

56

CETEM

Série Estudos & Documentos

Impactos Radiológicos da Indústria do Fosfato

**Horst Monken Fernandes
Mônica A. Pires Rio
Mariza R. Franklin**

Presidência da República

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

EDUARDO CAMPOS

Ministro da Ciência e Tecnologia

LUÍS MANUEL REBELO FERNANDES

Secretário Executivo

AVÍLIO FRANCO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Mineraiis

ANTONIO RODRIGUES DE CAMPOS

Coordenador de Apoio as Micro e Pequenas Empresas

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

FERNANDO FREITAS LINS

Coordenador de Assessoramento Tecnológico

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

ISSN 0103-6319

Coletânea Fertilizantes - IV

Impactos Radiológicos na Indústria do Fosfato

HORST MONKEN FERNANDES

Chefe do Serviço de Avaliação de Impacto Ambiental do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN)

D.Sc. Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense (UFF/RJ)

MÔNICA A. PIRES DO RIO

Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN). D.Sc. Biotecnologia Nuclear – Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

MARIZA R. FRANKLIN

Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) – M.Sc. Engenharia Civil – COPPE/UFRJ

CETEM / MCT
2004

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

CONSELHO EDITORIAL

Editor

Carlos César Peiter

Subeditor

Maria Laura Barreto

Conselheiros Internos

Francisco E. de Vries Lapido-Loureiro

Francisco R. C. Fernandes

Gilson Ezequiel Ferreira

Conselheiros Externos

Alfredo Ruy Barbosa (Consultor)

Gilberto Dias Calaes (ConDet)

José Mário Coelho (CPRM)

Rupen Adamian (UFRJ)

Saul Barisnik Suslick (UNICAMP)

A **Série Estudos e Documentos** publica trabalhos que busquem divulgar estudos econômicos, sociais, jurídicos e de gestão e planejamento em C&T, envolvendo aspectos tecnológicos e/ou científicos relacionados à área minero-metalúrgica.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro CAPA

Dayse Lúcia Moraes Lima **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**

Fernandes, Horst Monken

Impactos radiológicos da indústria do fosfato/Horst Monken Fernandes; Mônica A. Pires do Rio; Mariza R. Franklin. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

46 p. (Série Estudos e Documentos, 56)

1.Fosfato. I. Título. II. Rio, Mônica A. Pires. III. Franklin, M. R. IV. Série. V. Centro de Tecnologia Mineral.

ISBN 85-7227-194-5

ISSN 0103-6319

CDD 668.62

Sumário

Resumo	6
Abstract	8
1. Introdução	9
2. Processamento do minério de fosfato: lixiviação ácida	11
3. Fluxos de matérias e radionuclídeos seguindo-se a acidulação com ácido sulfúrico	12
4. Resíduos do processo com ácido sulfúrico	14
5. Fluxos de materiais, resíduos e radionuclídeos no processo com ácido clorídrico	16
6. Fluxos de materiais, resíduos e radionuclídeos no processo com ácido nítrico	18
7. Produção de fósforo elementar através do processo térmico	19
8. Concentração de radionuclídeos em fertilizantes	22
9. Utilização de subprodutos e resíduos	24
10. Estudo de caso	27
11. Recomendações e normas nacionais e internacionais	40
Referências bibliográficas	44

Resumo

Tem sido reconhecido que várias indústrias não-nucleares têm o potencial de causar impactos radiológicos ambientais e ocupacionais significativos. Estudos apontam que o principal problema dessas indústrias são os resíduos/rejeitos gerados no processo operacional. Estes materiais são conhecidos pelo acrônimo TENORM (do inglês Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material). Estes rejeitos/resíduos na realidade são classificados como sendo de baixo nível de radioatividade contendo radionuclídeos de meia-vida longa pertencentes às séries naturais do U-238 e Th-232. Desta forma, seu correto gerenciamento deve levar em consideração essas propriedades. Todavia, tais materiais podem também ser usados como insumos em atividades como a agricultura e construção civil. No caso da indústria do fosfato, a questão dos impactos radiológicos se relaciona então com a geração do fosfogesso, um resíduo/rejeito enriquecido nos isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra e com a presença de elementos radioativos, principalmente o urânio, nos fertilizantes. Este trabalho tem como objetivo fazer uma revisão dos aspectos radiológicos mais relevantes na indústria do fosfato discutindo os fluxos e concentrações de radionuclídeos envolvidos em diferentes rotas de produção, os impactos ambientais associados e os aspectos associados ao uso dos resíduos em diferentes situações. É ainda apresentado um estudo de caso a partir

dos dados coletadas em uma industria de fosfato no Brasil para o qual se adotou a metodologia desenvolvida pelo IRD/CNEN no Projeto Mineradoras (1994 – 1999) onde foram estudados os impactos radiológicos ambientais de diferentes industrias de mineração no Brasil.

Palavras chave: fosfato, fosfogesso, impactos radiológicos, TENORM.

Abstract

It has been recognized that several non-nuclear industries have the potential to cause significant environmental and occupational radiological impacts. The main issue arising from their operations is related to the generated wastes/residues. These materials are called TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material). They may be classified as low level, long lived radioactive wastes (although this classification is not completely adequate and may cause some problems if regulatory issues are taken into account). Despite all of these considerations, the material must be properly managed. On the other hand, they can also be used as building material and in the agriculture. In the case of the phosphate industry, the main radiological aspects are related to the phosphogypsum (enriched in ^{226}Ra and ^{228}Ra) and fertilizers (in which uranium isotopes may be of concern) generation. The objective of the present work was to review relevant information regarding the radiological aspects in the phosphate industry examining the radionuclide fluxes involved in different routes of production, the associated environmental impacts and the potential consequences of the use of the residues as building material and in the agriculture. A study case on one Brazilian phosphate industry is also presented.

Key words: phosphate, phosphogypsum, radiological impacts, TENORM

1. Introdução

Resíduos contendo NORM são gerados pela lavra e beneficiamento de rochas fosfáticas (fosforita) que é processada a ácido fosfórico e fósforo elementar. Estes dois produtos intermediários são então processados a fertilizantes fosfatados, detergentes, rações animais, aditivos em alimentos, pesticidas e outros produtos químicos.[1].

O fosfato em quantidades que justifiquem sua lavra, é concentrado por processos sedimentares, ígneos, biológicos e pelo intemperismo. O urânio pode ser incorporado nos minérios fosforíticos sedimentares através do processo da substituição iônica nos cristais carbonato-fluoroapatíticos ou por adsorção. Os fosforitos ígneos contêm menos urânio, porém se apresentam mais enriquecidos em tório. De uma forma geral, teores mais elevados de fosfato correspondem a teores mais elevados de urânio (50-300 ppm).

