



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DO FOSFOGESSO E  
IMPLICAÇÕES RADIOLÓGICAS DE SUA UTILIZAÇÃO COMO  
MATERIAL DE CONSTRUÇÃO**

**CÁTIA HELOISA ROSIGNOLI SAUEIA**

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

**Orientadora:  
Dra. Barbara Paci Mazzilli**

**São Paulo  
1998**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DO FOSFOGESSO E  
IMPLICAÇÕES RADIOLÓGICAS DE SUA UTILIZAÇÃO COMO  
MATERIAL DE CONSTRUÇÃO**

**CÁTIA HELOISA ROSIGNOLI SAUEIA**

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

Orientadora:  
Dra. Barbara Paci Mazzilli

São Paulo  
1998



Aos meus pais, irmã,  
Augusto, Juliana e Amanda.

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, pela orientação, confiança, incentivo e oportunidade de desenvolver este trabalho.

À professora Marlene Soto Mayor Szeles pelo incentivo para ingressar na carreira acadêmica.

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

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de um auxílio à pesquisa, que permitiu a aquisição de materiais e equipamentos utilizados neste trabalho.

À Dra. Linda V.E. Caldas, Diretora de Segurança Nuclear.

À Joselene Oliveira pela amizade e pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Marcelo Bessa Nisti, pelo apoio durante a elaboração deste trabalho, pela manutenção dos equipamentos de contagem e sobretudo pelo companheirismo.

Aos colegas Ana Cláudia, Hélio, Marcelo Maduar, Donilda, Rosane, Sandra Regina, Adir Janete, Marcos, Brigitte e todos da ambiental pelos momentos agradáveis de companhia diária.

A todos que me auxiliaram na realização deste trabalho.

# CARACTERIZAÇÃO RADIOQUÍMICA DO FOSFOGESSO E IMPLICAÇÕES RADIOLÓGICAS DE SUA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO

**Cátia Heloisa Rosignoli Saueia**

## RESUMO

O fosfogesso, sub-produto da indústria de fertilizantes fosfatados, é produzido em grande escala no Brasil. Estima-se que a quantidade estocada no Brasil é de cerca de 69 milhões de toneladas. Embora a composição do fosfogesso seja sulfato de cálcio dihidratado, o material pode conter níveis elevados de impurezas que provêm da rocha fosfatada que é usada como matéria prima na produção de fertilizantes. Entre essas impurezas pode ocorrer um acréscimo de radioatividade natural, devido à presença de produtos de decaimento do urânio e tório, particularmente  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{232}\text{Th}$ , que inviabilize seu uso como material de construção ou para outros propósitos. O fosfogesso pode ser usado como substituto de componentes naturais em materiais de construção. Entretanto, os níveis de radioatividade presentes no fosfogesso costumam ser mais elevados do que os encontrados normalmente nos materiais de construção, de modo que seu uso na construção pode, eventualmente, aumentar os níveis de exposição nas moradias. O objetivo deste trabalho é apresentar resultados dos níveis de radioatividade, referentes aos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{210}\text{Po}$ , presentes no fosfogesso e na matéria prima, rocha fosfatada, de origem nacional, e verificar a possibilidade de utilização do fosfogesso como material de construção. As concentrações encontradas no fosfogesso de procedência nacional apresentaram valores

variando de 22 a 699 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>226</sup>Ra, de 8 a 185 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>232</sup>Th, de <4,2 a 25 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>40</sup>K e de 53 a 704 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>210</sup>Po. Na matéria prima, rocha fosfatada, os valores encontrados variaram de 138 a 1115 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>226</sup>Ra, de 251 a 260 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>232</sup>Th, de 23 a 29 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>40</sup>K e de 220 a 1433 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>210</sup>Po.

**RADIOCHEMISTRY OF PHOSPHOGYPSUM.  
RADIOLOGICAL IMPLICATIONS OF USING PHOSPHOGYPSUM  
AS BUILDING MATERIAL**

**Cátia Heloisa Rosignoli Saueia**

**ABSTRACT**

Large quantities of phosphogypsum are produced as a by-product of the fertilizer industry in Brazil. The total amount of phosphogypsum stocked all over the country is 69 millions ton. Although phosphogypsum is mainly calcium sulfate dihydrate, it contains high level of impurities, which originate primarily from the source phosphate rock used in fertilizer production. Among these impurities, relatively high concentrations of some uranium and thorium decay products, particularly  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{232}\text{Th}$ , prevent its use as a construction material or for other purposes. Phosphogypsum can replace some of the natural components of building materials. However, it contains a higher radioactivity concentration than the natural products and its use may lead to increase radiation exposure in dwellings. The main purpose of this study is to determine the activity concentration of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{210}\text{Po}$  in phosphogypsum and raw material, phosphate rock, and to evaluate the radiological implications of using phosphogypsum as building material. The activity concentration observed in phosphogypsum ranged from 22 to 699  $\text{Bq.kg}^{-1}$  for  $^{226}\text{Ra}$ , from 8 to 185  $\text{Bq.kg}^{-1}$  for  $^{232}\text{Th}$ , from <4.2 to 25  $\text{Bq.kg}^{-1}$  for  $^{40}\text{K}$  and from 53 to 704  $\text{Bq.kg}^{-1}$  for  $^{210}\text{Po}$ . The activity concentration measured in the raw material, phosphate rock, ranged from 138 to 1,115  $\text{Bq.kg}^{-1}$  for

$^{226}\text{Ra}$ , from 251 to 260  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  for  $^{232}\text{Th}$ , from 23 to 29  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  for  $^{40}\text{K}$  and 220 to 1,433  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  for  $^{210}\text{Po}$ .

# ÍNDICE

página

## CAPÍTULO 1:

<b>Introdução</b> .....	1
1.1 – Radioatividade ambiental.....	1
1.2 – A indústria de fertilizantes fosfatados.....	6
1.3 – Matéria prima da indústria de fosfatados.....	7
1.4 – Produção de ácido fosfórico.....	9
1.5 – O fosfogesso e a radioatividade.....	9
1.6 – Possíveis aplicações do fosfogesso e critérios de isenção adotados.....	12
1.7 – Objetivos do trabalho.....	16

## CAPÍTULO 2:

<b>Avaliação do impacto radiológico da utilização de fosfogesso como material de construção</b> .....	17
2.1 – Radioatividade presente em materiais de construção.....	17
2.2 – Avaliação do impacto radiológico da utilização de fosfogesso como material de construção.....	23
2.3 – Determinação do índice rádio equivalente.....	26
2.4 – Determinação da taxa de dose equivalente efetiva devido à irradiação externa e interna dentro de moradias.....	26
2.4.1 – Cálculo da dose equivalente efetiva externa.....	26
2.4.2 – Cálculo da dose equivalente efetiva interna.....	29

## CAPÍTULO 3:

<b>Parte experimental</b> .....	31
3.1 – Considerações gerais sobre o método analítico proposto.....	31
3.2 – Materiais, equipamentos e reagentes.....	32
3.2.1 – Materiais e equipamentos.....	32
3.2.2 – Reagentes.....	33
3.3 – Pré-tratamento das amostras.....	34
3.4 – Espectrometria gama para a determinação de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$ .....	35
3.5 – Espectrometria alfa para a determinação de $^{210}\text{Po}$ .....	36
3.6 – Fluxograma do processo.....	41
3.7 – Determinação das atividades de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$ .....	42
3.7.1 – Cálculo da concentração de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$ .....	42
3.7.2 – Cálculo do limite inferior de detecção gama.....	42

3.8 – Determinação da atividade de $^{210}\text{Po}$ .....	43
3.8.1 – Cálculo da concentração de $^{210}\text{Po}$ .....	43
3.8.2 – Determinação da eficiência de contagem alfa.....	44
3.8.3 – Determinação da curva de calibração energia x canal.....	45
3.8.4 – Determinação da radiação de fundo do detector alfa.....	46
3.8.5 – Determinação do rendimento químico do processo.....	46
3.8.6 – Cálculo do limite inferior de detecção alfa.....	47
3.8.7 – Estudo da reprodutibilidade e exatidão do método.....	47

## **CAPÍTULO 4:**

<b>Análise e discussão dos resultados</b> .....	51
4.1 – Resultados da concentração de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$ .....	51
4.2 - Resultados da concentração de $^{210}\text{Po}$ .....	54
4.3 – Avaliação do impacto radiológico causado pelo uso de fosfogesso como material de construção.....	61
4.4 – Resultado do índice de rádio equivalente.....	62
4.5 – Resultados da taxa de dose equivalente efetiva externa e interna.....	63

## **CAPÍTULO 5:**

<b>Conclusões</b> .....	65
-------------------------	----

<b>Referências Bibliográficas</b> .....	68
---	----

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 – Radioatividade Ambiental

A radiação natural é responsável pela maior parte da exposição à radiação a que está sujeita a população em geral. Esta inclui fontes externas, tais como radiação cósmica e substâncias radioativas existentes na crosta terrestre e materiais de construção, e fontes internas, resultantes da inalação e ingestão de substâncias radioativas naturalmente existentes no ar e na dieta alimentar. A população mundial como um todo vem sendo submetida à radiação natural, numa razão relativamente constante e por um período de tempo bastante longo.

A radioatividade natural é constituída pela radiação cósmica, que é composta por radiações de alta energia que interagem com a atmosfera terrestre, e por radionuclídeos naturalmente presentes na crosta terrestre. A radiação cósmica é proveniente do espaço e das atividades solares, ela atinge os átomos presentes na atmosfera produzindo radionuclídeos denominados cosmogênicos. São eles o  $^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$  e  $^{38}\text{S}$  (UNSCEAR, 1988).

Os radionuclídeos de ocorrência natural são denominados primordiais e foram originados durante o processo de formação da Terra. Eles podem ser divididos em dois grupos: aqueles que ocorrem sozinhos na natureza, como o  $^{40}\text{K}$ , que decai diretamente para um nuclídeo estável, e aqueles que compõem

as séries de decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$  (figura 1.1) e do  $^{232}\text{Th}$  (figura 1.2), que decaem para isótopos estáveis do chumbo (Eisenbud, 1987).

Na série natural do  $^{238}\text{U}$  ocorrem sucessivos decaimentos radioativos com emissão de partículas alfa e beta e de raios gama. Dentre os produtos de decaimento que se encontram na série do  $^{238}\text{U}$ , pode-se destacar o  $^{226}\text{Ra}$  que está frequentemente separado de seu precursor, e o  $^{222}\text{Rn}$  e seus produtos de decaimento de meias-vidas curtas  $^{208}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{214}\text{Po}$  e de meias-vidas longas  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  e  $^{210}\text{Po}$ .

O  $^{232}\text{Th}$  também decai por emissão de partículas alfa, beta e de radiação gama, originando seus produtos de decaimento  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  e seus filhos  $^{212}\text{Pb}$  e  $^{212}\text{Bi}$ .

O  $^{40}\text{K}$  decai para o isótopo estável  $^{40}\text{Ar}$  por emissão de raios gama de 1460 keV. As séries naturais e o  $^{40}\text{K}$  contribuem com grande parte da radioatividade presente nas rochas.

O  $^{226}\text{Ra}$  possui alta radiotoxicidade e tempo de meia-vida longo (1622 anos). Um dos problemas associados a este radionuclídeo está no fato de ele possuir características químicas similares ao cálcio, podendo ser assimilado pelos ossos. De acordo com o UNSCEAR (1977), 70% a 90% do rádio que é assimilado pelo organismo se concentra nos ossos. O  $^{222}\text{Rn}$  é originado pelo decaimento alfa do  $^{226}\text{Ra}$ . Apesar de possuir tempo de meia vida relativamente curto (3,8 dias), o  $^{222}\text{Rn}$  é um radioelemento muito importante, pois se trata de um gás inerte que pode ser inalado e metabolizado diretamente dentro dos pulmões, e eventualmente decai formando dois produtos de decaimento com meias-vidas mais longas, o  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{210}\text{Po}$ . O  $^{210}\text{Po}$  tem meia vida de 138,38 dias decaindo por emissão de partículas alfa

com energia de 5,31 MeV para o  $^{206}\text{Pb}$  estável. O seu precursor é o  $^{210}\text{Pb}$  com meia vida de 22,3 anos que decai por emissão de partículas beta e raios gama de baixa energia. Ambos são considerados importantes do ponto de vista radiológico devido a sua alta toxicidade (Eisenbud, 1987).

Determinadas práticas ou atividades humanas tem de alguma forma concentrado os radionuclídeos naturais a níveis significativos sob o ponto de vista radiossanitário, ocasionando um incremento de dose em certos grupos populacionais. Tais situações tem recentemente merecido, por parte da comunidade científica internacional, estudos detalhados até então dirigidos aos radionuclídeos artificiais produzidos pela indústria nuclear, e aos radionuclídeos naturais que podem ter seu equilíbrio quebrado devido à interferência humana em prol da evolução de tecnologias que favoreçam o bem estar da humanidade.

Dentre os produtos originados de matérias primas naturais, sobre os quais houve intervenção humana, temos o fosfogesso, o qual se origina como sub-produto do processo de fabricação de fertilizantes fosfatados por via úmida (USEPA, 1992).

