos radionuclídeos do solo para os produtos agricultáveis, e finalmente sua entrada na cadeia alimentar até atingir o homem. Os resultados máximos obtidos para a dose efetiva individual ( $6,3 \cdot 10^{-1}$  mSv para utilização de fertilizante e de  $4,9 \cdot 10^{-1}$  mSv para utilização do fosfogesso), estão abaixo do valor médio de 2,4 mSv, referente à dose média a qual a população está submetida, devido à radiação natural.

Finalmente o último objetivo deste trabalho foi discutir os aspectos normativos da legislação nacional e internacional que se referem à utilização do resíduo de fosfogesso gerado nas indústrias de fertilizantes fosfatados.

Especificamente no caso do fosfogesso, os valores médios dos níveis de radioatividade presentes nas amostras analisadas procedentes da indústria nacional, são inferiores aos recomendados pela AIEA e pela Comunidade Européia, indicando que não existe restrição para o uso do fosfogesso na agricultura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S.F. **Recursos Minerais do Brasil**. Editora Edgard Blücher. São Paulo, v.1, 1973.

ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Os adubos e a eficiência das adubações**. Boletim técnico nº 3 ed., 1998.

ANDA- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Vocação da Terra**, 2001.

AGUADO, J.L.; BOLÍVAR, J.P.; SAN MIGUEL, E.G.; GARCIA-TENÓRIO, R. Operational speciation of  $^{226}\text{Ra}$  and U-isotopes in sediments affected by non-nuclear industry wastes. **Environ. Radiochemical Analysis**. p.391- 400, 2003.

ALAM,M.N.; CHOWDHURY,M.I.; KAMAL,M.; GHOSE, S.; HAMIDA BANU; CHAKRABORTY, D. Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. **Applied Radiation and Isotopes**, v.48, p.1165-1168, 1997.

BAESTLÉ, L.H. Study of the radionuclides contained in wastes produced by the phosphate industry and their impact on the environment. **Commission of the European Communities, EUR. 13262**, 1991.

BARTL P.& ALBUQUERQUE P. **Alternativas para reciclagem industrial do fosfogesso**. In: II Seminário sobre o uso do gesso na agricultura. Uberaba, MG., 1992.

BRAGANÇA, M.J.C.S.; TAUHATA,L.; CLAIN, A.F.; MOREIRA,I. The use of instrumental neutron activation and multivariate stastic analyses in differentiation of Brazilian phosphate ores. **Applied Radiation and Isotopes**, v.61, p.351-355, 2004.

BECKER, P. Phosphate and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the wet process. **Fert. Sci. Technol. Ser**, v.6, p. 752, 1989.

BERISH,C.W. Potencial environmental hazards of phosphogypsum storage in Centrla Florida. **Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum**, v.2, p.1-29, Orlando,FL, 1990.

Boletim Técnico – 100. **Recomendações de Adubação e Calagem para o estado de São Paulo**, FUNDAG, Instituto Agrônômico Campinas, 2 ed., 1996.

BORN, H.; LENHARO, L.R. & KAHN, H. Mineralogical characterization of apatites from Brazilian phosphate deposits with reference to flotation behaviour. **Mineral Resources and the Environment**, v.15, p.117 – 126, 1996.

CAMARGO, I.M.C. **Determinação da concentração de isótopos naturais de urânio e tório em amostras de água**. 1994. Dissertação de mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares, São Paulo.

CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. **Complexos Carbonatíticos do Brasil: Geologia**. São Paulo, CBMM – Departamento de geologia, 1984.

CEKINSKI, E. **Tecnologia de Produção de Fertilizantes**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 1990.

CETEM – Centro de tecnologia mineral. **Críticas ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade**. Arthur Pinto Chaves e Carlos Alberto Ikeda Oba. 2004.

CNEN- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Crterios de exclusão, isenção e dispensa de requisitos de proteção radiológica**. Posição Regulatória NN - 3.01/001, Brasília, 2005.

CNEN. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Minero-Industriais**. Posição Regulatória NN - 4.01/001, Brasília, 2005.

CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. **Environmental Pollution**, v.139, p.232-243, 2006.

CRESPI, V.C.; GENOVA, N.; TOSITTI, L.; TUBERTINI, O.; ODDONE, M.; MELONI, S.; BERZERO, A. Trace element distribution in Antarctic sediments by neutron activation analysis. **J Radioan Chememistry Articles**, v.168, p.107 – 114, 1993.