Aproximadamente 30 países produzem rocha fosfática para uso em mercados domésticos ou para exportação. Os principais países a suprirem rocha fosfática são aqueles do Norte da África, os EUA, a China e a antiga União Soviética. Rochas sedimentares são prioritariamente encontradas no norte e oeste da África, nos EUA, na China e na Austrália (correspondendo a, aproximadamente, 90% da produção mundial).

Para se compreender a distribuição de elementos radioativos ao longo do processo de beneficiamento da rocha fosfática é preciso entender como as diferentes etapas tecnológicas afetam os radionuclídeos associados ao minério.

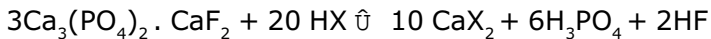
Geralmente, o material inicial para a produção do ácido fosfórico é o minério de fosfato beneficiado. Durante o beneficiamento, as partículas de fosfato são separadas do resto do minério. O beneficiamento pode ser bastante simples; apenas uma catação, ou peneiramento, sendo o material de desmonte empilhado ou retornado à mina; ou muito elaborado, incluindo a lavagem, etapas de flotação, produzindo rejeitos argilo-fosfáticos e rejeitos arenosos. Os rejeitos argilosos são armazenados em

grandes áreas de deposição. Os rejeitos arenosos podem ser retornados à mina e usados como *back-fill* em outras áreas lavradas. Podem ser usados também para construção de bacias de rejeito ou misturados com os rejeitos argilosos de forma a reduzir o tempo de decantação destes. Em geral, o beneficiamento não aumenta a concentração de radionuclídeos.

2. Processamento do minério de fosfato: lixiviação ácida

O processamento do minério de fosfato, para produzir produtos intermediários, pode ser feito pela lixiviação ácida do minério, resultando no ácido fosfórico, ou pela produção do fósforo elementar em fornos.

A produção comercial do ácido fosfórico e dos produtos de aplicação do fosfato procedem desde o depósito do minério fosfático natural (acima de todos a apatita à $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, fosforita à $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$) através do tratamento com ácidos fortes (ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico). A conversão da apatita acontece de acordo com a equação geral (onde X = ácido):



O ácido fosfórico (H_3PO_4) decorrente do tratamento com o ácido (HX) é separado e, então, processado.

3. Fluxos de matérias e radionuclídeos segundo-se a acidulação com ácido sulfúrico

A grande maioria das acidulações (95%) são feitas com ácido sulfúrico, o que leva à formação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), que não é muito solúvel na mistura resultante da reação. Os cristais de gesso sólido precipitam e podem ser facilmente separados do ácido fosfórico bruto por filtração, após um processo de lavagem. Uma etapa de neutralização pode ser incluída. A menos que o ácido fosfórico seja usado para a produção de fertilizantes, ele é purificado na extensão necessária do seu próximo uso. A purificação do ácido fosfórico é feita através da extração por solvente. Em termos de números redondos, a produção de 1 tonelada de fosfato (P_2O_5) resulta na geração de 4 a 5 toneladas de fosfogesso [2], [3], [4], [5]. Há variações deste esquema (Figura 1) em uso, principalmente para se alcançar quantidades mais limpas e concentradas de ácido fosfórico.

De maneira geral, 80% do ^{226}Ra , 30% do ^{232}Th e 14% do ^{238}U se depositam no fosfogesso. O urânio e o tório se tornam enriquecidos no fertilizante em, aproximadamente, 150% do valor original. Entretanto, a quantidade de radioatividade que é fracionada no gesso varia significativamente.

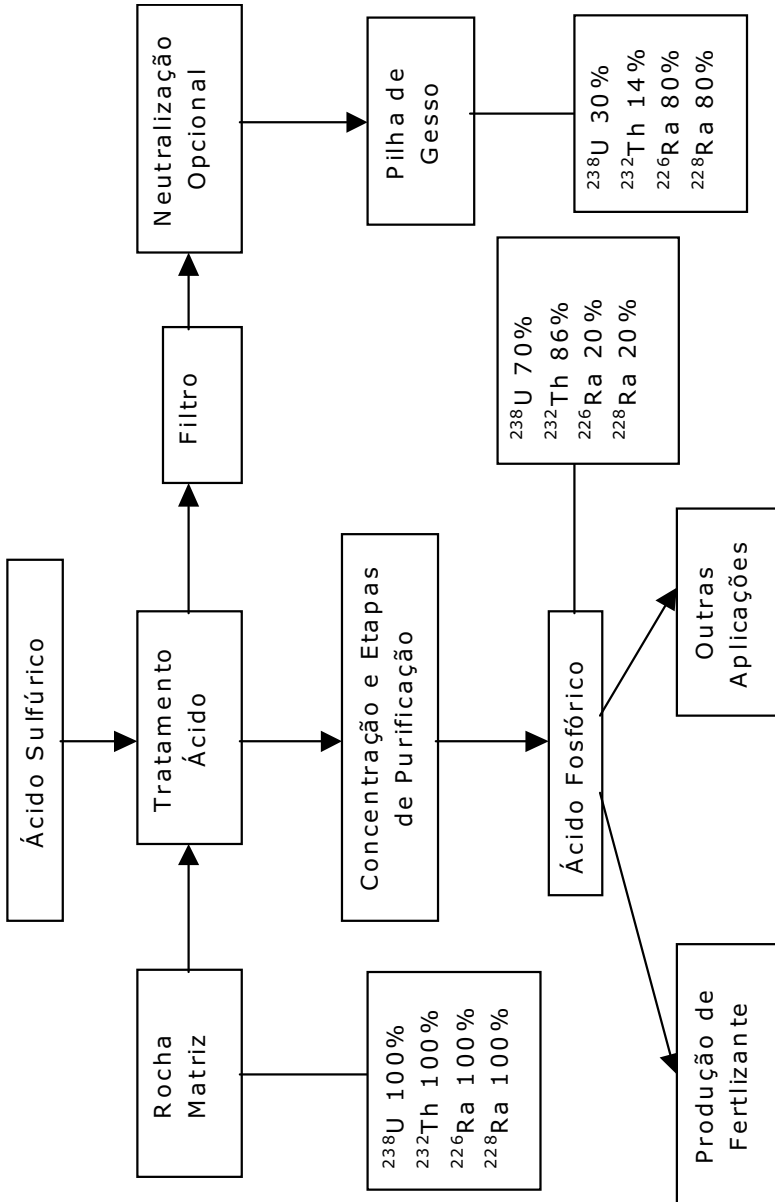


Figura 1: Fluxo do processo de extração de fósforo com ácido sulfúrico.

4. Resíduos do processo com ácido sulfúrico

O fosfogesso é o principal rejeito gerado pela via úmida da produção do ácido fosfórico. O fosfogesso é transferido como uma polpa para as áreas de deposição. O fosfogesso tanto pode ser depositado em pilhas ou liberado em rios ou no oceano. Estas áreas de deposição, que são referidas na literatura como pilhas de fosfogesso, são geralmente construídas em áreas virgens ou áreas exauridas pela lavra, com pouco ou nenhuma preparação da terra. Cada unidade de produção de ácido fosfórico pode ter uma ou mais pilhas de fosfogesso. Estas pilhas podem ser cobertas com água. As concentrações de atividade do Ra no gesso podem variar desde o background até 2 Bq.g^{-1} . A Tabela 1 mostra concentrações de radionuclídeos encontradas no fosfogesso em alguns países.