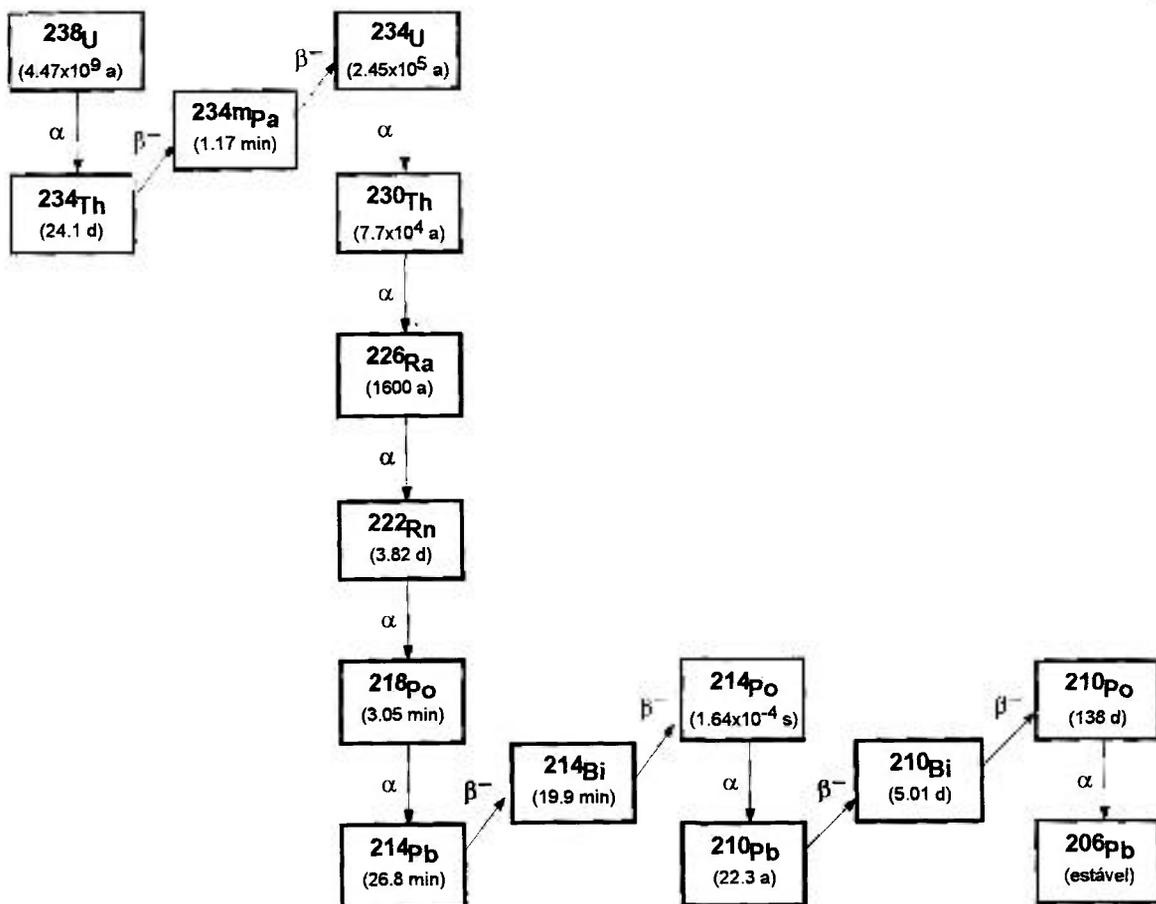


Figura 1.1 - série de decaimento do  $^{238}\text{U}$

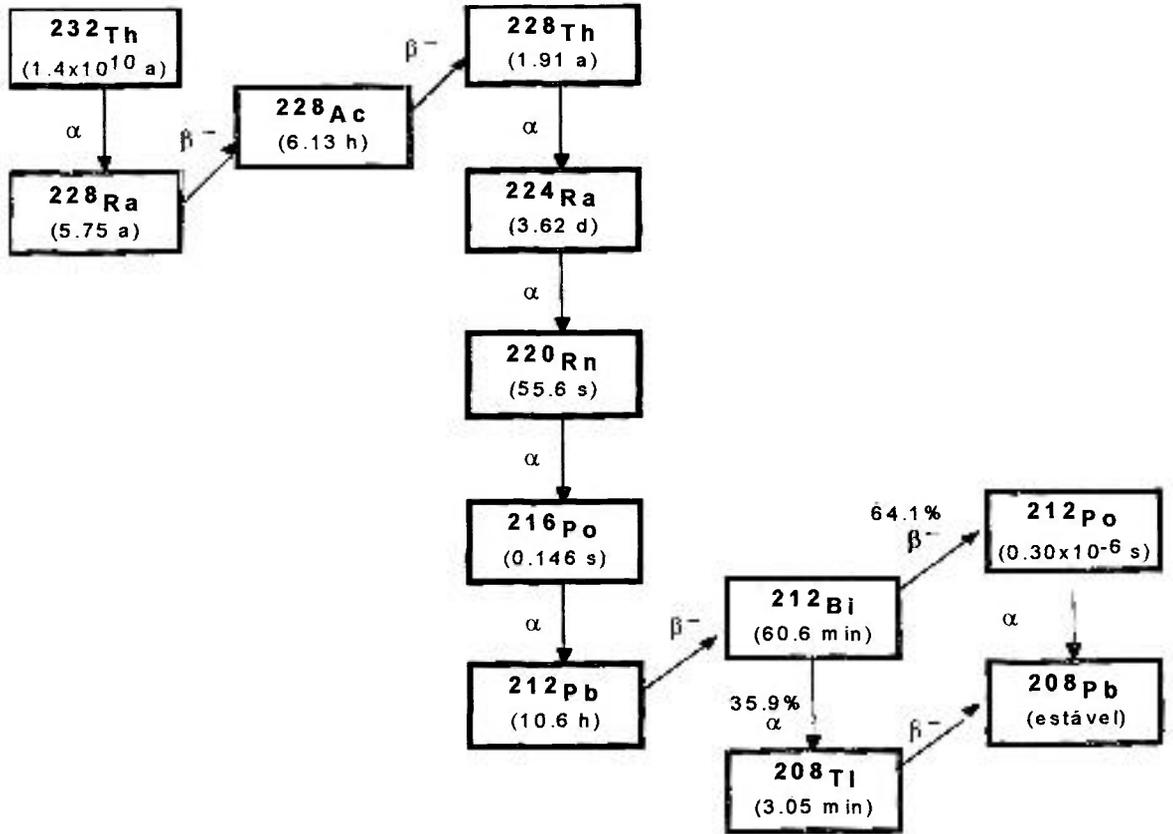


Figura 1.2 - série de decaimento do  $^{232}\text{Th}$

## 1.2 - A Indústria de Fertilizantes Fosfatados

Os fertilizantes têm se tornado um componente essencial para a comunidade agrícola mundial. Eles são produzidos e usados para aumentar e repor os nutrientes naturais do solo que são perdidos pelo desgaste e erosão.

O crescimento da população e conseqüente aumento na demanda mundial de alimentos, nas últimas décadas, também tem contribuído para o aprimoramento dos recursos disponíveis na agricultura, aumentando o uso de fertilizantes.

Os fertilizantes comercializados são compostos basicamente de nitrogênio, potássio e fósforo. Os produtos obtidos pela indústria de fertilizantes são o superfosfato normal, superfosfato triplo (SPT), o monoamônio fosfato (MAP), o diamônio fosfato (DAP) e o ácido fosfórico. Destes materiais básicos, centenas de diferentes fórmulas são obtidas para suprir as deficiências e as necessidades de diferentes tipos de solos e sementes (Guimond, 1990).

Porém, a fabricação bem como uso de fertilizantes em quantidades elevadas podem redistribuir alguns elementos que em quantidades acima dos níveis normais no meio ambiente são considerados poluentes.

A matéria prima básica utilizada nas indústrias de fertilizantes para a produção de ácido fosfórico e de produtos fosfatados são os minérios apatíticos, provenientes de rochas fosfatadas com alto teor de  $P_2O_5$ , sendo este o componente responsável pela associação existente entre os fertilizantes e as séries naturais dos radioelementos urânio e tório, pois segundo McKelvey e Carswell (1955), os radionuclídeos contidos nos depósitos de fosfatos

aumentam com o aumento de  $P_2O_5$ . Habashi (1970) sugere que a radioatividade associada a rocha fosfatada de origem marinha é formada pela adsorção e co-precipitação do urânio com o cálcio.

### 1.3 – Matéria Prima da Indústria de Fosfatados

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). Eles podem ser de origem metamórfica, ígnea ou sedimentar. Os fosfatos sedimentares, também conhecidos como fosforitas, representam aproximadamente 85% das rochas fosfatadas conhecidas (Habashi, 1980). Estes minérios estão sujeitos a uma grande variação na sua composição e a diferenças na qualidade. Dois terços da rocha fosfatada comercializada mundialmente vem dos Estados Unidos, Marrocos e União Soviética. O restante vem de outros 25 países do mundo, totalizando 135.000 toneladas em 1983 (Guimond, 1990). A apatita é o principal mineral na maioria dos depósitos de fosfato (Lehr e McCellan, 1972).

Os principais componentes da rocha fosfatada são (Becker, 1989):

CaO ( 29 - 54% )	$P_2O_5$ ( 24 - 40% )
SiO <sub>2</sub> ( 0,1 - 14% )	F ( 1 - 4,1% )
CO <sub>2</sub> ( 0,2 - 7 % )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 0,1 - 2,6% )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 0,2 - 1,8% )	Na <sub>2</sub> O ( 0,2 - 1,5% )
MgO ( 0,0 - 2,2% )	

A rocha fosfatada pode ser utilizada como:

- Matéria prima para a produção de ácido fosfórico;
- Ingrediente de fertilizantes;
- Ingrediente para suplemento de ração animal;
- Matéria prima para a produção de fósforo elementar e outros produtos de fosfatos em fábricas químicas.

Os minérios de fosfato possuem alta radioatividade natural originada pelas séries de decaimento do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , que varia de acordo com o tipo de rocha. Os fosfatos sedimentares possuem altas concentrações de urânio e baixas concentrações de tório, mas os fosfatos de origem ígnea contem baixas concentrações de urânio e altas concentrações de tório e terras raras (Habashi, 1980).

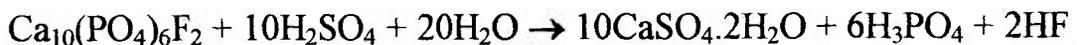
A radioatividade dos minérios de fosfato foi observado provavelmente pela primeira vez pelo físico britânico R. Strutt em 1908, quando notou que os minérios de fosfatos eram muitas vezes mais radioativos que outras rochas encontradas na crosta terrestre (Menzel, 1968).

O tipo de minério determina a natureza do fertilizante e do “fosfogesso” gerado. Como o urânio e sua série de decaimento estão associados a este minério, a extração e o processamento da rocha fosfatada, bem como o uso de seus produtos e sub-produtos, podem ser uma fonte de radionuclídeos no meio ambiente. Por esta razão, no fim da década de 70 e início da década de 80, o impacto radiológico da produção de fertilizantes fosfatados foi objetivo de muitos estudos (Guimond, 1990).

## 1.4 – Produção de Ácido Fosfórico

O ácido fosfórico, que é usado na produção de fertilizantes fosfatados, pode ser obtido por dois processos: o processo de forno elétrico, que utiliza energia elétrica para produzir fósforo elementar em uma primeira etapa; ou o processo úmido, que é utilizado em 90% da produção do ácido fosfórico (Becker, 1989).

No processo denominado via úmida para a fabricação de ácido fosfórico, a rocha é atacada com ácido sulfúrico e água, produzindo ácido fosfórico, fluoreto de hidrogênio e fosfogesso. Em seguida é feita uma filtração onde o ácido fosfórico produzido é separado do sub-produto insolúvel, fosfogesso, também conhecido como gesso industrial:



O fosfogesso é bombeado então para um terreno de armazenagem onde a água ácida é deixada escorrer para um tanque para ser reciclada no processo e o gesso drenado é acumulado em pilhas. O ácido fluorídrico reage com as impurezas de silicato da rocha fosfatada não dissolvido produzindo  $\text{SiF}_4$  que hidrolisa formando ácido fluorsilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Aproximadamente, para cada duas toneladas de ácido fosfórico produzido obtém-se como rejeito 5 toneladas de fosfogesso.

## 1.5 - O Fosfogesso e a Radioatividade

O fosfogesso geralmente apresenta em sua composição concentrações baixas de fósforo e fluoretos, elementos traços e alguns radionuclídeos das

séries naturais que podem estar impactando negativamente o meio ambiente. A produção mundial de fosfogesso foi de 120-150 milhões de toneladas em 1980 (Carmichael, 1988). A quantidade de fosfogesso estocada no Brasil é de cerca de 69 milhões de toneladas.

O fosfogesso tem propriedades físicas e químicas similares à gipsita. O teor de água livre pode variar muito dependendo do tempo gasto na drenagem da água que fluiu pela pilha e das condições meteorológicas locais. O teor de água livre do fosfogesso pode ser determinado pela secagem a 60 °C por 5 horas. Para que não ocorra perda de parte da água de hidratação a secagem não deve ser feita a uma temperatura acima de 60 °C. Se a secagem fosse feita em uma temperatura mais baixa, a análise consumiria muito tempo (Averitt e Gliksman, 1990).

Segundo Becker (1989), os fatores que controlam o formato e o tamanho dos cristais do fosfogesso formado são:

- o tipo de rocha fosfática;
- o tamanho das partículas da rocha fosfática;
- teor de sólidos na lama de fosfogesso;
- excesso de ácido sulfúrico nesta lama;
- impurezas na rocha fosfática;
- temperatura;
- as condições em que a reação ocorre.

As características químicas e mineralógicas do fosfogesso dependem da natureza do minério, do tipo de processo por via úmida utilizado, da eficiência da planta de operação, da idade da pilha estocada e das contaminações introduzidas no fosfogesso durante seu processo de produção (Arman e Seals, 1990). Aproximadamente 90% da composição do fosfogesso é de sulfato de

cálcio (Berish, 1990). O fosfogesso é ácido devido ao ácido fosfórico residual, ácido sulfúrico e fluorídrico contidos nos poros.

Embora os sólidos de fosfogesso sejam formados principalmente de gesso, muitas impurezas estão presentes. Estas podem ser: quartzo, fluoretos, fosfatos, material orgânico, urânio, tório e materiais de Al e Fe (Rutherford e colaboradores, 1994).

Nas rochas fosfatadas, os vários membros das séries naturais do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  encontram-se em equilíbrio radioativo. Após a digestão da rocha, em plantas que utilizam o processo por via úmida, o equilíbrio é quebrado, havendo uma redistribuição dos radionuclídeos. O urânio, tório e o chumbo são primeiramente redistribuídos no ácido fosfórico, enquanto que o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{210}\text{Po}$  migram para o fosfogesso (Rutherford e colaboradores, 1994).

A maior parte do fosfogesso produzido é armazenado em pilhas ao ar livre. 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 traços e radionuclídeos;
- a emissão de radônio;
- a inalação de poeira radioativa;
- e a exposição direta à radiação gama.

Outros problemas do armazenamento incluem o escoamento na superfície, erosão e instabilidade das pilhas. 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 (UNSCEAR, 1993).

A pesquisa visando o desenvolvimento de possíveis usos do fosfogesso torna-se extremamente importante do ponto de vista econômico e social, pois é um produto abundante no Brasil, de baixo custo e a sua utilização evitaria a deterioração ambiental de grandes áreas onde este produto é armazenado, sem levar em conta que se estaria preservando as reservas naturais de gesso.

### **1.6 - Possíveis Aplicações do Fosfogesso e Critérios de Isenção Adotados**

O fosfogesso vem sendo utilizado em muitos países como um substituto do gesso natural na produção de cimento, como fonte de cálcio e enxofre na agricultura, como condicionador de solos que contém níveis elevados de sódio, na construção de estradas e como material na construção civil, em razão de seu baixo custo e alta produção (UNSCEAR, 1993).

Naturalmente, o uso deste material pode constituir uma fonte adicional de exposição à radiação para membros do público e trabalhadores, podendo alcançar valores considerados inaceitáveis. Por outro lado, devem ser levados em conta também os benefícios sociais e econômicos advindos desta prática, que implica na redução dos custos totais e na reciclagem de um resíduo industrial responsável pelo aumento da deterioração do meio ambiente.

O gesso natural vem sendo usado como material de construção civil há milênios e recentemente tem se intensificado o interesse em substituir este material pelo fosfogesso obtido na produção do ácido fosfórico. A utilização

do fosfogesso como material de acabamento ou de revestimento interno na construção de casas populares em larga escala poderia baratear sensivelmente o seu custo, beneficiando grande parte da população mais pobre que vive, atualmente no Brasil, em condições sub-humanas.

Burnett e colaboradores (1996), sugerem um método para a conversão do fosfogesso em sulfato de amônio e carbonato de cálcio, denominado processo “Merseberg”. Neste processo, é feita a reação do fosfogesso com carbonato de amônio, gerando o sulfato de amônio e carbonato de cálcio. Os radionuclídeos associados ao fosfogesso não são transferidos para o sulfato de amônio, mas são encontrados no carbonato de cálcio que pode ser reutilizado na produção de carbonato de amônio utilizado no processo “Merseberg”, tornando-se um produto reciclável, ou ainda para neutralizar a água ácida que se produz na indústria de fosfato. O produto da reação sulfato de amônio, teria sua utilização liberada na agricultura como excelente fonte de enxofre e nitrogênio. Porém, existe um problema associado a este processo de ordem econômica, o preço do enxofre no mercado é baixo e o custo de obtenção através do processo “Merseberg” geraria uma fonte de enxofre de preço mais elevado que o encontrado no mercado, desestimulando o processo.