CUTSHALL, N.; LARSEN, I.L.; OLSEN, C.R. Direct analysis of  $^{210}\text{Pb}$  in sediment samples: absorption corrections. **Nuclear Instruments Methods**, v.206, p.309-312, 1983.

DAMASCENO, E.C.; LIMA, J.R.B. Aproveitamento de resíduos da indústria de mineração: o fosfogesso gerado pela solubilização de concentrados fosfáticos. **Congresso Ítalo Brasileiro di Ingengneria Mineraria**, v.3, p.26-27, Verona, set. 1994.

DENIELSSON, A.; CATO, I.; CARMAN, R & RAHAM, L. Spatial clustering of metals in the sediment of the Skagerrak/Kattegat. **Appl. Geochem.** v.14, p.689-706, 1999.

DNPM - 1976. **Informe Mineral**. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia. Brasília, 1976.

DNPM - 1984- **Informe Mineral**. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia. Brasília, 1984.

DNPM – 2001. **Anuário Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, Brasília, 2001.

EISEMBUD, M. **Environmental radioactivity**. Orlando, Academic Press, 1987.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Potential uses of phosphogypsum and associated risks. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. **PB-92-19054**, 1992.

EUROPEAN COMMUNITIES- Practical use of the concepts of clearance and exemption part II. Application of the concepts of exemption and clearance to natural radiation sources, **Radiation Protection 122**, 2002.

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura. **Fertilizantes e o futuro**. Louise Fresco, Roma, 2003.

FUKUMA, H.T.; FERNANDES, E.A.N.; QUINELATO, A.L. Distribution of natural radionuclides during the processing of phosphate rock from Itataia-Brazil for production of phosphoric acid and uranium concentrate. **Radiochim. Acta**, v.88, p.809-812, 2000.

GREEN N. & DODD, N.J. The uptake of radionuclides from inadvertent consumption of soil by grazing animals. **Sci. Total Environ.** v.69, p. 367-377, 1998.

GUIMOND, R.J. Radium in fertilizers. **In: The environmental behaviour of radium**. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310, v.2.c, p.1-5, Vienna, 1990.

HABASHI, F.I. Uranium in phosphate rock. **State of Montana Bureau of Mines and Geology**. Publication n° 52, Helena, 1970.

HABASHI, F. The recovery of uranium from phosphate rock, progress and problems. **Proceedings of the Second International Congress on Phosphorus Compounds**, p. 629, Boston, 1980.

HOLM, E. Review of alpha-particle spectrometric measurements of actinides. **J. Appl. Radiat. Isot.**, v.35(4), p.285-290, 1984.

HULL,C.D. e BURNETT, W.C. Radiochemistry of Florida phosphogypsum. **J. Environ. Radioactivity**, v. 32(3), p. 213-238, 1996.

IANOMIDES, K.G.; MERTZIMEKIS, T.J.; PAPACHRISTODOULOU, C.A.; TZIALLA, C.E. Measurements of natural radioactivity in phosphate fertilizers. **Sci. Total Environ.** v. 196, p. 63-67, 1997.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Aquisição alimentar domiciliar per capita anual, por grandes regiões, segundo os produtos – período 2002-2003.**

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Anuário estatístico do Brasil. 2004.

IBRAHIM, N. Determination of natural radioactivity in fertilizers by gamma ray spectroscopy. **Radiat. Phys. Chem.** v. 51(4-6), p. 621, 1998.

ICRP. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Principles for limiting exposure of the public to natural sources of radiation. **ICRP Publication 39**, Pergamon Press, Oxford, 1984.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. Measurement of radionuclides in food and the environment. A guidebook. **Technical Reports Series 295, STI/DOC/10/295**, Vienna, 1989.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment. **Safety Report Series 9**, Vienna, 2001.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. Application of the concepts of exclusion, exemption and clearance. **Safety Guide RG-S 1.7**, Vienna, 2004.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. Derivation of the activity concentration values for exclusion, exemption and clearance . **Safety Report Series 44**, Vienna,2005

KEITH, L.H.; CRUMMET,W.; DEEGAR,J.P.; LIBBY,R.A.; TAYLOR,J.K.; WENTER,G. Principles of environmental analysis. **Anal. Chem**, v. 55 p.5510-2218, 1983.

KHAN,K.; KHAN,H.M.; TUFAIL,M.; KHATIBETH,A.J.A.H.; AHMAD,N. Radiometric analysis of Hazara phosphate rock and fertilizers in Pakistan. **J. Environ. Radioactivity**, v. 38(1), p.77-84, 1998.