Outras linhas de geração de rejeitos no processo do ácido fosfórico decorrem da deposição de pequenas quantidades de incrustação nas tubulações do processo, nos tanques de recebimento e nos filtros usados para filtrar o gesso a partir do ácido. A Tabela 2 mostra as concentrações de radionuclídeos observadas em incrustações.

Tabela 1: Concentrações de radionuclídeos no fosfogesso [Bq.kg^{-1}].

País	^{226}Ra	^{238}U	^{210}Pb	^{210}Po	^{232}Th
EUA	270 - 1358	22 - 451	348 - 1853	355 - 1765	11
Europa	15 - 1700	500	1300	900	10
África do Sul	45 - 48	64 - 73	76 - 132		205 - 284
Austrália	280 - 350	10 - 24	320 - 440	150 - 360	4-7

Tabela 2: Concentração de radionuclídeos em incrustações [Bq.g^{-1}]

País	^{226}Ra	^{238}U	^{210}Pb	^{210}Po	^{232}Th
EUA	333000				
Europa	370000				
África do Sul	70 - 4470	66 - 3510			918 - 11000
Austrália	3 - 3900		30 - 1300	5 - 112	
Brasil	52 - 889	52 - 132	45 - 186		24 - 189

Todavia, o montante destes rejeitos não é muito significativo se comparado com o volume de fosfogesso produzido, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Distribuição de ^{226}Ra no material depositado nas pilhas de fosfogesso na IMC Fertilizers, INC, Mulberry/Florida [6].

Material	Quantidade Anual	Fluxo de ^{226}Ra [GBq.a ⁻¹]	Concentração de ^{226}Ra [Bq.g ⁻¹]
Fosfogesso	8,25 x 10 ⁶ t	7922	0,96
Incrustações	2500 t	83	33
Filtros	1170 filtros de mangas	6,7	-
Tubulações	20 t	0,67	33
Partes dos Filtros	3 partes	0,044	-

Rejeitos deste tipo são atualmente dispostos em pilhas de gesso ou em caso de descargas, para rios e oceano [6]. A tabela 3 mostra que, para uma dada instalação, a maior parte do ^{226}Ra é estocada junto ao fosfogesso (98,9% do total do inventário do ^{226}Ra). Os filtros de manga e os seus componentes contribuem somente com 0,083% ou, respectivamente, 0,0006% do total. Assim sendo, a disposição destes tipos de rejeitos não contribui significativamente para as exposições resultantes, tanto via liberação de materiais radioativos para as águas superficiais e subterrâneas, quanto pela via atmosférica, através da liberação de radônio, desde que estes rejeitos excedentes não sejam removidos das pilhas. Todavia, numa perspectiva de longo prazo, problemas radiológicos podem ser observados, uma vez que a remoção dos rejeitos excedentes não pode ser excluída dentro de um cenário de centenas a milhares de anos. Para reduzir os riscos futuros de uma remoção ou reuso dos rejeitos excedentes, regulamentações específicas, controle e manuseio são necessários.

Alguns países têm elaborado sistemas para gerenciar estes rejeitos. Na Holanda, por exemplo, as incrustações são empacotadas em *containers* para o armazenamento de longo prazo na instalação da COVRA [7].

5. Fluxos de materiais, resíduos e radionuclídeos no processo com ácido clorídrico

O processo com ácido clorídrico foi desenvolvido pelo Instituto de Mineração de Israel (IMI) nos idos de 1950 [8,9]. Ele não é empregado, de forma geral, tanto na Europa quanto nos EUA. Neste processo, o minério é tratado com ácido clorídrico trazendo o ácido fosfórico e o cloreto de cálcio para solução. Os sólidos de CaF_2 são dispostos juntos com a linha de CaCl_2 como rejeitos. O fluxograma de processo da rota clorídrica é comparável com o esquema apresentado na Figura 1, exceção feita aos rejeitos produzidos e a distribuição dos radionuclídeos. Todo o ^{226}Ra no fosfato bruto é liberado com o efluente de CaCl_2/F_2 , sendo que a maior parte deixará o sítio.

Na planta de Tessenderlo Chemie, na Bélgica, a rota clorídrica é usada para a produção do dicalciofosfato, que é predominantemente usado como aditivo nas rações animais [10]. Durante a extração do fósforo, sais de CaCl_2 e CaF_2 são produzidos como subprodutos, contendo a maior parte dos radionuclídeos. Na primeira fase do processo de extração do fósforo, a formação do fosfatomonocalcio, o CaF_2 formado é separado, filtrado e disposto como rejeito. Forma-se cerca de 0,5 t de CaF_2 por tonelada de P_2O_5 tratada. Na segunda fase do processo, o fosfato monocalcio é precipitado com fosfato di-cálcio e filtrado.

A solução de CaCl_2 é sempre liberada em águas superficiais, uma vez que o cloreto de cálcio não pode ser disposto em terra devido à sua alta capacidade de reter água. O contacto com pequenas quantidades de água teria o efeito de lavar a pilha muito rapidamente. O tratamento mais comumente aplicado, antes da liberação da solução de cloreto de cálcio, é a neutralização com carbonato de cálcio. Nesta etapa, a maior parte dos metais tóxicos no minério forma lamas insolúveis de hidróxido/carbonato, que podem ser removidas por decantação. Esta linha de rejeitos tem que ser

disposta como rejeitos sólidos tóxicos com alta solubilidade em condições ácidas. A borra contendo metais pesados de 2.000 a 4.000 Bq.kg⁻¹ de ²²⁶Ra é depositada. Também pó de ²³⁸U liberado do minério será precipitado pela adição de calcário e se somará ao CaF₂ no sítio de deposição, resultando em concentrações de U na faixa de 3.600 a 6.000 Bq.kg⁻¹ nos precipitados fluorofosfáticos [4]. As águas residuais contêm, depois da neutralização, predominantemente o CaCl₂ que permanece em solução e será depositado nas águas superficiais. A solução de CaCl₂ ainda contém 20 Bq.L⁻¹ de ²²⁶Ra. Outra etapa possível que antecede a liberação é a remoção específica do rádio. A adição de sulfato de bário ou cloreto de bário à solução de cloreto de cálcio permite a separação de um co-precipitado de (Ra,Ba)SO₄. Este pode ser removido pela filtração, e os cristais separados são, então, depositados. Devido ao fato da massa de rádio na solução ser muito pequena (menos de ppb), o processo é muito efetivo, mas deixa um rejeito de baixo volume com uma alta produção de radônio que demanda cuidados de disposição de longo prazo [4].