No Brasil, as aplicações do fosfogesso incluem o seu uso como corretivo de solos, aditivo ao clínquer na produção de cimento Portland e a preparação de cargas minerais (Damasceno e Lima, 1994). O uso do fosfogesso como corretivo de solo em substituição ao pó calcáreo só é viável nas zonas agrícolas próximas aos pólos de produção de fertilizantes fosfatados. No Brasil, esses pólos estão localizados em Rio Grande, extremo sul do Estado do Rio Grande do Sul, em Cubatão e em Cajati, no Estado de São Paulo, e em Uberaba, Estado de Minas Gerais. A aplicação do fosfogesso como aditivo ao clínquer na produção de cimento Portland, em substituição à

gipsita natural, se constitui em outra alternativa interessante. Nesse caso, o sulfato de cálcio atua como agente controlador do tempo de pega do cimento, sendo adicionado em teor de até 5%, segundo a especificação brasileira. Embora viável, o uso do fosfogesso depende, novamente, da localização das indústrias de fertilizantes e das cimenteiras, sem contar que esse consumo constitui apenas 10% do total do fosfogesso produzido no Brasil. Outra alternativa para o aumento do uso do fosfogesso situa-se no segmento das cargas minerais funcionais, particularmente para a indústria de papel, em substituição ao caulim para carga e à celulose. Entretanto, esse uso também implica no aproveitamento de somente 10% do total disponível no mercado.

Portanto, verifica-se que o mercado criado com o desenvolvimento dessas tecnologias ainda é muito pequeno em relação à quantidade de fosfogesso produzida, tornando premente a investigação de novas tecnologias.

De acordo com o Safety Series número 115 ("International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources"), qualquer prática pode ser isenta das especificações das normas, incluindo notificação, registro ou licenciamento, desde que os valores de radioatividade estejam abaixo dos limites de isenção especificados. Para o  $^{226}\text{Ra}$  esse valor limite é de 10 Bq/g.

Nos Estados Unidos, a "U.S. Environmental Protection Agency" (USEPA, 1992) estabeleceu como valor limitante de radioatividade do fosfogesso 370 Bq/kg de  $^{226}\text{Ra}$ , podendo ser usado abaixo deste valor para fins de agricultura. A USEPA, 1992 regulamentou a distribuição e o destino do fosfogesso em decorrência principalmente do seu conteúdo de  $^{226}\text{Ra}$ , que decai produzindo um gás radioativo, o  $^{222}\text{Rn}$ . Tais considerações são

importantes, pois o gesso é usado nos Estados Unidos principalmente na construção de painéis divisórios ou forros de casas.

No Brasil não existe ainda uma regulamentação relativa às atividades humanas envolvendo fontes naturais de radiação, que contemple a fiscalização de instalações que manuseiam urânio e tório associados ao subproduto ou resíduo industrial. A norma experimental da Comissão Nacional de Energia Nuclear, “Licenciamento de instalações radiativas”, CNEN-NE-6.02 de Outubro de 1989, estabelece que estão isentas do processo de licenciamento as instalações que envolvam, em qualquer instante substâncias radioativas de atividade específica inferior a 100 Bq/g. Outra norma da CNEN, “Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas”(CNEN-NE-6.05 1985), publicada no D.O.U. em 17 de Dezembro de 1985, estabelece que rejeitos sólidos podem ser eliminados no sistema de coleta de lixo urbano desde que sua atividade específica não exceda  $7,5 \times 10^4$  Bq/kg.

Como não existe uma regulamentação nacional relativa ao manuseio e utilização do fosfogesso como material de construção civil, substituindo o gesso natural, é necessário que se faça um estudo detalhado referente à limitação de dose estabelecida para materiais de construção, utilizando para isto modelos matemáticos disponíveis na literatura. Esses modelos avaliam o incremento de exposição à radiação dos indivíduos do público, decorrente do uso de materiais de construção contendo níveis de radioatividade acima dos valores considerados normais.

## 1.7 – Objetivos do Trabalho

Este trabalho faz parte de uma pesquisa mais ampla, em andamento no Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN, que visa caracterizar, do ponto de vista radioquímico, as amostras de rocha fosfatada e de fosfogesso de origem brasileira. Os radionuclídeos de interesse são aqueles que pelas suas características físicas e químicas podem causar algum dano radiológico ao homem, isto é, os isótopos de urânio e tório,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$ .

Portanto, neste trabalho pretende-se fazer um levantamento dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  presentes na matéria prima rocha fosfatada e no sub-produto fosfogesso, da indústria nacional de fertilizantes fosfatados, e avaliar as implicações radiológicas de se utilizar o fosfogesso como material de construção.

Pretende-se também analisar o radionuclídeo  $^{210}\text{Po}$  da série natural do  $^{238}\text{U}$ , pois, embora se trate de um emissor alfa de importância radiológica, existem poucos dados referentes à quantificação deste radioelemento presente no fosfogesso.

## CAPÍTULO 2

### **Avaliação do Impacto Radiológico da Utilização de Fosfogesso Como Material de Construção**

#### **2.1 – Radioatividade Presente em Materiais de Construção**

Os radionuclídeos naturais das séries do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  e o  $^{40}\text{K}$  estão presentes nos materiais de construção como fonte de exposição interna e externa em moradias no mundo todo.

A exposição à radiação dos membros do público podem estar aumentando devido ao uso de materiais de construção que contem níveis de radioatividade acima do normal (OECD, 1979). Este fenômeno tem atraído o interesse da comunidade científica que estuda a radioatividade, seus efeitos e suas consequências.

Os materiais de construção podem contribuir com a radioatividade ambiental devido à presença dos radionuclídeos primordiais  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e seus produtos de decaimento e a série do  $^{232}\text{Th}$ , todos emissores de raios gama. Contudo, as concentrações destes radionuclídeos podem variar dependendo do tipo e origem do material de construção. Uma importante consequência radiológica da radioatividade encontrada nos materiais de construção é a irradiação do corpo por raios gama e a irradiação dos tecidos do pulmão pelo gás  $^{222}\text{Rn}$  e seus produtos de decaimento (OECD, 1979).

De acordo com o UNSCEAR (1993), 21% da dose equivalente efetiva ( $1,3 \text{ mSv.ano}^{-1}$ ), devida ao radônio e seus produtos de decaimento dentro de uma moradia, é devida ao radônio presente nos materiais de construção. A maior contribuição é devida à inalação do radônio em ambientes fechados e posterior decaimento radioativo dentro do organismo, uma vez que se trata de um gás inerte, inodoro e insípido.

O grau de exposição ao radônio pode variar dependendo da região onde vive a população, do teor de urânio e tório presentes no solo e dos níveis de radioatividade dos materiais de construção utilizados. Por exemplo, em zonas de clima frio, devido ao isolamento térmico que a moradia possui, a concentração de radônio no seu interior chega a atingir níveis muito superiores àqueles em que a moradia tem uma taxa de ventilação maior. Isto torna a ventilação da residência um fator importante, uma vez que o aumento da taxa de ventilação facilita a remoção do  $^{222}\text{Rn}$ . Em geral, os materiais de construção comuns, como o cimento, o tijolo e o gesso natural, emanam pouco radônio. O concreto é considerado um material básico na construção e um emissor potencial de gás  $^{222}\text{Rn}$ .

O solo, no qual são construídas as moradias, também pode contribuir de forma significativa para o aumento da exposição à radiação, se estas foram construídas em locais cujo nível de radioatividade ambiental é maior devido a anomalias naturais decorrentes do processo de formação geológica da crosta terrestre.

Existem vários trabalhos publicados internacionalmente com o propósito de se estudar a radioatividade natural presente em materiais utilizados na construção de moradias, bem como de avaliar o incremento de taxa de dose na população decorrente do uso destes materiais. Cada um destes

trabalhos levam em consideração a região estudada, seu clima, e os materiais utilizados em cada local, uma vez que cada país tem seus próprios hábitos e costumes. Portanto, estudos realizados para uma determinada região nem sempre podem ser aplicados a outras regiões diferentes. A tabela 2.1 mostra os valores de concentração de Ra, Th, K e rádio equivalente ( $Ra_{eq}$ ) encontrados em alguns materiais de construção, de acordo com a literatura internacional.

Na Austrália não existe uma regulamentação sobre os níveis de radioatividade em materiais de construção. Beretka e Mathew (1985), fizeram um levantamento sobre os teores de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  em matérias primas naturais e sub-produtos e resíduos industriais, que são usados ou apresentam potencial de uso como material de construção. As conclusões se basearam nos critérios de limitação de dose devida a materiais de construção adotados pela Alemanha (Krieger, 1981), e pela OECD (1979). Os resultados obtidos mostraram que a radioatividade natural dos materiais varia consideravelmente dependendo da sua origem, história geológica e características geoquímicas e o tipo de processamento químico empregado; alguns materiais apresentaram níveis de radioatividade acima dos limites estabelecidos.

Tabela 2.1 – Concentrações de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $\text{Ra}_{\text{eq}}$  em materiais de construção ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Material de construção	Referência	Concentração ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )			
		Ra-226	Th-232	K-40	$\text{Ra}_{\text{eq}}$
Concreto	(1)	26 - 1295	18 - 101	241 - 1299	-
	(2)	8,5 - 14,9	7,1 - 10,3	342 - 429	45 - 62,7
	(3)	15	17	180	53
	(4)	4 - 47	9 - 19	320 - 800	-
Cimento	(1)	22 - 55	18 - 47	155 - 241	-
	(2)	13,3 - 17,4	8,7 - 9,3	199 - 240	45,1 - 45,2
	(3)	16 - 377	8 - 78	5 - 385	40 - 440
	(5)	11 - 64	11 - 64	19 - 135	47
Tijolo	(1)	4 - 281	5 - 233	12 - 1058	-
	(2)	6,4 - 14,8	5,8 - 6,9	206 - 332	38,2 - 41,6
	(3)	21 - 48	26 - 126	130 - 1390	88 - 311
	(4)	4 - 120	8 - 160	200 - 800	-
Fosfogesso	(1)	15 - 1221	10 - 62	41 - 96	-
	(3)	7 - 807	1 - 152	70 - 807	59 - 881
	(4)	26 - 43	27 - 34	52 - 120	-
	(5)	392 - 442	2 - 5	-	425
	(6)	269 - 1203	-	-	-
Gesso natural	(1)	4 - 22	<1 - 7	11 - 141	-
	(2)	13,3	9,3	240	45,1
	(4)	<4	4 - 6	<40 - 52	-

(1) OECD, 1979

(2) Bou Rabee e Bem, 1996

(3) Shukla e colaboradores, 1995

(4) Zikovsky e Kennedy, 1992

(5) Othman e Mahrouka, 1994

(6) Hull e Burnett, 1996

Quindos e colaboradores (1987) calcularam a taxa de dose proveniente da radioatividade em materiais de construção da Espanha, devido a irradiação externa e inalação de  $^{222}\text{Rn}$  e seus produtos de decaimento, e concluíram que o  $^{222}\text{Rn}$  emanado contribui com 10% da taxa de dose.

Bou-Rabee e Bem (1996) fizeram um levantamento da concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  presente em materiais de construção do Kuwait. As paredes das moradias deste país são constituídas predominantemente de concreto e

pedra, e ainda algumas delas possuem granito em seu interior como revestimento de pisos. O Kuwait não possui regulamentação nem padrão de aceitabilidade dos níveis de radioatividade nos materiais de construção, e por esta razão o referido trabalho estimou o nível de radiação gama e o risco associados aos radionuclídeos naturais contidos nos materiais de construção. Os resultados mostraram que a maioria dos materiais utilizados no Kuwait apresentam valores muito próximos dos encontrados em outros países, não acarretando risco nos habitantes das moradias daquele país.

Malanca e colaboradores (1993) realizaram um levantamento dos radionuclídeos naturais contidos em materiais de construção e calcularam as taxas de dose equivalente efetiva devido à utilização destes materiais em moradias, no Estado do Rio Grande do Norte. Em outro trabalho, Malanca e colaboradores (1995) fizeram um levantamento da radioatividade natural presente em materiais de construção no Estado do Espírito Santo. Esta região é considerada como anômala devido ao fato de conter uma extensa faixa litorânea composta de areia rica em monazita. A monazita é um mineral de terras-raras que contém radionuclídeos da série do  $^{232}\text{Th}$  (Eisenbud, 1987). Alguns materiais de construção desta região apresentaram níveis de radioatividade elevados devido ao fato da areia monazita ser ocasionalmente misturada ao reboco e à argamassa utilizados nas construções das moradias do local.

Campos (1994) avaliou o impacto radiológico provocado por materiais de construção nos moradores de casas populares na periferia de Santo André, no Estado de São Paulo. A dose equivalente efetiva devido à irradiação externa foi calculada utilizando-se a técnica de espectrometria gama, e a irradiação interna, devido à inalação de  $^{222}\text{Rn}$  dentro das moradias, foi calculada utilizando-se detectores sólidos de traços nucleares. Os resultados

obtidos mostraram que a presença dos radionuclídeos naturais nos materiais de construção não acarretam uma exposição acima dos níveis considerados normais.

Venturini e Nisti (1997) determinaram a radioatividade natural presente em algumas amostras de solo e em alguns materiais de construção comercializados na cidade de São Paulo, por meio da espectrometria gama. Os resultados obtidos mostram que os materiais analisados não contribuem de forma significativa como fonte de exposição à radiação.

A tabela 2.2 mostra os valores de concentração dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  encontrados em alguns materiais de construção utilizados em moradias brasileiras.

Verifica-se, portanto, que os estudos já realizados num determinado país ou região não se aplicam necessariamente para o problema específico do fosfogesso nacional. Além do mais, os estudos realizados a nível nacional se referem exclusivamente aos níveis de radiação presentes em materiais genéricos de construção e as conseqüentes irradiações interna e externa dentro das moradias. Não foi encontrado na literatura trabalhos específicos sobre a caracterização da radioatividade no fosfogesso brasileiro e tampouco sobre as implicações de sua utilização como material de construção, razão pela qual se justifica a realização do presente estudo.

Tabela 2.2 – Concentrações de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  em materiais de construção no Brasil ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Material de construção	Referência	Concentração ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )		
		Ra-226	Th-232	K-40
Concreto	(1)	9,8 – 19,9	8,3 – 11,5	361 – 549
	(2)	10,3 – 34,0	12,0 – 119,6	lid – 371
	(3)	21,5	98,3	1050
	(4)	22,4 – 27,8	27,8 – 77,0	625 – 897
Cimento	(1)	61,7	58,5	564
	(3)	53,3	18,7	159,5
	(4)	67,8 – 73,2	23,7 – 29,1	141 – 161
Tijolo	(1)	25,3 – 91,1	31,8 – 116,2	533 – 1035
	(2)	9,5 – 82,0	12,7 – 488,6	lid – 514
	(3)	39,9	56,9	179,9
Areia	(1)	8,9 – 21,7	7,1 – 41,1	650 – 1000
	(2)	5,7 – 19,1	3,5 – 75,8	49 – 52
	(3)	31,2	56,6	349
	(4)	5,7 – 37,7	13,2 – 78,1	53 – 1302

(1) Malanca e colaboradores, 1993

(2) Malanca e colaboradores, 1995

(3) Campos, 1994

(4) Venturini e Nisti, 1997.