KHATER,A.E.M.; HIGGY,R.H.; PIMPI,M. Radiological impacts of natural radioactivity in Abu-Trtor phosphate deposits, Egypt. **J. Environ. Radioactivity**, v.55, p.255-267, 2001.

KLUGE,E.;LIESER,K.H. Separation of thorium, protactinium and uranium by ion exchange and extraction. **Radiochimica Acta**, v.27, p.161-171, 1980.

KORKISCK, J. **Handbook of ion exchange resins: their application of inorganic analytical chemistry**. v.1 CRC Press. 1989.

KNOLL, G.F.**Radiation Detection and Measurement**, John Wiley and Sons, New York, 1989.

LARIZZATTI, F.E.; FÁVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P. & PIOVANO E.L. Multielemental determination by instrumental neutron activation analysis and recent sedimentation rates using <sup>210</sup>Pb dating methods at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249(1), p.263 – 268, 2001.

LORIA,L.G.; JIMENEZ,R.; BADILLA, M. Analisis por espectrometria gamma de fertilizantes de uso em Costa Rica. **Agronomia Costarricense**, v.26(1), p.25-32, 2002.

MALAVOLTA, E.; KLIEMANN, H.J. Desordens nutricionais no cerrado. Piracicaba, POTAFOS, p.162, 1985.

MASSART, D.L. & KAUFMAN,L. The interpretation of analytical chemical data by use of cluster analysis. Wiley, New York, 1983.

MAZZILLI, B.; SAUEIA, C.H.R. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. **Ambiente Construído**, v.1(2), p. 17-22, 1997.

MAZZILLI, B.; SAUEIA, C.H.R. Radiological implications of using phosphogypsum as a building material in Brazil. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.86, p.63-67, 1999.

MAZZILLI, B. P. ; PALMIRO, V. ; SAUEIA, C. H. R. ; NISTI, M. B. . Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. **J. Environ. Radioactivity**, England, v. 49(1), p. 113-122, 2000.

MELO, M.V.L.C. **Química dos minerais das rochas do complexo carbonatítico de Catalão II: implicações petrogenéticas**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 1999.

OLIVEIRA,S.M.B.; IMBERNON, R.A.L. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. **J South American Earth Science**. v.11(4), p.379-388, 1998.

OLIVEIRA, S.M.B.; SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T.; SAUEIA, C.H. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. **Applied Geochemistry**, in press, 2006.

OSMOND, J.K.; COWART, J.B.; HUMPHREYS, C.L. & WAGNER, B.E. **Radioelement Migration in Natural and Mined Terrains**. USGS, Publication N° 05-002-027, p.142, 1985.

PAES, V.P.; **Caracterização radioquímica do  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{40}\text{K}$  e dos isótopos de urânio e tório no fosfogesso**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

PAPASTEFANOU, C. Radiological impact from atmospheric releases of  $^{238}\text{U}$  and  $^{226}\text{Ra}$  from phosphate rock processing plants. **J. Environ. Radioactivity**, England, v. 54, p.75-83, 2001.

PAPASTEFANOU, C.; STOULOS, S.; IOANNIDOU, A.; MANOLOPOULOU, M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. **J. Environ. Radioactivity**, England, v. 89, p.188-198, 2006.

PRIMAVESI, O.; PIASENTIM, R.M.; ARMELIN, M.A.J.; PRIMAVESI, A.C.P.A. Caracterização mineral de insumos agrícolas, pelo método da análise por ativação com nêutrons. **Anais II SIGRO**, p.148-153, 2000.

RANDLE, K. & AL-JUNDI, J. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249(2), p.361 – 367, 2001.

ROSA, R. **Exposição potencial à radiação natural no interior de residências, devido ao uso do fosfogesso na indústria da construção civil**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. **Sci. Total Environ.**, v.149, p.1-38, 1994.

SAAD, A.F.; TALAAT, T.M.; ATWA, S.T.; ESPINOSA, G.; FUJI, I. M. Determination of uranium content of Egyptian phosphate ores by passive and active detectors. **Radiation Measurements**. v.36, p.561-565, 2003.

SABIR, A.; LABRAIMI, M.; EL MAGHRAOUI, M.; ABBE, J.C. Neutron activation analysis of Atlantic Moroccan marine sediments, **Applied Radiation and Isotope**. v.46 (6/7), p.623 – 624, 1995.

SAIKI, M. **Determination of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios by alpha spectrometry**. Publicação IPEN 204, 1988.