Alguns rejeitos adicionais podem estar presentes nas soluções usadas no processo de extração. Incrustações podem ser encontradas, mas em menor grau do que no processo com ácido sulfúrico. O CaF₂ é disposto em pilhas, que são geralmente construídas diretamente no solo virgem ou em áreas mineradas com pouca ou nenhuma preparação da superfície.

6. Fluxos de materiais, resíduos e radionuclídeos no processo com ácido nítrico

O processo com ácido nítrico foi desenvolvido pela BASF (Ludwigshafen, Alemanha) e somente entrou em operação muito recentemente. O minério é tratado com ácido nítrico, sendo que somente uma pequena parcela de sais é lavada. Após o tratamento com amônia, para neutralização, e com dióxido de carbono, para precipitação do carbonato de cálcio, há a geração de fosfato de amônio e nitrato de amônio, que são diretamente usados na produção de fertilizantes. O carbonato sólido formado pode ser usado novamente para produzir dióxido de carbono usado no processo, deixando o óxido de cálcio como resíduo. Este pode ser usado prioritariamente na produção de cimento.

A principal linha de produção de rejeito no processo nítrico é a de óxido de cálcio deixando o processo. Não há nenhuma análise detalhada da distribuição da radioatividade ao longo do processo, uma vez que este passou a ser usado muito recentemente. Espera-se a presença de urânio junto ao óxido de cálcio, sendo que outros contaminantes podem ser precipitados durante a etapa de neutralização com a amônia (como hidróxidos insolúveis). Se nenhum esquema de remoção de rádio for usado, o montante do radionuclídeo entrando no sistema deverá deixá-lo junto com o óxido de cálcio efluente.

O óxido de cálcio não pode ser depositado devido à alta solubilidade em água e devido ao alto valor de pH (11-12) da solução de lixívia resultante; nem pode ser descarregado em rios ou no mar. Ele tem que ser reutilizado, ou para o preenchimento (backfiling) das minas formadas, ou para a produção de cimento. Se o dióxido de carbono, usado no processo, não for produzido a partir do carbonato de cálcio, mas vier de outras fontes, o carbonato de cálcio remanescente pode ser facilmente disposto. O carbonato de cálcio é tão mais estável e menos lixiviável em condições ambientais normais do que o gesso.

7. Produção de fósforo elementar através do processo térmico

7.1 Fluxo de materiais durante o processo térmico

A rocha fosfática pode ser derretida em forno (1.400° C) com areia, óxido de ferro e carvão para a produção de fósforo elementar. O fósforo e o monóxido de carbono, liberados como gases, saem dos fornos por uma chaminé. Os gases provenientes dos fornos passam através de coletores de particulados e depois através de borrifadores condensadores, onde o fósforo é condensado e aprisionado (coletado) na água. Os sólidos residuais no forno contêm fósforo ferroso e silicato de cálcio (CaSiO_3), também conhecido como escória. A escória é o principal rejeito da produção do fósforo elementar, e o fósforo ferroso é considerado como sendo um subproduto. O último é usado em aços especiais, ligas, e pigmentos em tintas. [11]. A escória encerra praticamente todo o urânio, tório rádio e alguns isótopos de chumbo, enquanto que outra parte dos isótopos de chumbo e polônio deixam o forno na linha de gás em função da alta temperatura. Os filtros elétricos separam parte do conteúdo de radionuclídeos presentes no gás, enquanto que o polônio deixa o processo principalmente com os gases liberados

7.2 Fluxos de radionuclídeos e conteúdo nos resíduos do processo térmico

A quantidade de escória chega a 85% da matéria prima e contém a maior parte (93%) do ^{238}U , e ^{226}Ra [2] [4]. Este material pode ser usado para a construção de estradas. Em geral, os rejeitos também são usados como subprodutos (construção de estradas, argamassa, painéis).

A quantidade de particulados produzida no processo térmico é menor que 1% do minério bruto que entra no processo e contém

níveis de ^{210}Pb e ^{210}Po na ordem de $1.000 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ [12]. ^{210}Pb e ^{210}Po podem ser imobilizados no cimento.

De acordo com Baetsle [4], as concentrações de ^{226}Ra nas escórias variam na faixa entre 1.300 a $1.500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ e em torno de $1.100 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o ^{238}U .

7.3 Gerenciamento de resíduos

O método geral de gerenciamento das escórias na produção de fósforo elementar é o armazenamento ou disposição em pilhas de rejeito. O ^{210}Po e o ^{210}Pb no particulado podem ser imobilizados com cimento.

7.4 Impacto ambiental dos resíduos

Os impactos da produção de fosfato foram sumarizados recentemente no relatório da UNEP/UNIDO [13]. As liberações de rádio do produto da lixívia e do escoamento superficial das pilhas de fosfogesso são determinadas principalmente pela solubilidade do gesso, e geralmente é muito pequena. As doses radiológicas da ingestão de água contaminada ou de produtos alimentícios, depois da contaminação de águas superficiais e subterrâneas, são, geralmente, pequenas, mesmo para um indivíduo vivendo nas vizinhanças da pilha. Exposições devido à inalação de particulados e radônio são geralmente baixas devido, prioritariamente, à condição de saturação das pilhas de fosfogesso. Além disso, o gesso se consolida quando seco. A intrusão na área de deposição das pilhas de fosfogesso podem resultar em exposições mais elevadas, predominantemente relacionadas com o radônio e irradiação externa. Níveis de exposição da ordem de $0,3\text{mSv/h}$ na pilha são reportados [14;15].

A descarga de gesso em rios, pode resultar na contaminação das bordas do rio e aumentar a exposição de pessoas vivendo nas cercanias destas áreas, principalmente em função da exposição externa e exposição ao radônio.

Os problemas relacionados com a disposição das lamas de CaF_2 são comparáveis com os problemas de exposição potencial

aos depósitos de gesso, excetuando-se o fato que o primeiro também contém U e pode conter níveis mais elevados de rádio. As doses para um grupo crítico morando nas cercanias de um depósito de CaF_2 foram estimadas como sendo da ordem de $0,5 \text{ mSv.a}^{-1}$, sendo, principalmente, relacionadas ao radônio [2]. A disposição do CaCl_2 em águas superficiais, especialmente se o BaSO_4 não for empregado na recuperação do Ra, pode resultar em contaminações importantes dos sedimentos de rios e de suas margens.

As escórias dos fornos são um material vitrificado contendo radioatividade na matriz vítrea, resultando numa lixiviação limitada de radionuclídeos. Em adição a isto, a escória tem altos teores de carbonato, que também reduz a solubilidade dos radionuclídeos. Entretanto, documento da USEPA para o congresso americano sobre Rejeitos Especiais [16], apresenta evidências de contaminação de águas subterrâneas em vários sítios utilizados para a deposição de escórias de fosfato. Desta forma, e a despeito de todas as suas propriedades, as escórias podem ser suscetíveis à lixiviação significativa, dependendo das condições intempéricas locais.