## 2.2 – Avaliação do Impacto Radiológico da Utilização de Fosfogesso Como Material de Construção

O fosfogesso pode ser usado pela indústria de materiais de construção como substituto do gesso natural, na produção de cimento, e pode também ser utilizado como material de acabamento em forma de placas de forro e revestimento (UNSCEAR, 1993).

Como não existe uma regulamentação nacional relativa ao manuseio e utilização do fosfogesso como material de construção civil, substituindo o

gesso natural, é necessário que se faça um estudo detalhado referente a limitação de dose estabelecida para materiais de construção, utilizando para isto modelos matemáticos disponíveis na literatura. Esses modelos avaliam o incremento de exposição à radiação dos indivíduos do público, decorrente do uso de materiais de construção contendo níveis de radioatividade acima dos valores considerados normais.

A seguir são apresentados alguns modelos que permitem avaliar o incremento de dose decorrente do uso de materiais de construção com níveis elevados de radioatividade.

Um dos modelos adotados para definir limites para a radioatividade natural em materiais de construção na Suécia (Swedjemark, 1977) estabelece que a atividade presente no material deve ser tal que a dose devida à irradiação gama dentro da moradia não exceda o limite de  $1\text{mSv.ano}^{-1}$ , de acordo com a equação:

$$C(\text{Ra-226})/370 + C(\text{Th-232})/260 + C(\text{K-40})/4810 < 1 \quad (\text{equação 2.1})$$

Nesta equação,  $C(\text{Ra-226})$ ,  $C(\text{Th-232})$  e  $C(\text{K-40})$  indicam a concentração de radioatividade em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ .

A equação 2.1 proposta por Swdjemark (1977), foi completada levando-se em consideração a exposição adicional decorrente da emissão do radônio e seus produtos de decaimento (Wicke, 1979). A equação resultante pode ser expressa por:

$$(C(\text{Ra-226})/740)(1 + 0,1 \varepsilon \rho d) + C(\text{Th-232})/520 + C(\text{K-40})/9620 < 1$$

(equação 2.2)

onde  $\varepsilon$  representa o fator de emissão do radônio das paredes,  $\rho$  é a densidade em  $\text{kg/m}^3$  e  $d$  é a espessura das paredes em metros. No caso dos valores de  $\varepsilon$ ,  $\rho$  e  $d$  serem desconhecidos, pode-se usar dados disponíveis na literatura, respectivamente 0,1,  $2000 \text{ kg/m}^3$  e 0,3 m.

De acordo com a equação 2.2, uma pessoa que mora em uma residência construída com o material considerado, não deve receber uma dose de radiação superior a  $2 \text{ mSv.ano}^{-1}$ , devido a radioatividade presente no material que constitui as paredes. O limite de  $2 \text{ mSv.ano}^{-1}$  devido ao material de construção corresponde a média total da taxa de dose encontrada nas moradias da Áustria, decorrente somente do material de construção (Steger e colaboradores, 1992). Essas equações, entretanto, não consideram a dose total dentro das moradias, pois esta depende também de outros fatores não incluídos, tais como a emissão do radônio do solo sobre a qual a moradia foi construída e a irradiação externa.

As equações 2.3 e 2.4 descrevem um padrão adotado pela Suécia para estruturas já existentes, e um outro recomendado pelo “Working Group of Radioprotection Institutes” para novas construções, respectivamente (Cottens, 1990):

$$C(\text{Ra-226})/1000 + C(\text{Th-232})/700 + C(\text{K-40})/10000 < 1 \text{ (equação 2.3)}$$

$$C(\text{Ra-226})/300 + C(\text{Th-232})/200 + C(\text{K-40})/3000 < 1 \text{ (equação 2.4)}$$

Onde:  $C(\text{Ra-226})$ ,  $C(\text{Th-232})$  e  $C(\text{K-40})$  indicam a concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , presentes no material de construção.

Como não existe uma legislação nacional referente ao uso de fosfogesso como material de construção, pretende-se neste trabalho, aplicar os modelos encontrados na literatura para definir limites de radioatividade natural para o fosfogesso de procedência brasileira.

### **2.3 – Determinação do Índice de Rádio Equivalente**

A concentração dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  presentes em materiais de construção também podem ser comparados com um índice chamado “rádio equivalente”. Este índice é definido segundo a equação:

$$\text{Ra}_{\text{eq}} = A (\text{Ra-226}) + 1,43 A (\text{Th-232}) + 0,077 A (\text{K-40}) \text{ (equação 2.5)}$$

Onde,  $A(\text{Ra-226})$ ,  $A (\text{Th-232})$  e  $A (\text{K-40})$  são as concentrações de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  presentes nas amostras, em  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . Esta fórmula, apresentada por Beretka e Mathew (1985), é baseada no cálculo que 370  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$ , 259  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de  $^{232}\text{Th}$  e 4810  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de  $^{40}\text{K}$  produzem a mesma taxa de dose devido à irradiação gama.

### **2.4 – Determinação da Taxa de Dose Equivalente Efetiva Devido à Irradiação Externa e Interna Dentro de Moradias**

#### **2.4.1 – Cálculo da Dose Equivalente Efetiva Externa**

A dose equivalente efetiva anual dentro das moradias, devida aos materiais de construção, pode ser obtida de acordo com a metodologia

descrita no UNSCEAR (1982). Para isto, é necessário que se adote um quarto padrão como referência, afim de se obter dados que serão utilizados para os cálculos de dose. Neste trabalho foi adotado um quarto padrão, sugerido por Ackers (1984) com dimensões de  $6 \times 4 \times 3 \text{ m}^3$ .

A determinação da taxa de dose equivalente efetiva anual externa devida ao material de construção pode ser calculada por meio da equação (UNSCEAR, 1982):

$$D = p T b 10^{-6} \sum_i ( q_K C_{K,i} + q_{Ra} C_{Ra,i} + q_{Th} C_{Th,i} ) m_i \quad (\text{equação 2.6})$$

Onde:

$D$  = taxa de dose equivalente efetiva devida à irradiação externa ( $\text{mSv} \cdot \text{a}^{-1}$ )

$p$  = fração de ocupação interna

$T$  = 8760 horas por ano

$b$  = fator de conversão de dose absorvida no ar para dose equivalente efetiva ( $\text{Sv/Gy}$ )

$q_{Ra}$ ,  $q_{Th}$  e  $q_K$  = fatores de conversão da concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  nos materiais de construção em dose absorvida ( $\text{nGy} \cdot \text{h}^{-1}$  por  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$C_{Ra,i}$ ,  $C_{Th,i}$  e  $C_{K,i}$  = concentrações de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  no material de construção  $i$  em ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$m_i$  = fração de massa do material de construção do tipo  $i$  no quarto referência

Para a fração de ocupação interna ( $p$ ) foi utilizado o valor 0,8 e para o fator de conversão de dose absorvida no ar para dose equivalente efetiva ( $b$ ) foi utilizado o valor 0,7, ambos sugeridos pelo UNSCEAR 1982. Para as

concentrações de Ra, Th e K nos materiais de construção foram utilizados os valores obtidos experimentalmente no presente trabalho. A fração de massa do tipo de material de construção ( $m_i$ ) foi considerado como sendo 1, ou seja, supondo-se que 100% das paredes da moradia fosse constituída por fosfogesso. Os fatores de conversão da concentração dos radionuclídeos presentes no material de construção para dose absorvida no ar variam de acordo com as dimensões e espessura da parede do quarto em estudo. A tabela 2.3 apresenta os valores destes fatores para diferentes modelos de quartos retirados da literatura.

Tabela 2.3- Valores do fator de conversão para transformar a concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  em dose absorvida no ar ( $\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$  por  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Referência	Geometria do Quarto		Fatores de Conversão ( $\text{nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ por $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )		
	Dimensões ( $\text{m}^3$ )	Espessura da parede (cm)	Ra	Th	K
Stranden (1979)	9x5x2,5	20	0,88	1,04	0,08
Koblinger (1978)	4x5x2,8	20	0,59	0,81	0,06
Ackers (1984)	6x4x3	20	0,62	0,89	0,05

Os valores das dimensões e da espessura da parede do quarto encontram-se em concordância com os encontrados em moradias de muitos países. Porém, para o presente trabalho foram adotados os valores sugeridos por Ackers (1984), devido às dimensões das paredes estarem próximas das encontradas em moradias brasileiras.

### 2.4.2 – Cálculo da Dose Equivalente Efetiva Interna

A taxa de dose equivalente efetiva interna devido à inalação de radônio e de torônio e seus produtos de decaimento dentro das moradias pode ser determinada por meio das equações 2.7 e 2.8, respectivamente (UNSCEAR, 1982):

$$D_{Rn} = p T r_{Rn} (A/V) (1/v) (0,45 - 0,15v) \sum_i E_{Rni} C_{Rai} s_i \quad (\text{equação 2.7})$$

$$D_{Th} = p T r_{Th} (A/V) (1/\lambda_{Th}) (0,03/v) \sum_i E_{Thi} C_{Thi} s_i \quad (\text{equação 2.8})$$

Onde:

$D_{Rn}, D_{Th}$  = taxa de dose equivalente efetiva interna devido inalação de radônio e torônio ( $\text{mSv.ano}^{-1}$ )

$p$  = fator de ocupação interna

$T$  = 8760 horas por ano

$r_{Rn}$  = fator de conversão da concentração de radônio em equilíbrio para dose equivalente efetiva por hora ( $\text{mSv.h}^{-1}$  por  $\text{Bq.m}^{-3}$ )

$r_{Th}$  = fator de conversão da concentração de torônio em equilíbrio para dose equivalente efetiva por hora ( $\text{mSv.h}^{-1}$  por  $\text{Bq.m}^{-3}$ )

$A$  = área superficial ( $\text{m}^2$ )

$V$  = volume ( $\text{m}^3$ )

$\lambda_{Th}$  = constante de decaimento do torônio ( $45 \text{ h}^{-1}$ )

$v$  = taxa de ventilação ( $\text{h}^{-1}$ )

$E_{Rni}$  = taxa de exalação do radônio do material de construção do tipo  $i$  ( $\text{Bq.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  por  $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

$E_{Thi}$  = taxa de exalação do torônio do material de construção do tipo  $i$  ( $\text{Bq.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  por  $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

$s_i$  = fração superficial do material de construção do tipo  $i$   
 $(0,45 - 0,15v)$  = fator adimensional para a taxa de ventilação para o radônio  
 no intervalo de 0,1 a 2 trocas por hora  
 $(0,03/v)$  = fator adimensional para a taxa de ventilação para o torônio no  
 intervalo de 0,1 a 2 trocas por hora  
 $C_{Rai}$  e  $C_{Thi}$  = concentrações de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{232}\text{Th}$  no material de construção  $i$  em  
 $(\text{Bq.kg}^{-1})$

Para o fator de ocupação interna ( $p$ ), para o fator de conversão da concentração de radônio para dose equivalente efetiva ( $r_{Rn}$ ) e para o fator de conversão da concentração de torônio para dose equivalente efetiva ( $r_{Th}$ ) foram utilizados os valores 0,8,  $0,9 \times 10^{-5}$  e  $4,2 \times 10^{-5}$ , respectivamente, todos sugeridos pela UNSCEAR (1982). As dimensões internas adotadas para a moradia em estudo estão descritas no item 2.4.1 e com base nestas medidas, a razão superficial sobre o volume ( $A/V$ ) resulta em um valor de  $1,5 \text{ m}^{-1}$ . Para a taxa de ventilação da residência ( $v$ ) o valor adotado foi de  $0,7 \text{ h}^{-1}$ , em concordância com o quarto padrão sugerido por Ackers e colaboradores (1984). Para a taxa de exalação do radônio ( $E_{Rni}$ ) o valor adotado foi de  $0,2 \text{ Bq}^{-2} \cdot \text{m} \cdot \text{h}^{-1}$  por  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  sugerido pela UNSCEAR (1982). Este valor de taxa de exalação do radônio foi escolhido considerando-se que o material de construção fosse composto por fosfogesso, já que na literatura pode-se encontrar valores de taxa de exalação de radônio correspondente a vários tipos de materiais (Quindos, 1987). Porém, para a taxa de exalação do torônio, devido ao fato de existirem poucos dados na literatura referentes a este radionuclídeo, pode-se adotar o mesmo valor atribuído à taxa de exalação do radônio (UNSCEAR, 1993). A fração superficial  $s_i$  foi considerada como sendo igual a unidade. Para as concentrações de Ra e Th foram utilizados os valores obtidos experimentalmente neste trabalho.

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Considerações Gerais Sobre o Método Analítico Proposto

Para a determinação da concentração dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  foi utilizada a espectrometria gama. Depois de pré-tratadas, as amostras foram colocadas em frascos apropriados, seladas e após atingir o equilíbrio radioativo foram contadas em um detector de germânio hiperpuro.

Para a determinação da concentração de  $^{210}\text{Po}$  foi empregada uma adaptação da metodologia proposta por Raya (1995). As amostras foram lixiviadas com ataque químico drástico de ácidos concentrados sob aquecimento a  $80^\circ\text{C}$ , na presença de traçador Po-208. A temperatura de aquecimento não pode ser superior à  $80^\circ\text{C}$  para não ocorrer perda do polônio por volatilização (Figgins, 1961). Após filtração, foi feita uma extração com solvente, a fim de separar os isótopos de urânio e tório dos demais radionuclídeos, recolhendo-se a fase aquosa na qual encontram-se os isótopos de polônio. Após a extração foi adicionado ácido ascórbico para a complexação de íons de ferro, evitando assim, sua interferência na próxima etapa. Em seguida foi preparado o sistema de deposição espontânea do polônio em disco de cobre. Este sistema foi baseado em uma adaptação do método proposto por Saito (1996), constituído de um frasco de polietileno descartável com capacidade para 100 ml onde foram colocados o disco de cobre e um colimador de teflon que delimitou a área de deposição em 10 mm de diâmetro. Fez-se uma abertura no fundo do frasco e no gargalo, o disco de

cobre e o colimador foram acoplados e vedados com fita de teflon eliminando qualquer possibilidade de vazamento da solução de deposição. O frasco foi então colocado em banho-maria com o gargalo virado para baixo a uma temperatura entre 70 e 80°C durante 4 horas sob agitação constante. Ao término da deposição, a fonte preparada foi lavada, seca e então, colocada em um espectrômetro alfa e medida utilizando-se um detector de barreira de superfície.