SANTOS,P.L.; GOUVEA,R.C.; DUTRA,I.R. Human occupational radioactive contamination from the use of phosphate fertilizers. **Sci. Total Environ.** v. 162, p.15-22, 1995.

SANTOS, A.J.G. **Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ .** Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

SANTOS, A.J.G.; SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T.; SILVA, P.S.C. Radiological characterization of disposed phosphogypsum in Brazil: evaluation of the occupational exposure and environmental impact. **Radiat. Prot. Dosim,** p.1-7, 2006a.

SANTOS, A.J.G.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T.; SILVA, P.S.C. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. **J. Environ. Radioactivity,** v.87, p.52-61, 2006b.

SAUEIA, C. H.R. **Caracterização radioquímica do fosfogesso e implicações radiológicas de sua utilização como material de construção.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1998.

SAUEIA, C. H. ; MAZZILLI, B. P. ; FÁVARO, D. I. T. . Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. **J. Radioanal. Nuclear Chemistry,** Hungria, v. 264(2), p. 445-448, 2005.

SAUEIA,C.H; MAZZILLI,B.P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. **J. Environ. Radioactivity,** v.89, p.229-239, 2006.

SILL, C.W. Determination of radium-226 in ores, nuclear wastes and environmental samples by high-resolution alpha spectrometry. **Nuclear and Chemical Waste Management,** Vol 7 (3-4): 239 -256. 1987.

SILVA, L.H.C. **Aspectos Econômico-Ambientais do Uso do Fosfogesso na Agricultura.** Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, 1997.

SILVA, P.S.C. **Caracterização química e radiológica dos sedimentos do Estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos.** Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

SILVA, N.C.; FERNANDES,E.A.N.; CIPRIANI,M.; TADDEI,M.H.T. The natural radioactivity of Brazilian phosphogypsum. **J. Radioanal. Nuclear Chemistry.** v. 249, n. 1, p. 251-155, 2001.

SILVA, N.C. **Radionuclídeos naturais e elementos tóxicos em pilhas de fosfogesso no Brasil: caracterização e lixiviação.** Tese de Doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

SOUBIES, F.; MELFI, A.J.; AUTEFACE, F. Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de tapira (Minas Gerais, Brasil): a importância dos fosfatos. *Revista Brasileira de Geociências*, v.21(1), p.3-16, 1991.

SOUSA, D.M.G.; REIN, T.A.; LOBATO, E.; RITCHEY, K.D. **Sugestões para diagnose e recomendação de gesso em solos de cerrado.** In: II Seminário sobre o uso do gesso na agricultura. Uberaba, MG. 1992.

TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B.; FONTAN, F.; FERRARI, V.C.; PARSEVAL, P. Mineralogia, morfologia e cristalquímica da monazita de Catalão I (GO, Brasil). *Revista Brasileira de Geociências*, v.34(1), p. 135-146, 2004.

TOMAZ, C.M. The production of phosphoric acid and phosphogypsum by brazilian industries. In: International Workshop on Phosphogypsum Use, 2006, Minas Gerais, Brazil. Proceedings from the 3<sup>rd</sup> World Triga Users Conference, August 21-25, 2006.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). **Sources and Effects of Radiation.** United Nations, New York, 1977.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). **Ionizing Radiation: sources and biological effects.** United Nations, New York, 1982.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). **Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation.** Report to the General Assembly, with Annexes. United Nations, New York, 1988.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). **Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation.** Report to the General Assembly, with Annexes. Sales n°E.94.IX.2. United Nations, New York, 1993.

UNITED STATES NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (USNRC). **Radiological effluent and Environmental Monitoring at Uranium Mills.** April, (Regulatory Guide 4.14), 1980.

VAN RAIJI, B. Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular no subsolo. **Associação Nacional para a difusão de adubos e corretivos agrícolas**, p.88, 1988.

VITTI,G.C. Acidez do solo, calagem e gessagem. **In: Curso de atualização em fertilidade do solo.** Ilha Solteira, SP. Fundação Cargill. 1987.

YAMAZAKI, I.M.; GERALDO, L.P. Uranium content in phosphate fertilizers commercially produced in Brazil. **Applied Radiation and Isotope.** v.59, p.133–136, 2003.

ZACK,R. & MAYOH, K.R. Soil ingestion by cattle: a neglected pathway. **Health Physics** v.46, p. 426-431, 1984.



M23384

***Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares***

**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148  
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil  
<http://www.ipen.br>**

**O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.**