8 . Concentrações de radionuclídeos em fertilizantes

O método mais tradicional de produção de fertilizantes que está gradualmente se extinguindo consiste na adição de H_2SO_4 ou H_3PO_4 à rocha fosfática para a formação de $Ca(H_2PO_4)_2$. Este produto é usado nesta forma como fertilizante. Este tipo de fertilizante contém quantidades variáveis de U-Ra-Th, dependendo do ácido utilizado na acidulação do minério de fosfato. Para a produção de superfosfatos normais, minérios de alto teor de fosfato (33% P_2O_5) são necessários para a geração de um produto contendo 20% de P_2O_5 disponíveis após a acidulação da rocha com ácido sulfúrico. Nos superfosfatos triplos (SFT), o ácido fosfórico é usado como agente acidulante. O conteúdo de U nos SFT comparado com o teor inicial na rocha fosfática depende da concentração de U no ácido usado para produzir o SFT. O fosfato di-cálcico e o fosfato di-amonico são produzidos pela via úmida com ácido fosfórico através da neutralização com calcário e amônio.

O conteúdo de radioatividade em fertilizantes é muito variável e depende do conteúdo de radioatividade no minério e no método de produção. A Tabela 4 mostra alguns valores reportados por Baetsle [4]. Além do mais, vários processos de extração foram desenvolvidos para recuperar o U do H_3PO_4 , resultando em fertilizantes livres de U.

Tabela 4: Níveis de radioatividade em produtos da indústria do fosfato ($Bq.kg^{-1}$)

Produtos	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th
Ácido fosfórico	1200 – 1500	300	
Superfosfato normal	520 – 1100	110 – 960	15 – 44
Superfosfato triplo	800 – 2160	230 – 800	44 – 48
Fosfato Mono-amônia	2000	20	63
Fosfato di amônia	2300	210	< 15
Fosfato di-cálcico		740	<37
PK	410	370	<15
NP	920	310	<30
NPK	440 – 470	210 – 270	< 15

Interessante notar que, apesar da maior parte do U e Th permanecer no fertilizante, a aplicação do fertilizante não contribui para a dose radiológica devido a ingestão de alimentos que tenham sido cultivados com a aplicação de fertilizantes (máximo de 2mSv.a^{-1} para um indivíduo [4]). Os fosfatos cálcicos comerciais gerados no processo térmico descrito anteriormente não contem nenhum dos radionuclídeos presentes no fosfato natural.

Trabalhos conduzidos na Finlândia mostraram que a contribuição anual de ^{238}U nos fertilizantes NPK foi de 0,25% do total de urânio ocorrendo naturalmente nos 10 cm superficiais de solo. Resultados similares foram reportados na Bélgica, onde se encontrou que a contaminação de ^{226}Ra nos fertilizantes fosfatados adicionados ao solo representa somente 0,25% para 14k.ha^{-1} de P e 0,96% para 54k.a^{-1} de P para o total de ^{226}Ra nos 20 cm superficiais de solo. Os efeitos de longo prazo da radioatividade decorrente do emprego de fosfatos como fertilizantes nos solos foram estudados nos EUA. Os superfosfatos triplos produzidos a partir das rochas fosfáticas da Florida e aplicados numa taxa de 30kg.ha^{-1} de P durante 50 anos não alteraram as concentrações de U, Th e Ra nas folhas e grãos de milho, na palha e nos grãos e folhas de soja, em comparação com aqueles mesmos itens cultivados em áreas não fertilizadas [17].

9. Utilização de subprodutos e resíduos

9.1 Utilização do fosfogesso

Devido à geração de imensas quantidades de fosfogesso, a indústria do fosfato tem encorajado o seu uso para minimizar os problemas com sua disposição. O fosfogesso é utilizado como fertilizante e condicionador do solo, assim como material de construção (aterro) na construção de estradas e como material de construção em geral, e.g., produção de placas de gesso para rebaixamento de tetos e como aditivo ao cimento.

No EUA, o uso primário do fosfogesso é na agricultura (1 – 2% do fosfogesso gerado), enquanto que o uso de fosfogesso em construções está banido [16] devido à exalação do radônio. Outras aplicações consideradas incluem a recuperação do enxofre a partir do gesso, introdução do gesso em aterros municipais para aumentar a decomposição biológica, construção de recifes artificiais e conversão do fosfogesso em carbonato de cálcio e sulfato de amônia.

A exalação do Rn (reutilização como material de construção) e a irradiação direta (reutilização na construção de estradas) podem ser radiologicamente relevantes. Levantamentos radiológicos realizados em trechos acabados de estradas nos quais o fosfogesso foi utilizado, mostraram que as taxas de exposição não foram discerníveis dos valores de background [16].

9.2 Utilização das escórias

A escória da indústria do fosfato é usada como agregado na manufatura do asfalto e como agregado na produção do cimento tipo Portland na construção de blocos e vias. Quarenta por cento das escórias produzidas na indústria de fosfato nos EUA são usados como materiais de construção.

Escórias de CaSiO_3 decorrentes do processo de P-elementar podem ser utilizadas para construção de estradas. O aumento das exposições devido à aplicação das escórias não se mostrou relevante.

9.3 Medidas para remediação

Na maior parte dos países da Europa, a indústria do fosfato não é sujeita a medidas de proteção radiológica, comuns a outras indústrias que manipulam materiais com perigos comparáveis [6]:

- A operação das instalações não requer licenças relacionadas com proteção radiológica;
- Efluentes destas instalações e as doses radiológicas associadas não são limitadas aos níveis comuns aplicados a indivíduos do público e nenhum programa de monitoração é posto em prática;
- Sítios onde os rejeitos são dispostos não requerem licenças relacionadas com requisitos de proteção radiológica no que concerne ao manuseio e à deposição;
- Manuseio, reparo e disposição de equipamentos usados na indústria do fosfato não requerem licenças no aspecto radiológico, apesar das doses serem de relevância dentro do escopo regulatório.

Três principais aspectos ambientais associados aos rejeitos de fosfogesso têm que ser considerados:

1. O potencial de liberação de rádio e contaminantes não-radioativos no meio ambiente;
2. Exalação de radônio para a atmosfera;
3. Reuso potencial do material devido à perda de controle institucional.

Por outro lado, há várias propriedades deste material as quais o gerenciamento de longo prazo deve levar em consideração:

- O imenso volume dos rejeitos

- A persistência dos perigos potenciais devido à longa meia-vida dos radionuclídeos relevantes;
- A solubilidade dos rejeitos em água.

Opções de ações remediadoras nas pilhas de fosfogesso podem ser guiadas pelo estado da arte na remediação de rejeitos gerados pela indústria do urânio [18,19], uma vez que vários perigos e requisitos são muito semelhantes.