## **3.2 – Materiais, Equipamentos e Reagentes**

### **3.2.1 - Materiais e Equipamentos**

Além dos equipamentos comuns utilizados em laboratórios, como vidrarias, chapa aquecedora, dessecador, entre outros, foram também utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Balança analítica, marca E.Mettler modelo AE50.
- Balança eletrônica, marca Gehaka modelo BG4400.
- Bomba de vácuo, marca Edwards modelo 0560887.
- Pipeta automática, marca Jencons modelo Sealpete.
- Estufa, marca Fanen modelo 315SE.
- Purificador de água, marca Millipore modelo Milli Q Academic.
- Agitador mecânico, marca Fisatom modelo 710.
- Discos de cobre com 20mm de diâmetro e 0,56mm de espessura confeccionados pelo IEO, do IPEN.
- Frascos de polietileno descartáveis, com capacidade para 100mL e gargalo de 20mm de diâmetro, com tampa rosqueável.
- Espectrômetro alfa, marca EG&G Ortec modelo 576A, acoplado com

detector de barreira de superfície de 300 mm<sup>2</sup> de área ativa com espessura útil de silício de 100 microns.

- Multiplexer, marca EG&G Ortec modelo 476-8.
- Analisador multicanal, marca EG&G Ortec modelo 918A.
- Micro computador 486 dx 66 com impressora.
- Detector de germânio hiperpuro marca EG&G Ortec modelo GEM-15200 com 15% de eficiência.
- Fonte de alta tensão marca EG&G Ortec modelo 659.
- Amplificador marca EG&G Ortec modelo 572.
- Spectrum master marca EG&G Ortec modelo 919.
- Micro computador marca Phoenix modelo AF-586 com impressora.

### 3.2.2 – Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água destilada e purificada por troca iônica.

Foram utilizados os seguintes reagentes e soluções:

- Solução padrão de <sup>208</sup>Po fornecido pelo Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes – LNMRI- IRD- R.J.
- Amostra de referência fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica – Sedimento Marinho IAEA-300.
- Ácido nítrico P.A.
- Ácido clorídrico P.A.
- Ácido fluorídrico P.A.
- Ácido ascórbico P.A.
- Tributílfosfato P.A.

### 3.3 – Pré Tratamento das Amostras

As amostras foram coletadas entre as quatro maiores produtoras de ácido fosfórico. O sulfato de cálcio apresenta três formas cristalinas: dihidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), semihidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidra ( $\text{CaSO}_4$ ). Dependendo do processo químico usado na produção do fertilizante fosfatado, o sulfato de cálcio pode se apresentar na forma dihidratada ou semihidratada. Foi verificado por difração de raios-x que a forma cristalina predominante no fosfogesso estudado é a dihidratada.

A rocha fosfatada fornecida para as análises se apresentava moída, pronta para ser utilizada na planta de produção do ácido fosfórico e foi denominada rocha bruta. O fosfogesso utilizado foi o denominado fosfogesso produzido ou de processo. As amostras foram coletadas pelas indústrias de acordo com seus métodos de controle de qualidade.

Para este trabalho foi descartada a hipótese de análise do fosfogesso da pilha. Seria necessário um estudo aprofundado da pilha, levando-se em consideração a localização, a quantidade de fosfogesso estocado, a idade da pilha, a procedência da matéria prima utilizada no processo, o clima do local, e outros fatores fora do escopo do trabalho proposto.

Como a radioquímica do fosfogesso é baseada na determinação gravimétrica (atividade específica), antes de serem processadas, as amostras recebem um pré-tratamento: são secas em estufa a uma temperatura de  $45^\circ\text{C}$ , até obter massa constante e em seguida são peneiradas sequencialmente em malhas de 30 e 60 mesh, para a obtenção de um pó finamente dividido, então elas são estocadas em dessecador à temperatura ambiente.

### 3.4 - Espectrometria Gama para a Determinação de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$

Os radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  podem ser determinados por meio de várias técnicas e procedimentos, dentre eles a espectrometria gama, que consiste na interação da radiação gama emitida pela amostra com o detector. No espectro gama obtido a identificação do radionuclídeo é determinada pela centróide do pico e a área corresponde à quantidade do radionuclídeo presente na amostra (Knoll, 1989).

A determinação do  $^{232}\text{Th}$  foi 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  $^{228}\text{Ac}$ .

Para a determinação do  $^{226}\text{Ra}$  pressupõe-se que este esteja em equilíbrio com  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$ . Sua atividade foi 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 linha gama de 186,2 keV emitida pelo  $^{226}\text{Ra}$  não foi utilizada devido à sua baixa abundância e à interferência da linha gama de 185,7 keV emitida pelo  $^{235}\text{U}$ . O  $^{40}\text{K}$  foi determinado diretamente pela sua linha de 1460,8 keV.

Depois de pré tratadas, as amostras foram colocadas em frascos de polietileno denominados Marinelli 850, seladas e armazenadas por aproximadamente 30 dias para possibilitar o equilíbrio entre o  $^{226}\text{Ra}$  e seus produtos de decaimento.

As amostras foram medidas em um detector de germânio hiperpuro EG&G Ortec GEM-15200 com eletrônica associada por 5000 segundos. O controle de qualidade do equipamento utilizado é realizado quatro vezes por ano, participando-se de um programa de intercomparação de resultados analíticos do Instituto de Radioproteção e Dosimetria.

A determinação da radiação de fundo do sistema foi realizado utilizando-se a mesma geometria de contagem das amostras, ou seja, frasco tipo Marinelli 850 com água medido por 200000 segundos.

Os espectros gama obtidos foram analisados com o programa Microsampo de análise de espectros (Sampo, 1990).

### **3.5 – Espectrometria Alfa para a Determinação de $^{210}\text{Po}$**

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 técnica da espectrometria alfa consiste na detecção das partículas alfa por meio da sua interação com um detector semi condutor de barreira de superfície que discrimina os isótopos emissores alfa de interesse por meio de suas energias (Holm, 1984).

O procedimento radioquímico adotado para a determinação dos isótopos de polônio contido nas amostras de fosfogesso e de rocha, é apresentado a seguir:

- pesar 500 mg de amostra e transferir para um béquer de teflon.
- adicionar 1000 $\mu$ L de traçador de Po-208.
- adicionar 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado e levar a aquecimento até quase à secura a uma temperatura de 80°C.
- adicionar 16 ml de água régia e aquecer até quase à secura.
- adicionar 10 ml de HF concentrado e aquecer até quase à secura.
- adicionar 10 ml de HNO<sub>3</sub> 8M até a evaporação dos cloretos e fluoretos presentes na solução.
- repetir a adição de HNO<sub>3</sub> 8M até eliminação total dos interferentes.
- filtrar a solução de maneira a recolher o filtrado dentro do funil de separação.
- adicionar 5 ml de TBP, agitar o funil de separação por 5 minutos e aguardar 10 minutos em repouso para a total separação das fases.
- recolher a fase aquosa, que contém os isótopos de polônio, mantendo a fase orgânica que contém os isótopos de urânio e tório dentro do funil de separação.
- repetir a extração por mais 2 vezes adicionando ao funil de separação 10 ml de HNO<sub>3</sub> 8M recolhendo a fase aquosa.
- aquecer a fase aquosa até quase a secura para a eliminação do nitrato presente na solução.
- adicionar 20 ml de HCl concentrado e aquecer até quase à secura.
- adicionar 20 ml de HCl 2M.
- adicionar 100 mg de ácido ascórbico e observar mudança de coloração da solução indicando a complexação dos íons de ferro.
- depositar o polônio espontaneamente em disco de cobre durante 4 horas em banho-maria sob agitação constante.
- ao término da deposição, desligar o sistema, retirar o disco e lavar com água deionizada.
- deixar secar a fonte preparada e guardar em dessecador.

- colocar a fonte no espectrômetro alfa e medi-lo por meio de um detector de barreira de superfície, EG&G Ortec 576 A, mantendo sempre a mesma distância entre a fonte e o detector.
- ligar a bomba de vácuo e deixar a pressão atingir  $6 \cdot 10^{-2}$  torr. e ligar o detector
- contar a amostra durante 60000 segundos em 1024 canais num intervalo de energia de 3 à 7 MeV.

A preparação da cela de deposição do polônio em disco de cobre e o esquema utilizado para a deposição espontânea sob agitação mecânica são apresentados nas figuras 3.1 e 3.2 respectivamente.

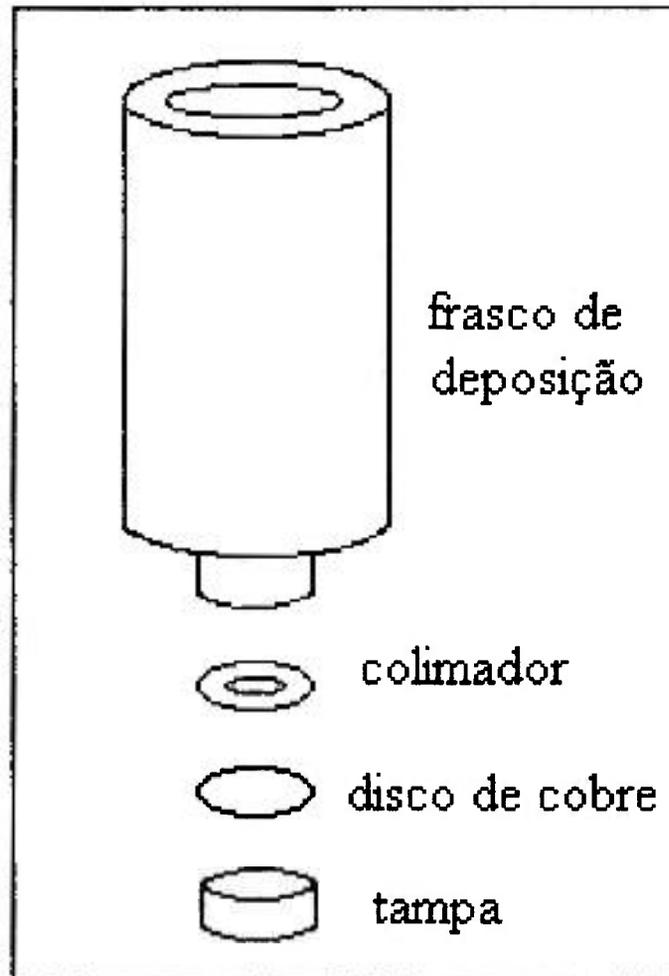


Figura 3.1 – Cella de deposição

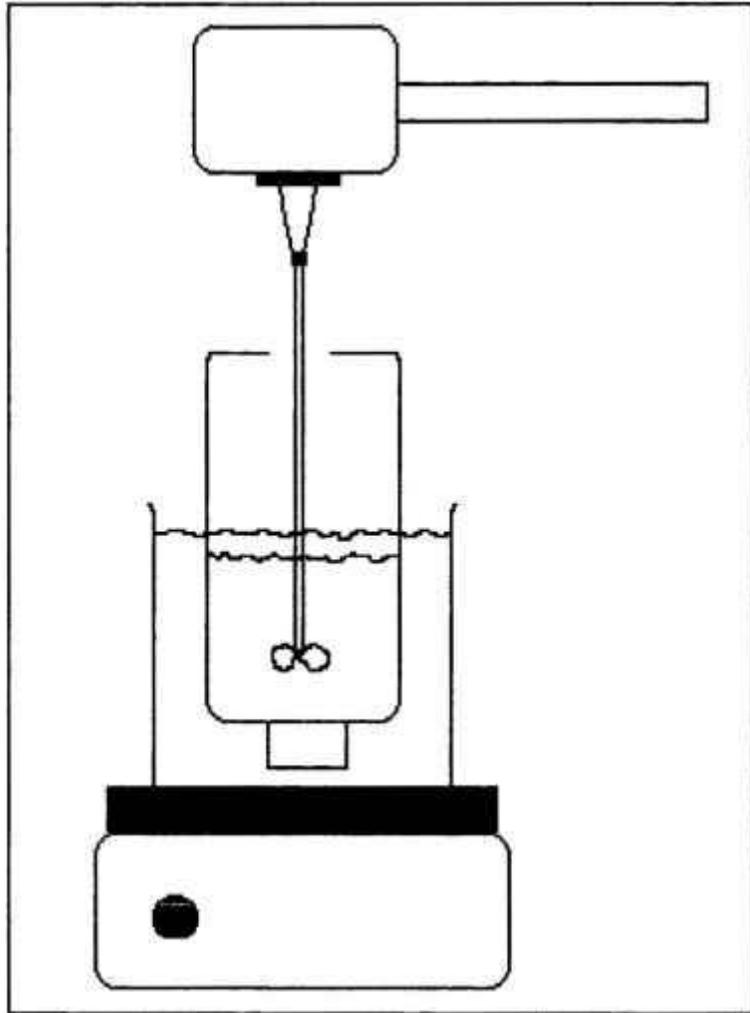


Figura 3.2- Esquema utilizado para deposição espontânea de polônio

### 3.6 - Fluxograma do Processo

A figura 3.3 apresenta a seqüência do procedimento adotado para a determinação de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  e  $^{210}\text{Po}$  nas amostras de fosfogesso e de rocha analisadas.

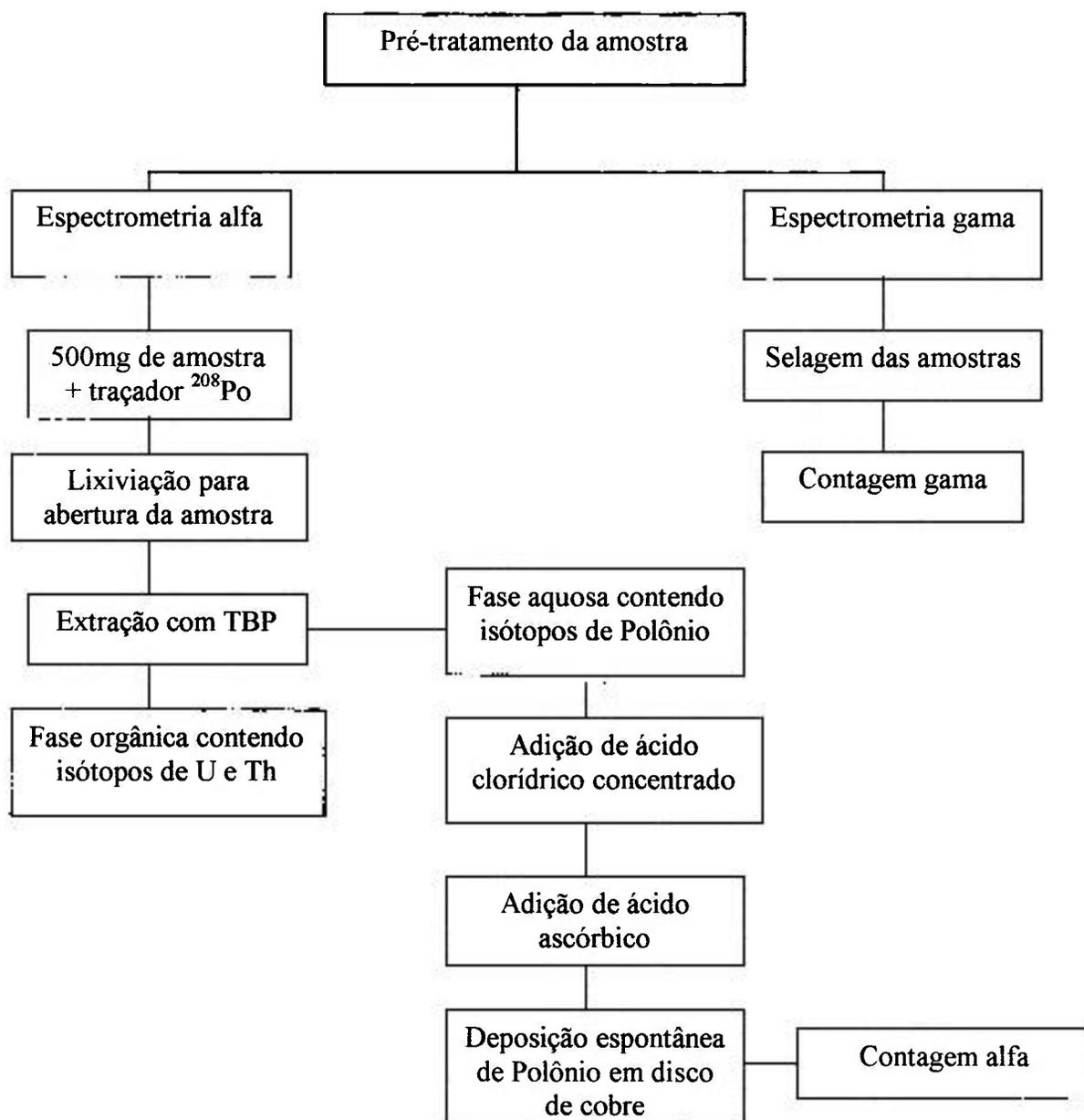


Figura 3.3 – Fluxograma do método analítico proposto

### 3.7 – Determinação das Atividades de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$

#### 3.7.1 - Cálculo da Concentração de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$

Utilizando-se a metodologia descrita no item 3.4, a concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ , obtida por meio da espectrometria gama das amostras, foi calculada por meio da equação:

$$C = \frac{N - N_0}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot M} \quad (\text{equação 3.1})$$

onde:

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

N = contagem da amostra

$N_0$  = contagem da radiação de fundo

T = tempo de medida (seg)

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

$\gamma$  = intensidade do fotopico

M = massa da amostra (kg)

#### 3.7.2 - 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 Marinelli 850 com água, segundo a equação (USNRC,1980):

$$LID = \frac{4,66 \cdot S_b}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot M} \quad (\text{equação 3.2})$$

onde:

LID = limite inferior de detecção

$S_b$  = desvio padrão da contagem da radiação de fundo

T = tempo de medida (seg)

$\eta$  = eficiência de contagem (cps.dps<sup>-1</sup>)

$\gamma$  = intensidade do fotopico

M = massa da amostra (kg)

4,66 = valor que corresponde a um risco pré-determinado de que existe um 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 <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K foram 0,1 Bq.kg<sup>-1</sup>, 0,6 Bq.kg<sup>-1</sup> e 4,2 Bq.kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 3.8 - Determinação da Atividade de <sup>210</sup>Po

#### 3.8.1 - Cálculo da Concentração de <sup>210</sup>Po

A concentração de <sup>210</sup>Po foi obtida utilizando-se a metodologia descrita no item 3.5, por meio da espectrometria alfa das amostras, segundo a equação:

$$C = \frac{Rn - Rb}{Ef \cdot Rq \cdot Q} \quad (\text{equação 3.3})$$

onde:

$C$  = concentração de  $^{210}\text{Po}$  ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

$R_n$  = taxa de contagem na região do isótopo (cps)

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

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

$R_q$  = rendimento químico

$Q$  = quantidade de amostra (kg)

O branco do processo analítico foi determinado em paralelo ao procedimento experimental, preparando-se uma amostra de 1 litro de água deionizada, que foi submetida ao mesmo processo de separação radioquímica das amostras, citado no item 3.5. O valor obtido para o branco do processo foi de  $0,21 \pm 0,04 \text{ Bq.L}^{-1}$ , indicando que os reagentes estão isentos de impurezas e de possíveis interferentes, dentre eles o  $^{210}\text{Po}$ .

### 3.8.2 - 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 5,55 kBq, fornecida pela Amersham International . A eficiência é dada pela equação:

$$E_f = \frac{C_f}{A_f} \quad (\text{equação 3.4})$$

onde:

$E_f$  = 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  $20,0 \pm 0,9$  %.

### 3.8.3 - 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 calcular as energias das partículas emitidas pelos radionuclídeos de interesse. Os isótopos do  $^{208}\text{Po}$  e  $^{210}\text{Po}$  emitem partículas com energias 5,115 MeV e 5,304 MeV, respectivamente.

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 da amostra.

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

$$E = 3,97 \cdot 10^{-3} C + 2,85 \quad (\text{equação 3.5})$$

onde:

E = energia (MeV)

C = canal

### 3.8.4 - Determinação da Radiação de Fundo do Detector Alfa

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

O aparelho apresentou um valor de  $5 \cdot 10^{-4}$  cps na região de interesse entre os canais 400 e 650.

### 3.8.5 - Determinação do Rendimento Químico do Processo

O rendimento químico é obtido com a adição de uma quantidade conhecida de traçador  $^{208}\text{Po}$  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:

$$RQ = \frac{C - Rb}{A \cdot Ef} \quad (\text{equação 3.6})$$

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  $^{208}\text{Po}$  (Bq)

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

### 3.8.6 - 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, descrito no item 3.7.2 e a equação 3.2.

O valor obtido para o limite inferior de detecção do polônio foi de 3,32 mBq.kg<sup>-1</sup>.

### 3.8.7 – Estudo da Reprodutibilidade e Exatidão do Método

A determinação da precisão e da exatidão foi realizada utilizando-se uma amostra padrão de referência contendo <sup>210</sup>Po. A amostra padrão foi analisada segundo a metodologia descrita no item 3.5.

As amostras de referência foram fornecidas pela Agência Internacional de Energia Atômica, IAEA-300 – sedimento marinho do Mar Báltico, data de referência 01/01/1993, e pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria IRD, 009 – amostra de água, data de referência 11/07/1995. O padrão fornecido pelo IRD não continha <sup>210</sup>Po, então foi utilizada uma solução padrão contendo <sup>210</sup>Pb e aguardado tempo suficiente para que atingisse o equilíbrio radioativo, portanto, na data de processamento da amostra haviam transcorridas 6,71 meias-vidas do <sup>210</sup>Po.

Os dados da Tabela 3.1 mostram os valores encontrados nas análises das amostras de referência citadas.

Quando são utilizados os valores de concentração de  $^{210}\text{Po}$  encontrados na amostra de referência IAEA – 300, o resultado obtido para a precisão foi de 8,6% e para a exatidão foi de 3,3%. Utilizando-se o padrão de referência do IRD 009, o resultado obtido para a precisão foi de 6,3% e para a exatidão foi de 5,0%; mostrando que a metodologia utilizada foi reproduzível.

Tabela 3.1 - Atividade de Po-210 em amostras padrão de referência

Amostra de referência	$^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Po}$ (Bq.kg <sup>-1</sup> )	Rendimento químico (%)
IRD 009	66	60
	64	69
	59	66
Média	63±4	65±5
Valor certificado	59,9±12,0	
IAEA – 300	294	50
	363	56
	353	50
	365	56
	364	46
Média	348±30	51±4
Valor certificado	360	
Intervalo de confiança	(339 – 395)	

A figura 3.4 e a figura 3.5 mostram um espectro alfa obtido nas análises de uma amostra de referência fornecida pelo IRD e de uma amostra de fosfogesso, respectivamente.

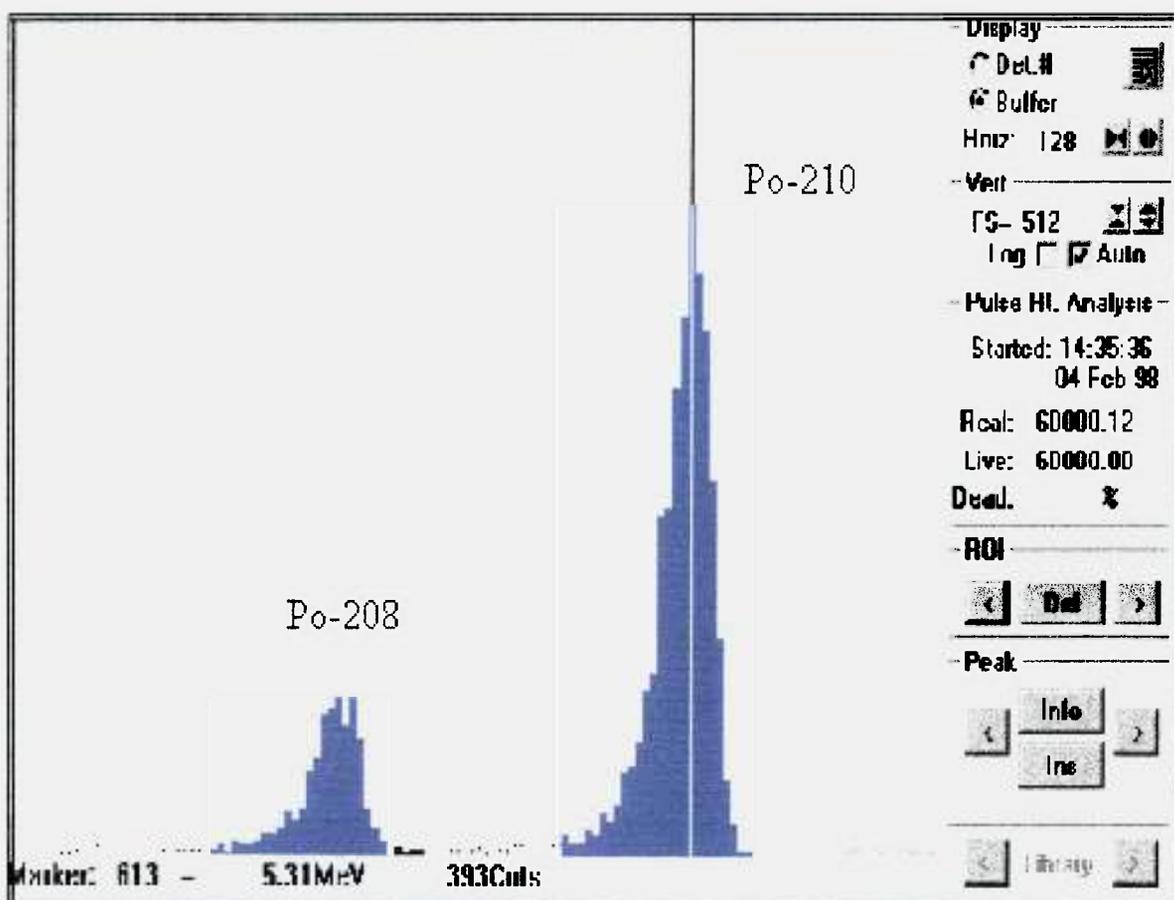


Figura 6 – Espectro alfa obtido para uma amostra de referência fornecida pelo IRD

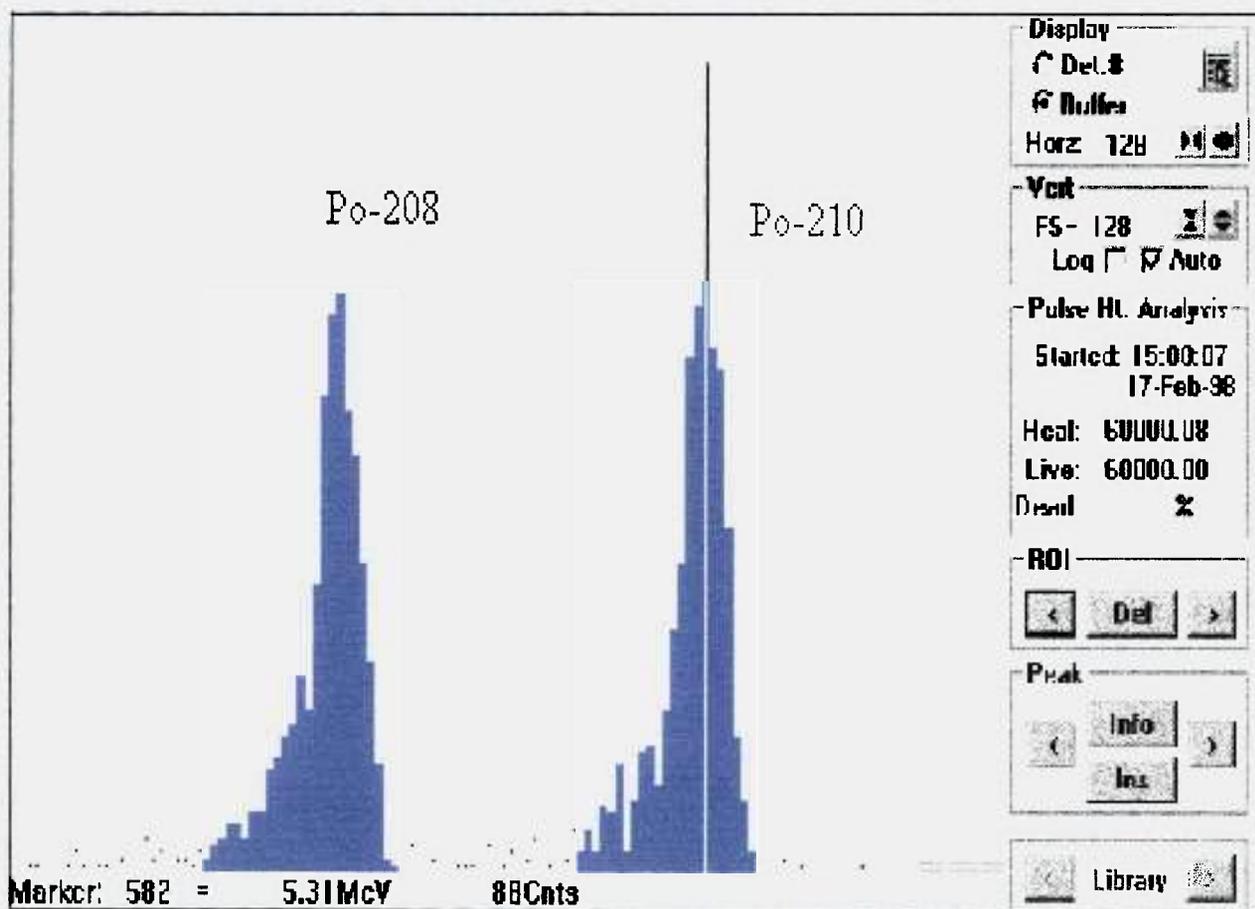


Figura 7 – Espectro alfa obtido para uma amostra de fosfogesso.

## CAPÍTULO 4

### Análise e Discussão dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na determinação da concentração dos radionuclídeos de interesse no sub-produto fosfogesso e na matéria prima utilizados na indústria nacional de fertilizantes fosfatados. Será também apresentado um estudo do impacto radiológico proveniente da utilização do fosfogesso como material de construção civil, bem como os resultados do cálculo da dose equivalente efetiva interna e externa.

#### 4.1 – Resultados da Concentração de $^{226}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ e $^{40}\text{K}$

Os resultados obtidos por meio da espectrometria gama no presente trabalho, para a concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  em amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada de várias procedências nacionais, são apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. A indústria representada por A não forneceu amostra de rocha fosfatada quando foi realizada a segunda coleta de amostras. Não foi possível, também, obter amostras de rocha fosfatada da indústria D. Para efeito de comparação a tabela 4.1 também apresenta resultados de atividade para amostras de gesso natural.