Existem processos envolvendo a concentração de ácido fosfórico e sedimentação para a produção de urânio na forma de "yellow-cake". Entretanto, o processo não é economicamente viável levando-se em consideração os preços atuais do urânio no mercado.

10. Estudos de Caso

10.1 Lavra e beneficiamento da rocha fosfática

10.1.1 Considerações gerais

A avaliação do impacto radiológico de uma instalação tem que levar em conta as diferentes vias de exposição do homem à radiação. Para tanto, há que se conhecer a composição dos efluentes lançados no meio ambiente (nos cursos de água superficiais, nas águas subterrâneas e na atmosfera) bem como o montante que é depositado nos solos, e posteriormente transferido para as plantas e animais. A partir daí pode-se avaliar o quanto foi inalado, ingerido e a parcela de contribuição da irradiação externa.

Neste sentido, tais avaliações se beneficiam da existência de modelos computacionais que permitem a estimativa da dose de radiação através da simulação matemática de todo o trajeto percorrido pelos radionuclídeos, desde sua fonte até o Homem.

Deve ser entendido que, na análise dos impactos potenciais causados por uma instalação (que já esteja em funcionamento), a simples coleta e medida do conteúdo de radionuclídeos nas amostras ambientais (água, solo, sedimento, aerossol, vegetais, peixes, etc.) coletadas não permitem um diagnóstico exato da magnitude potencial do impacto associado a instalação. O meio ambiente é um sistema muito dinâmico. Se for verdade que neste diagnóstico há que se levar em consideração o retrato atual do meio (como está reagindo hoje ao que é nele liberado), por outro lado há que se discutir como ele irá se comportar no longo prazo. Neste caso, a concepção de cenários possíveis de exposição é de fundamental importância. Para se ter um exemplo disto, basta considerar-se uma pilha ou bacia de rejeitos. No momento presente, o operador da instalação pode estar tomando as medidas adequadas no sentido de mitigarem-se os efeitos indesejáveis no meio ambiente. No entanto, medidas adicionais podem ser necessárias quando se pensa na ocupação futura da área após o término das operações da instalação. O material depositado pode ser usado

inadvertidamente para construção de casas ou estas podem ser construídas sobre áreas usadas para deposição dos rejeitos.

O estudo de caso descrito a seguir, elaborado a partir da análise de uma instalação de mineração e beneficiamento de minério de fosfato, pretende abordar esta questão. Tal investigação foi feita no escopo do Projeto Mineradoras, conduzido pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, sendo que as avaliações sobre possíveis impactos radiológicos ambientais foram feitas pelo Departamento de Proteção Radiológica Ambiental do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, órgão daquela Comissão.

10.1.2 Metodologia

A metodologia utilizada no trabalho envolve:

a) a análise criteriosa do processo operacional em termos de fluxos de matéria e sua caracterização radiológica para se estabelecer os fluxos de radioatividade e,

b) a estimativa da dose decorrente da exposição potencial aos radionuclídeos liberados para o meio ambiente, durante o funcionamento da instalação e após o encerramento das operações.

De uma forma geral, foram cumpridas as seguintes etapas:

i) análise do processo operacional da indústria e definição das interfaces com o meio ambiente;

ii) seleção dos pontos de coleta das amostras na linha de processo;

iii) verificação dos fluxos de massa envolvidos nas diversas etapas do processo;

iv) seleção dos locais de coleta de efluentes líquidos;

v) coleta e análise das amostras selecionadas, visando à sua caracterização radiológica;

vi) cálculo da atividade gerada em cada etapa do processo operacional e identificação dos rejeitos sólidos;

vii) identificação de mecanismos potenciais envolvidos na mobilização de poluentes dos rejeitos sólidos (bacias de rejeito e

pilhas de estéreis), durante o funcionamento e após o descomissionamento da instalação;

viii) estimativa dos impactos ambientais potenciais após o encerramento das operações, com base no cálculo de dose na população que se utiliza do ambiente circunvizinho (eventualmente já impactado) e/ou de eventuais áreas de deposição de rejeitos sólidos;

ix) avaliação da necessidade de ações de mitigadoras e/ou remediadoras bem como da condução de estudos adicionais.

10.1.3 Instalação selecionada: descrição do processo operacional (Mineradora de Fosfato I)

Esta instalação localiza-se na região de Araxá. Seus depósitos de fosfato estão localizados nas bordas da Bacia do Paraná. São de origem ígnea, oriundos de intensas movimentações de magmas carbonáticos, responsáveis pelas intrusões ultrabásicas alcalinas de Tapira. A jazida de fosfato é de baixo teor (6 a 7% de P_2O_5), e o minério de fosfato ocorre associado a minerais de titânio, nióbio e terras raras. As reservas geológicas são de, aproximadamente, 2,2 bilhões de toneladas de minério de fosfato. O minério de fosfato apresenta teores de urânio e tório de, aproximadamente, 27 e 55 ppm, respectivamente.

A instalação processa rocha fosfática para a produção do concentrado apatítico. O concentrado é enviado por mineroduto à unidade para a produção de ácido fosfórico e de fertilizantes fosfatados. Possui áreas de mineração, beneficiamento físico do minério, além de uma bacia de rejeitos, que recebe os efluentes deste beneficiamento.

A lavra é feita a céu aberto, com decapagem a fogo do minério de titânio que se encontra sobre o do fosfato. Este minério de titânio está sendo estocado visando ao seu aproveitamento futuro.

O processo operacional da instalação consiste, apenas, de operações físicas de beneficiamento. O minério é lavrado, britado e estocado em grandes pilhas de homogeneização. Após moagem,

o minério é enviado ao setor de desmagnetização e deslamagem. Em seguida, o minério é concentrado na etapa de flotação. O concentrado apatítico é conduzido à usina de beneficiamento químico da empresa através de um mineroduto. Os rejeitos do beneficiamento físico do minério são enviados a uma bacia de rejeitos, não havendo lançamento direto de efluentes para o meio ambiente. A água da bacia é recirculada no processo.

10.1.4 Resultados

Os resultados da caracterização radiológica das amostras de processo da mineradora de fosfato I estão apresentados na tabela 5. O ^{232}Th apresentou concentrações mais baixas no rejeito magnético e concentrado apatítico e mais elevadas na deslamagem e flotação; já o ^{228}Ra é retido nos diferentes rejeitos mas, principalmente, no concentrado de apatita; o ^{210}Pb foi preferencialmente concentrado no rejeito de deslamagem. Quanto ao ^{226}Ra e ao ^{238}U observa-se uma partição equilibrada.

Tabela 5: Caracterização radiológica das amostras de processo da mineradora de fosfato I.