Tabela 4.1 - Valores de concentração média de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  obtidos por espectrometria gama em amostra de fosfogesso ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Fosfogesso			
Procedência	Ra-226	Th-232	K-40
A1	714±38	149±10	24±1
A2	728±30	191±8	12±4
A3	654±39	200±14	39±2
Média	699±39	180±27	25±13
B1	98±3	133±10	35±3
B2	107±7	200±4	<4,2
B3	101±3	139±5	12±4
Média	101±5	158±37	24±16
C1	262±22	199±11	18±6
C2	244±10	188±12	<4,2
C3	304±13	167±14	17±2
Média	270±30	185±16	18±1
D1	22±2	8±1	<4,2
Gesso Natural*	1,71±0,03	<0,6	<4,2

\* média de cinco determinações

Tabela 4.2 - Valores de concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  obtidos por espectrometria gama em amostra de rocha fosfatada ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Rocha Fosfatada			
Procedência	Ra-226	Th-232	K-40
A1	1435±13	240±25	21±1
A2	-	-	-
A3	796±24	276±10	27±5
Média	1115±452	256±28	24±4
B1	138±19	211±26	21±5
B2	150±5	349±20	41±1
B3	130±4	222±7	26±1
Média	138±10	260±77	29±10
C1	406±15	273±19	23±1
C2	407±16	271±14	25±1
C3	417±18	210±12	23±1
Média	410±6	251±35	23±1

O valor médio obtido para a atividade de  $^{226}\text{Ra}$  no fosfogesso nacional, de quatro procedências diferentes, variou de 22  $\text{Bq.kg}^{-1}$  a 699  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . Os valores médios obtidos para o  $^{232}\text{Th}$ , por outro lado, não apresentaram variação significativa entre as amostras das procedências A, B e C, (158  $\text{Bq.kg}^{-1}$  a 180  $\text{Bq.kg}^{-1}$ ), somente a indústria D apresentou valores próximos do limite de sensibilidade do sistema de contagem utilizado. Os desvios padrão relativos correspondentes mostraram que a dispersão dos valores obtidos em torno da média para a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{232}\text{Th}$  no fosfogesso de várias procedências é pequena, variando de 1,4% a 40% e que, portanto, os resultados encontrados podem ser considerados como representativos dos locais amostrados.

A concentração encontrada para o  $^{40}\text{K}$  esteve sempre próxima do limite inferior de detecção do sistema de contagem utilizado, apresentando uma variação de  $<4,2$  a  $25 \text{ Bq.kg}^{-1}$ , indicando que este radionuclídeo não contribui de forma significativa para a radioatividade presente no fosfogesso brasileiro. A atividade presente no gesso natural para os três radionuclídeos estudados esteve muito próxima e em alguns casos até abaixo do limite inferior de detecção do sistema de contagem. Os resultados obtidos para a atividade do  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  no fosfogesso brasileiro indicam que o intervalo de concentração é bastante amplo, porém dentro do intervalo encontrado na literatura (OECD, 1979; Hull, 1996; Zikovsky, 1992).

Os resultados obtidos para a concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$  nas amostras de rocha fosfatada analisadas (tabela 4.2) mostram uma tendência semelhante aquela apresentada pelo fosfogesso. A indústria A apresentou as concentrações mais altas de  $^{226}\text{Ra}$  ( $1115 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ), seguida pelas indústrias C e B ( $410 \text{ Bq.kg}^{-1}$  e  $138 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ), respectivamente. Já as concentrações de  $^{232}\text{Th}$  apresentaram valores médios muito próximos para as amostras de procedência A, B e C, variando de  $251 \text{ Bq.kg}^{-1}$  a  $260 \text{ Bq.kg}^{-1}$ .

O  $^{40}\text{K}$  não apresentou concentrações significativas em todas as amostras de rocha fosfatada analisadas no presente trabalho.

#### **4.2 - Resultados da Concentração de $^{210}\text{Po}$**

Os resultados obtidos, por espectrometria alfa, para a determinação da concentração de polônio em amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada encontram-se nas tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

As concentrações de  $^{210}\text{Po}$  nas amostras de fosfogesso de procedência brasileira variaram de 53 a 704  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sendo que, os maiores valores encontrados foram os provenientes da procedência A. Nas amostras de rocha fosfatada, a variação da concentração de  $^{210}\text{Po}$  foi de 220 a 1433  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . Os resultados obtidos por espectrometria alfa mostraram que o polônio está presente nas amostras analisadas em quantidades significativas. As amostras da procedência A apresentaram os níveis mais altos de radioatividade, tanto para a rocha fosfatada quanto para o fosfogesso, enquanto que as amostras da procedência D apresentaram os menores valores de concentração.

Tabela 4.3- Concentração de  $^{210}\text{Po}$  obtido por espectrometria alfa em amostras de fosfogesso ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Procedência	Fosfogesso	
	Po-210	Rendimento químico (%)
A1 (4)	801±62	59±16
A2 (2)	541±61	55±4
A3 (4)	690±55	54±11
Média	704±113	56±11
B1 (2)	134±31	40±17
B2 (2)	125±15	48±7
B3 (2)	115±9	47±7
Média	124±18	47±7
C1 (2)	344±40	45±5
C2 (2)	280±1	49±1
C3 (2)	286±11	54±5
Média	303±36	50±5
D1 (2)	53±1	48±3
Gesso Natural (2)	12±2	41±1

(\*) = número de amostras analisadas

Tabela 4.4 - Concentração de  $^{210}\text{Po}$  obtido por espectrometria alfa em amostras de rocha fosfatada ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Procedência	Rocha fosfatada	
	Po-210	Rendimento químico (%)
A1 (3)	1739±328	69±6
A3 (4)	1205±184	56±14
Média	1433±366	62±12
B1 (2)	262±9	53±2
B2 (2)	180±8	50±13
B3 (2)	198±9	39±8
Média	220±47	51±8
C1 (2)	606±17	60±1
C2 (2)	781±200	46±9
C3 (2)	640±39	53±4
Média	675±125	53±7

(\*) = número de amostras analisadas

Existem poucos dados na literatura referentes a quantificação de  $^{210}\text{Po}$  em amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada. Bolívar e col (1995) determinaram as concentrações de  $^{210}\text{Po}$  presente em amostras de rocha fosfatada do Senegal, de Marrocos e do Congo, e os valores obtidos apresentaram uma variação de 931 a 1303  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . Hull e Burnett (1996) realizaram um levantamento da radioatividade presente em amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada da Flórida, por meio da determinação da concentração de  $^{238}\text{U}$  e seus produtos de decaimento  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$ . Os resultados obtidos para a concentração de  $^{210}\text{Po}$ , nas amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada, apresentaram um intervalo de variação de 365 a 1210  $\text{Bq.kg}^{-1}$  e de 870 a 1840  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados obtidos no presente trabalho, para a concentração de  $^{210}\text{Po}$  nas amostras de fosfogesso e rocha fosfatada da procedência A, encontram-se dentro do

intervalo de concentração encontrado por Hull e Burnett (1996), nas amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada da Flórida. As amostras das procedências B, C e D, por outro lado, apresentaram concentrações de  $^{210}\text{Po}$  inferiores àquelas observadas por Hull e Burnett (1996) e Bolívar e col (1995).

O rendimento químico de recuperação do polônio para estas análises foi satisfatório, com valores variando de 39 a 69%, levando-se em consideração que no método radioquímico para a separação isotópica e posterior deposição do polônio, ocorrem perdas por volatilização. Para minimizar este problema, a deposição espontânea do polônio foi realizada com temperatura controlada, sob agitação mecânica constante por um período de tempo de 4 horas, estabelecido por meio de testes realizados durante a implementação da metodologia proposta neste trabalho.

Os resultados das tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 confirmam que as séries de decaimento naturais, em particular  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{210}\text{Po}$ , estão praticamente em equilíbrio radioativo na rocha fosfatada. Este equilíbrio é quebrado durante o processo de fabricação do ácido fosfórico, o que é claramente mostrado nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, onde as concentrações de Ra, Th e Po presentes nas amostras de fosfogesso são apresentadas em função das concentrações correspondentes na rocha fosfatada. Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, pode-se observar que existe uma boa correlação entre as concentrações dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{210}\text{Po}$  no fosfogesso e as respectivas concentrações na rocha fosfatada. Se a razão de massa rocha fosfatada : fosfogesso, de 1:1,7, for levada em consideração, a inclinação das retas apresentadas nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 pode indicar a porcentagem dos radionuclídeos Ra, Th e Po que migram da rocha fosfatada para o fosfogesso. Os resultados obtidos mostram que 98% do  $^{226}\text{Ra}$ , 81% do  $^{232}\text{Th}$  e 67% do  $^{210}\text{Po}$  migram para o fosfogesso. O  $^{226}\text{Ra}$  é incorporado pelo fosfogesso

devido ao seu comportamento químico ser semelhante ao cálcio, este fato também foi reportado por outros autores (Rutherford e col, 1994; Hull e Burnett, 1996). A tendência do  $^{210}\text{Po}$  de se concentrar no fosfogesso (67%), observada no presente trabalho, também foi comprovada por Hull e Burnett (1996). Pode-se concluir que a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Po}$  no fosfogesso é diretamente proporcional à concentração desses radionuclídeos na rocha fosfatada, indicando que a incorporação desses radionuclídeos no fosfogesso é controlada principalmente pela quantidade presente na matéria prima. Os resultados obtidos para o  $^{232}\text{Th}$ , no presente trabalho, indicam que 81% deste radionuclídeo está se concentrando no fosfogesso. Entretanto, os dados obtidos por Hull e Burnett (1996) não confirmam esta tendência. Pode-se concluir, portanto, que o processo químico de fabricação do ácido fosfórico também tem uma influência significativa no comportamento químico dos radionuclídeos presentes.

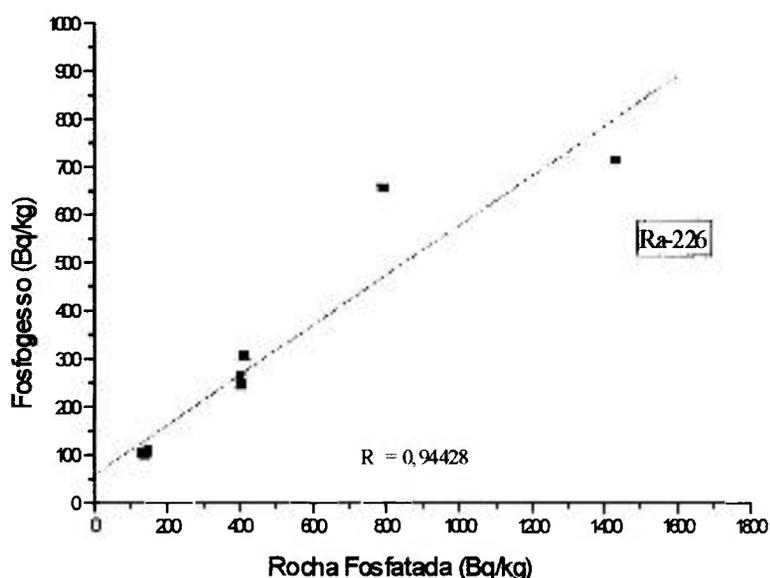


Figura 4.1 – Relação da concentração de  $^{226}\text{Ra}$  no fosfogesso em função da rocha fosfatada ( $y = 0,521 x + 57,835$ ).

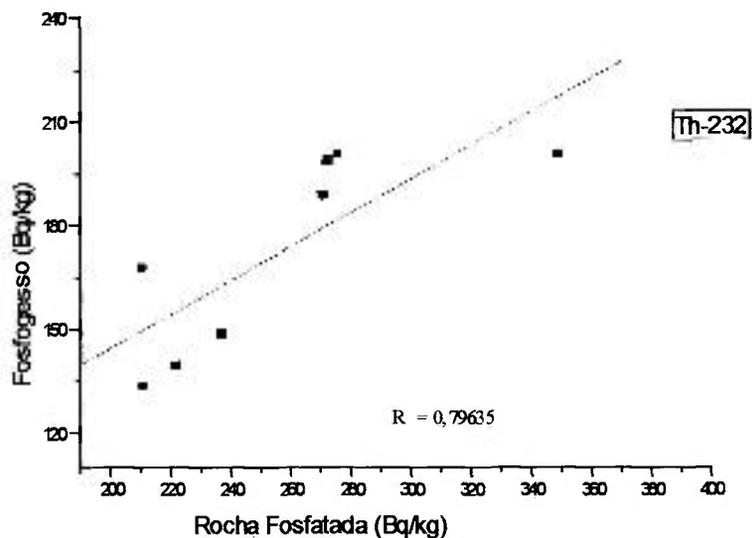


Figura 4.2 – Relação da concentração de  $^{232}\text{Th}$  no fosfogesso em função da rocha fosfatada ( $y = 0,489 x + 46,826$ ).

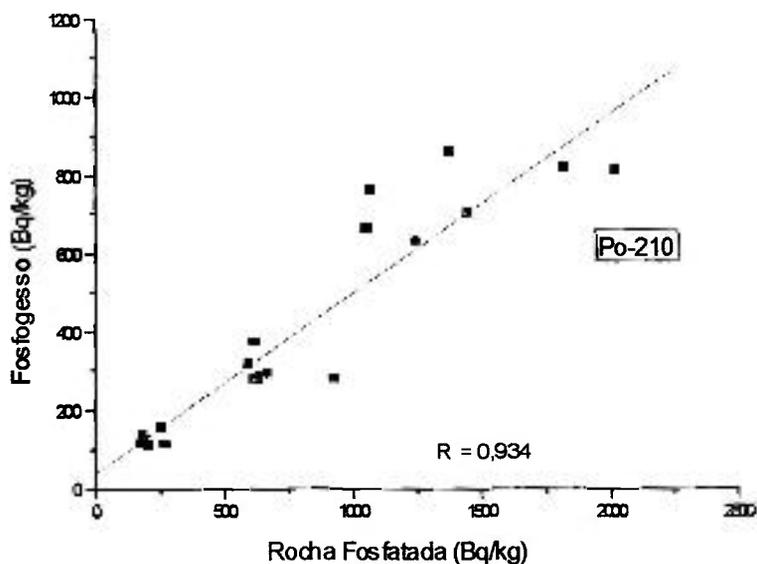


Figura 4.3 – Relação da concentração de  $^{210}\text{Po}$  no fosfogesso em função da rocha fosfatada ( $y = 0,459 x + 39,389$ ).

### 4.3 – Avaliação do Impacto Radiológico Causado pelo Uso de Fosfogesso Como Material de Construção

Para se avaliar o incremento de dose causado pelo uso de fosfogesso como material de construção, foram utilizadas as equações descritas no item 2.2. Substituindo-se os valores encontrados para as concentrações médias de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ , obtidos para o fosfogesso nacional de diferentes procedências (tabela 4.1), nas equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, obtém-se os resultados apresentados a seguir:

Equações	Procedência			
	A	B	C	D
2.1	2,6	0,9	1,4	0,08
2.2	7,0	1,0	3,0	0,2
2.3	1,0	0,3	0,5	0,03
2.4	3,2	1,1	1,8	0,1

Quando são utilizados os valores de concentração dos radionuclídeos de interesse da procedência D, verifica-se que este pode ser utilizado na construção civil, sem que isto acarrete algum tipo de risco adicional do ponto de vista radiológico. O mesmo foi observado com o fosfogesso da procedência B, cujos valores aproximados não excederam o limite estabelecido. No caso da aplicação da equação 2.3, todo o fosfogesso brasileiro pode ser utilizado sem problemas. O fosfogesso das procedências A e C são os mais críticos em termos de irradiação interna, ocasionando doses acima do limite de  $1 \text{ mSv.ano}^{-1}$ .