Etapa do Processo	Concentração de Atividade ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)				
	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{232}Th	^{228}Ra
Minério	114 ± 8	330 ± 41	800 ± 172	204 ± 21	350 ± 123
Rejeito Magnético	129 ± 9	150 ± 19	620 ± 152	54 ± 6	490 ± 138
Deslamagem	236 ± 16	282 ± 35	2169 ± 256	256 ± 26	621 ± 152
Rejeito de Flotação	174 ± 12	199 ± 25	620 ± 152	204 ± 21	796 ± 171
Concentrado de Apatita	169 ± 11	300 ± 38	980 ± 191	91 ± 9	1170 ± 213

Fonte: Pires do Rio et al. (2002) [20]

De uma forma geral, evidencia-se a ocorrência de valores relativamente baixos de concentração de radionuclídeos nos rejeitos. Não se pode definir uma preferência clara dos radionuclídeos em se concentrarem nos produtos gerados numa etapa específica do processo. Assim, as alterações no fluxo de atividade dos radionuclídeos são mais influenciadas pelos fluxos das massas a eles associadas do que pelas concentrações em si. Isto pode ser observado na tabela 6 onde são apresentados os resultados de fluxo de radioatividade.

Tabela 6: Estimativas dos Fluxos de Radioatividade em cada Etapa do Processo

Etapa do Processo	Fluxo de Atividade (Bq.a ⁻¹)				
	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²³² Th	²²⁸ Ra
Minério	1,3 x 10 ¹²	3,7 x 10 ¹²	9 x 10 ¹²	2,3 x 10 ¹²	3,9 x 10 ¹²
Rejeito Magnético	2 x 10 ¹¹	2,4 x 10 ¹¹	9,8 x 10 ¹¹	8,5 x 10 ¹⁰	7,7 x 10 ¹¹
Deslamagem	5,5 x 10 ¹¹	6,6 x 10 ¹¹	5,1 x 10 ¹²	6 x 10 ¹¹	1,5 x 10 ¹²
Rejeito de Flotação	1 x 10 ¹²	1,2 x 10 ¹²	3,6 x 10 ¹²	1,2 x 10 ¹²	4,6 x 10 ¹²
Concentrado de Apatita	2,6 x 10 ¹²	4,6 x 10 ¹¹	1,5 x 10 ¹²	1,4 x 10 ¹¹	1,8 x 10 ¹²

Fonte: Pires do Rio et al (2002) [20]

10.2 Uso do fosfogesso na construção civil

Rosa (1997) [21] desenvolveu um estudo que teve por objetivo a avaliação das implicações decorrentes do uso do fosfogesso na construção civil. O material selecionado foi amostrado em duas indústrias diferentes.

No caso das exposições à radiação de indivíduos no interior de casas, deve-se levar em consideração a irradiação externa, ocasionada graças à presença de radionuclídeos nos materiais de construção. Esta exposição vai depender, além da concentração dos elementos radioativos, da dimensão dos cômodos e dos padrões de ocupação dos mesmos, i.e., o tempo que o indivíduo permanece no seu interior.

O campo de radiação gama existente no interior de uma residência, proveniente dos materiais de construção, é originado, principalmente, pelo decaimento dos radionuclídeos pertencentes às cadeias do ²³⁸U e do ²³²Th além do ⁴⁰K. Nas cadeias do ²³⁸U e do ²³²Th existem 16 emissores gama que emitem radiações com taxa de emissão > 10⁻³ fótons por desintegração, com energia entre 0,011 MeV e 2,45 MeV e 0,01 MeV e 2,615 MeV respectivamente [21].

A radiação gama, decorrente do decaimento dos radionuclídeos naturais presentes nos materiais de construção, é gerada de forma isotrópica e, conseqüentemente, só uma fração das emissões originais terá a probabilidade de atingir o indivíduo exposto no interior da construção.

A taxa de exposição média de cada país, no interior de residências, varia de 20 a 190 nGy.h⁻¹, enquanto a média ponderada pela população é de cerca de 80 nGy.h⁻¹.

Além da exposição aos raios gama, outra via significativa de exposição do homem no interior de residências é a inalação dos isótopos do radônio e de seus produtos de decaimento de meia-vida curta.

Em geral, as altas concentrações de radônio no interior de construções estão relacionadas a sua entrada no ambiente, por convecção, a partir do solo. Entretanto, existem situações nas quais a contribuição dos materiais de construção para o incremento do aporte do gás deve ser avaliada.

A utilização de materiais de construção com altas concentrações de U e Th pode contribuir para um aumento significativo das concentrações de radônio e filhos no interior das residências. Nesse caso, o aumento decorre da geração de radônio pelos isótopos do rádio que se formam a partir do decaimento de seus precursores naturais e com os quais, em geral, permanece em equilíbrio secular.

Para proceder às avaliações das exposições de indivíduos em residências em função do uso do fosfogesso como material de construção, Rosa (1997) caracterizou o material a partir da sua coleta em duas empresas, A e B. Os resultados são apresentados a seguir nas tabelas 7 e 8. Estes também foram usados por Costa Silva (1997) na avaliação do uso do fosfogesso na agricultura, assunto que será tratado na seção a seguir.

Tabela 7: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais o fosfogesso de uma empresa A

Radionuclídeo	N	Media	Valor Mínimo	Valor Máximo
²³⁸ U	32	14	6	21
²³⁴ U	16	16	12	21
²²⁶ Ra	32	65	28	102
²²⁸ Ra	32	54	11	126
²³² Th	32	30	12	49
²³⁰ Th	16	30	23	44
²²⁸ Th	16	63	39	100
²¹⁰ Pb	16	65	20	119

Fonte: Rosa (1997) [21]

Tabela 8: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais o fosfogesso de uma empresa B

Radionuclídeo	N	Media	Valor Mínimo	Valor Máximo
²³⁸ U	30	77	52	116
²³⁴ U	15	67	53	83
²²⁶ Ra	30	184	50	319
²²⁸ Ra	30	154	42	384
²³² Th	29	174	99	268
²³⁰ Th	14	176	110	281
²²⁸ Th	14	234	147	331
²¹⁰ Pb	15	275	163	513

Fonte: Rosa (1997) [21].

O que podemos observar é que o produto recolhido para análise a partir da empresa B, apresenta concentrações de atividade maiores do que o da empresa A. Conseqüentemente, as doses decorrentes do uso deste material devem ser também maiores, se as condições de exposição forem mantidas as mesmas. A composição do material reflete, em grande parte, a composição do próprio minério, uma vez que os processos de produção são bastante parecidos.

Para as estimativas de exposição, o autor considerou diferentes cenários que eram compostos basicamente de diferentes conceitos de construção dos cômodos da moradia. Assim, as paredes do quarto ou sala, o teto e o piso poderiam ser construídos pela combinação de alvenaria/argamassa com fosfogesso, placas de fosfogesso, concreto com fosfogesso.