Pode-se concluir, portanto, que a escolha do modelo a ser adotado para se avaliar o impacto radiológico da utilização do fosfogesso como material de construção, é de extrema importância. Modelos mais restritivos, que

consideram a inalação do radônio, podem inviabilizar a utilização do fosfogesso de algumas procedências. Por outro lado, modelos menos restritivos permitem a utilização de todo o fosfogesso de procedência nacional. Convém ressaltar que para todos os modelos utilizados foi considerado, de forma conservativa, que todas as paredes do quarto padrão são constituídas exclusivamente de fosfogesso. É claro que medidas mitigadoras tais como, misturar o fosfogesso com outros materiais de construção ou mesmo utilizar uma mistura de fosfogessos de várias procedências, pode implicar em valores aceitáveis para qualquer um dos modelos estudados.

#### 4.4 - Resultados do Índice de Rádio Equivalente

As concentrações de Ra, Th e K presentes nas amostras também foram comparadas com o índice de rádio equivalente, apresentado no item 2.3. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Índice de rádio equivalente para as amostras de fosfogesso de procedência nacional ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )

Procedência	$\text{Ra}_{\text{eq}}$
A	958
B	328
C	536
D	34

Os índices de rádio equivalente nas amostras de fosfogesso variaram de 34 a 958  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . A faixa de variação se mostrou bastante ampla porém dentro do intervalo encontrado na literatura (Beretka e Mathew, 1985 ; Shukla e col, 1995). A determinação do índice de rádio equivalente permite que se

faça uma comparação direta da concentração presente no fosfogesso nacional com o valor limitante de radioatividade de  $370 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$ . Este valor foi estabelecido pela USEPA, 1992 para a utilização do fosfogesso para fins de agricultura.

#### 4.5 – Resultado da Taxa de Dose Equivalente Efetiva Interna e Externa

A taxa de dose equivalente efetiva interna e externa, recebida por um morador de um quarto padrão, supondo-se que o material de construção utilizado é fosfogesso, foi calculada de acordo com as equações 2.6, 2.7 e 2.8, descritas no item 2.4.1. Substituindo-se os valores médios de concentração de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{40}\text{K}$ , presentes no fosfogesso de várias procedências, obtém-se os resultados apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Taxa de dose equivalente efetiva interna e externa ( $\text{mSv.ano}^{-1}$ )

Taxas de Dose Equivalente Efetiva	Procedência			
	A	B	C	D
Externa	2,9	1,0	1,6	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Interna devido inalação de $^{222}\text{Rn}$	6,5	1,0	2,5	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Interna devido inalação de $^{220}\text{Rn}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Confirmando as conclusões obtidas no item 4.3, verifica-se que a utilização do fosfogesso das procedências B e D não apresenta nenhum risco radiológico, em termos de irradiação interna e externa. A utilização do fosfogesso das procedências A e C implicaram em doses totais (externa mais interna) acima de  $2 \text{ mSv.ano}^{-1}$ . Esse limite de  $2 \text{ mSv.ano}^{-1}$  corresponde à média total da taxa de dose encontrada em moradias na Áustria, decorrente do

material de construção (Steger e col, 1992). Outro dado interessante é que a taxa de dose equivalente efetiva devida à inalação do  $^{220}\text{Rn}$  é desprezível em relação à inalação do  $^{222}\text{Rn}$ .

## CAPÍTULO 5

### Conclusões

As concentrações encontradas no fosfogesso estudado no presente trabalho apresentaram valores variando de 22 Bq.kg<sup>-1</sup> a 699 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>226</sup>Ra, de 8 Bq.kg<sup>-1</sup> a 185 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>232</sup>Th e de <4,2 a 25 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>40</sup>K. Na matéria prima, rocha fosfatada, os valores encontrados variaram de 138 Bq.kg<sup>-1</sup> a 115 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>226</sup>Ra, de 251 Bq.kg<sup>-1</sup> a 260 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>232</sup>Th e de 23 a 29 Bq.kg<sup>-1</sup> para o <sup>40</sup>K.

Os resultados obtidos para a atividade do <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K no fosfogesso brasileiro indicaram que o intervalo de concentração é bastante amplo, porém dentro do intervalo encontrado na literatura.

As concentrações de <sup>210</sup>Po nas amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada analisadas, variaram de 53 Bq.kg<sup>-1</sup> a 704 Bq.kg<sup>-1</sup> e de 220 Bq.kg<sup>-1</sup> a 1433 Bq.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Embora não tenham sido encontrados dados referentes à caracterização de <sup>210</sup>Po em amostras de fosfogesso de procedência nacional, verificou-se que o intervalo de concentração encontrado é da mesma ordem de grandeza das amostras de fosfogesso da Flórida.

Aproximadamente 98% do <sup>226</sup>Ra, 81% do <sup>232</sup>Th e 67% do <sup>210</sup>Po presentes na matéria prima, rocha fosfatada, migram para o fosfogesso. A tendência do rádio e do polônio de se concentrar no fosfogesso observada no presente trabalho, foi também comprovada por outros autores. Portanto, a concentração de <sup>226</sup>Ra e <sup>210</sup>Po no fosfogesso é diretamente proporcional à concentração desses radionuclídeos na rocha fosfatada, indicando que a

incorporação desses radionucléios no fosfogesso é controlada principalmente pela quantidade presente na matéria prima.

O resultado obtido para o tório, no presente trabalho, de que 81% deste radionucléio está se concentrando no fosfogesso não foi confirmado por outros autores, que afirmam que este radionucléio se concentra no ácido fosfórico. Pode-se concluir, portanto, que o processo químico de fabricação de ácido fosfórico tem uma influência significativa no comportamento químico dos radionucléios estudados.

A metodologia aplicada para a determinação de  $^{210}\text{Po}$  apresentou resultados satisfatórios, com precisão e exatidão de 5,6% e 5,7% para o padrão de referência IRD 009 e de 2,3% e 8,8% para o padrão de referência IAEA-300, respectivamente. Convém ressaltar que não foram encontrados dados na literatura referentes à quantificação de  $^{210}\text{Po}$  em amostras de fosfogesso e de rocha fosfatada de origem nacional. Portanto, os valores de concentração de  $^{210}\text{Po}$  obtidos neste trabalho são inéditos.

Quanto às implicações radiológicas de se utilizar o fosfogesso como material de construção pode-se concluir que a escolha dos modelos disponíveis na literatura é de extrema importância. Modelos mais restritivos, que consideram a inalação do radônio, podem inviabilizar a utilização do fosfogesso de algumas procedências. Por outro lado, modelos menos restritivos permitem a utilização de todo o fosfogesso de procedência nacional. Convém ressaltar que para todos os modelos utilizados foi considerado, de forma conservativa, que todas as paredes do quarto padrão são constituídas exclusivamente de fosfogesso. É claro que medidas mitigadoras tais como, misturar o fosfogesso com outros materiais de construção ou mesmo utilizar uma mistura de fosfogessos de várias

procedências, pode implicar em valores aceitáveis para qualquer um dos modelos estudados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- ACKERS, J.G.; BOSNJAKOVIC, B.F.M.; STRACKEE, L. Limitation of radioactivity concentrations in building materials based on a practical calculation model. *Radiat. Prot. Dosim.*, 7(1-4): 413-416, 1984.
- ARMAN, A.; SEALS, R.K. A preliminary assessment of utilization alternatives for phosphogypsum. *Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum*, vol.2, pp. 562-575, Orlando, FL, 1990. FIRP Pub. n° 01-060-083.
- AVERITT, D.W.; GLIKSMAN, J.E. Free water in phosphogypsum. *Fert. Res.* 24: pp. 57-62, 1990.
- BECKER, P. Phosphate and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the wet process. *Fert. Sci. Technol. Ser.*, vol.6, pp. 752, 1989.
- BERETKA, J. and MATHEW, P.J. Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Phys*, 48:87-95, 1985.
- BERISH, C.W. Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida. . *Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum*, vol.2, pp.1-29, Orlando, FL, 1990. FIRP Pub n° 01-060-083.
- BOLÍVAR, J.P.; GARCÍA-TENÓRIO, R.; GARCÍA-LÉON, M. Enhancement of natural radioactivity in soils and salt-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. *Sci. Total Environ.* v.173/174, pp.125-136, 1995.
- BOU-RABEE, F.; BEM, H. Natural radioactivity in building materials utilized in the state of Kuwait. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 213 (2):143-149, 1996.
- BURNETT, W.C.; SCHULTZ, M.K.; HULL, C.D. Radionuclide flow during the conversion of phosphogypsum to ammonium sulfate. *J. Environ. Radioact.*, 32: 33-51, 1996.

- CAMPOS, M.P. *Avaliação do impacto radiológico provocado por materiais de construção em moradores de casas populares*. Dissertação de mestrado. São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1994.
- CARMICHAEL, J.B. Worldwide production and utilization of phosphogypsum. *Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum*, vol. 1, pp.105-116, Miami, FL, 1988. FIRP Pub n° 01-037-055.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radioativas. *CNEN NE 6.05*. Rio de Janeiro, 1985.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Licenciamento de Instalações Radioativas. *CNEN NE 6.02*. Rio de Janeiro, 1989.
- COTTENS, E. Actions against radon at the international level. *Proceedings of the Symposium SRBII Journee Radon*. Royal Society of Engineers and Industrials of Belgium. Brussels, 1990.
- DAMASCENO, E.C.; LIMA, J.R.B. Aproveitamento de resíduos da indústria de mineração: o fosfogesso gerado pela solubilização de concentrados fosfáticos. *Congresso Italo Brasileiro de Engenharia Mineraria, 3*: pp.26-27, Verona, set. 1994.
- EISENBUD, M. *Environmental Radioactivity*. Orlando, Academic Press, 1987.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Radiological impact caused by emissions of radionuclides into air in the United States. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. *EPA-520/7/79-006*, 1979.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Potential uses of phosphogypsum and associated risks. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. *PB-92-19054*, 1992.
- FIGGINS, P.E. *The radiochemistry of polonium*. Mound Laboratory Miamisburg, Ohio. 1961.

- GUIMOND,R.J. Radium in fertilizers. *In: The environmental behaviour of radium*. International Atomic Energy Agency. Technical Report Series, 310. Vol.2.c.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*, pp. 629, Boston, 1980.
- HULL,C.D.;BURNETT,W.C. Radiochemistry of Florida phosphogypsum. *J. Environ. Radioact*, 32: pp. 213-238, 1996.
- HOLM,E. Review of alpha-particle spectrometric measurements of actinides. *J. Appl. Radiat. Isto.*, 35 (4): 285-290, 1984.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, IAEA. International basic safety standards for protection against ionizing radiation and for the safety of radiation sources. *Safety Series 115*, Vienna, 1996.
- KNOLL,G.F. *Radiation detection and measurements*. John Wiley & Sons, 1989.
- KOBLINGER,L. Calculation of exposure rates from gamma sources in walls of dwelling rooms. *Health Phys.*, 34: 459-463, 1978.
- KRIEGER,R. Radioactivity of construction materials. *Betonwerk Fertigteil-Techn.*, 47: pp. 468, 1981.
- LEHR,J.R.;MACCELLAN,G.H. A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application. *Bull. Y-43*, 1972.
- MALANCA,A.;PESSINA,V.;DALLARA,G. Radionuclide content of building materials and gamma ray dose rates in dwellings of Rio Grande do Norte, Brazil. *Radiat. Prot. Dosim.*,48: 199-203, 1993.
- MALANCA,A.;PESSINA,V.;DALLARA,G.;LUCE,C.N.;GAIDOLFI,L. Natural radioactivity in building materials from the Brazilian state of Espírito Santo. *Appl. Radiat. Isto.*, vol.46, n°12, pp.1387-1392, 1995.

- McKELVEY, V.E.; CARSWELL, L.D. Uranium in phosphorite formation, peaceful uses of atomic energy. *Proc. Int. Conf. Geneva*, vol.6, pp. 551-561. United Nations, New York, 1955.
- MENZEL, R.G. Uranium, radium and thorium content in phosphate rocks and their possible radiation hazard. *J. Agric. Food Chem.*, 16: 231-234, 1968.
- ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT OECD. Exposure to radiation from the natural radioactivity in building materials. Report by a Group of Experts of the OECD Nuclear Energy Agency, France, 1979.
- OTHMAN I.; MAHROUKA, M. Radionuclide content in some building materials in Syria and their indoor gamma dose rate. *Radiat. Prot. Dosim.*, 55: 299-304, 1994.
- QUINDOS, L.S.; NEWTON, G.J.; WILKENING, M.H. On the dose rate indoors from building materials. *Radiat. Prot. Dosim.*, 19: 125-128, 1987.
- RAYA, J.P.B. *Aplicaciones de la espectrometría gamma y alfa al estudio del impacto radiactivo producido por industrias no nucleares*. Tese de doutorado. Sevilla. Universidad de Sevilla. 1995.
- RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci. Total Environ.* v.149, p.1-38, 1994.
- SAITO, R.T. *Determinação de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  em amostras marinhas e aerossóis*. Dissertação de mestrado. São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1996.
- SAMPO-90. Camberra Nuclear. Cise 512 Sampo-90 user manual.
- SHUKLA, V.K.; SADASIVAN, S.; SUNDARAM, V.K.; NAMBI, K.S.V. Assessment of gamma radiation exposure inside a newly constructed building and a proposed regulatory guideline for exposure control from natural radioactivity in future buildings. *Radiat. Prot. Dosim.*, 59: 127-133, 1995.
- STEGER, F.; KUNSCH, B.; BUCHNER, I. Önorm S 5200: Radioactivity in building materials (a standard in Austria to limit natural radioactivity in building materials). *Radiat. Prot. Dosim.*, 45: 721-722, 1992.

STRANDEN,E. Radioactivity of building materials and the gamma radiation in dwellings. *Phys. Med. Biol.*, 24(5): 921-930, 1979.

SWEDJERMARK,G.A. *The ionizing radiation in dwellings related to the building materials*. National Institute of Radiation Protection. SS1: 1977-004, Stockholm, 1977.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). *Sources and effects of ionizing 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. Sales n°88 IX.7. 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 effluente and Environmental Monitoring at Uranium Mills*. April, (Regulatory Guide 4.14), 1980.

VENTURINI,L.;NISTI,M.B. Natural radioactivity of some Brazilian building materials. *Radiat. Prot. Dosim.*,71: 227-229, 1997.

WICKE,A; *Untersuchungen zur frage der natürlichen radioaktivität der luft in wohn-und aufenthaltsräumen*. Tese de doutorado. Gieszen, Alemanha, 1979.

ZIKOVSKY,L.;KENNEDY,G. Radioactivity of building materials available in Canada. *Health Phys.*, 63: 449-452, 1992.