Como conclusão, o estudo indicou que a inalação do ²²⁰Rn é responsável pelos maiores valores do equivalente de dose efetiva

nos cenários considerados, contribuindo com mais de 80% do equivalente de dose calculado, sendo este o fator limitante no que diz respeito ao uso do fosfogesso. No entanto, ações mitigadoras como a própria pintura das superfícies são bastante efetivas para reduzir os valores de exalação do Rn. Já no que diz respeito à dose externa, esta é controlada pela concentração de atividade do ^{228}Ra e ^{228}Th .

Assim sendo, a utilização do fosfogesso da empresa A, nas condições prevaletentes no estudo quanto à sua utilização na argamassa, não apresentaria risco radiológico significativo. Já no caso do material proveniente da empresa B, o seu uso deveria sofrer restrições, caso as hipóteses consideradas fossem adotadas.

10.3 Uso do fosfogesso na agricultura

Costa Silva (1997) [22] investigou o uso do fosfogesso como insumo agrícola no Brasil, tanto dentro de uma perspectiva econômica como em relação aos eventuais detrimientos decorrentes de suas propriedades radioativas.

Nesta situação, i.e., aplicação em práticas agrícolas, o inconveniente principal é que os radionuclídeos presentes no material poderiam, a princípio, ser transferidos para alimentos, contaminando-os, e, inclusive, atingindo o homem pela ingestão dos alimentos contaminados.

A transferência dos radionuclídeos do fosfogesso aplicado no solo para a planta depende de uma série de fatores como, por exemplo, a disponibilidade do radionuclídeo para ser assimilado pela planta, a intensidade com que o fosfogesso é aplicado no solo, o clima da região, que pode ensejar um maior escoamento superficial e remoção do fosfogesso etc.

Neste trabalho, a autora, usou como base de investigação, uma aplicação de 2,0 t/ha em períodos de tempo de 10, 50 e 100 anos consecutivos. As concentrações dos radionuclídeos naturais no fosfogesso, provenientes de duas empresas distintas, são as mesmas apresentadas na seção anterior (tabelas 7 e 8). Os cultivos estudados foram o arroz, café, cana-de-açúcar, feijão, milho, soja,

trigo, além de terem sido considerados itens de origem animal como a carne bovina e o leite de vaca.

Em situações como essa, as estimativas das concentrações dos radionuclídeos no solo, da concentração dos radionuclídeos nos produtos agrícolas e nos produtos animais, assim como as doses radiológicas, são feitas através de equações (modelos matemáticos). Experimentos de campo ou em condições controladas também podem ser feitos.

No caso dos solos, as concentrações de radionuclídeos neste compartimento são geralmente estimadas a partir da equação:

$$C_{si} = \frac{C_{fi} * a_f (1 - e^{-\lambda_{Ei} * t_d})}{\text{Onde, } P * \lambda_{Ei}} \quad (1)$$

$C_{s,i}$ = concentração de atividade do radionuclídeo i no solo de cultivo (em Bq/kg_{seco});

$C_{f,i}$ = concentração de atividade do radionuclídeo i no gesso agrícola (Bq/kg);

a_f = taxa de aplicação superficial de fosfogesso (kg.m⁻².ano⁻¹);

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

λ_i = constante de decaimento radioativo do radionuclídeos (a⁻¹);

λ_s = constante de taxa de redução do material depositado no solo, por processo naturais, excetuando-se o decaimento radioativo (a⁻¹);

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

P = densidade superficial efetiva do solo (kg.m⁻²).

O modelo acima pode ser entendido através da simplificação apresentada no esquema abaixo:

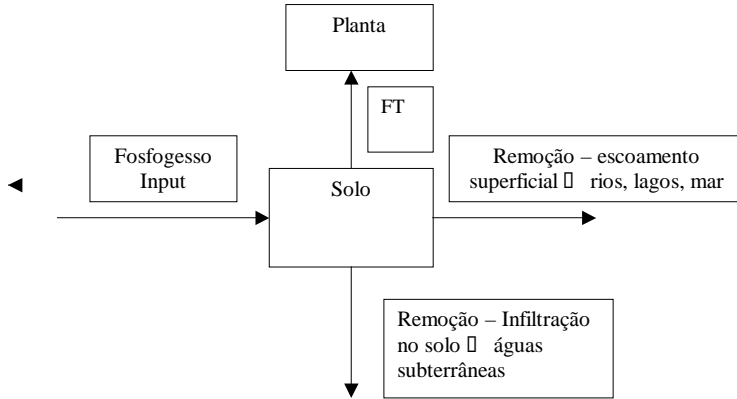


Figura 2: Esquema da ciclagem do fosfógeno após sua aplicação no solo

O input é representado pela taxa de aplicação do fosfógeno no solo. Já as perdas (output) são representadas por $\lambda_{E,i}$. Estas podem ser representadas por λ_s , que abrange processos naturais como o arraste pela chuva e transporte junto ao *runoff*, como o carregamento junto à parcela infiltrante da água de chuva. Ambos os mecanismos tem como consequência potencial a contaminação de águas superficiais (e.g, rios, lagos, lagoas e estuários) assim como das águas subterrâneas. Da parte que permanece no solo, uma outra parcela é transferida para os diferentes itens nele cultivados. A transferência é representada por FT na equação 1 que é conhecido como fator de transferência. Desta forma, a concentração no vegetal é dada por:

$$C_{v,i} = C_{s,i} * FT_{v,i} e^{-\lambda_i t_H} \quad (2)$$

Onde,

$C_{v,i}$ = concentração de atividade do radionuclídeo i na parte comestíveis do vegetal v ($Bq/kg_{úmido}^{-1}$),

$C_{s,i}$ = concentração de atividade do radionuclídeo i no solo de cultivo ($Bq.kg_{seco}^{-1}$);

$FT_{v,i}$ = fator de transferência do solo para o vegetal ($kg_{seco}.kg_{úmido}^{-1}$);

λ_i = constante de decaimento radioativo do radionuclídeo i (d^{-1});

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

Como dito acima, o consumo do produto vegetal contaminado pelo(s) elemento(s) radioativo(s) dará origem a uma dose radiológica, uma vez que ao ingerir o produto, estar-se-á ingerindo os radionuclídeos a ele associados. O cálculo da dose pode ser feito através da equação:

$$E_v = S_i C_{v,i} \cdot U_v \cdot FCD_{ing,i} \quad (3)$$

Onde,

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

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

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

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

O valor médio para a dose efetiva individual decorrente do uso do fosfogesso da empresa A variou entre $4,5 \times 10^{-4}$ a $3,55 \times 10^{-2}$ mSv/a; $1,76 \times 10^{-3}$ a $1,31 \times 10^{-1}$ mSv/a; e $2,8 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-1}$ mSv/a para períodos de aplicação de 10, 50 e 100 anos. Já no caso do fosfogesso da empresa B as faixas de valores de dose, para as concentrações médias usadas nas simulações, foram iguais a $1,26 \times 10^{-3}$ a $1,49 \times 10^{-1}$ mSv/a; $5,11 \times 10^{-3}$ a $6,03 \times 10^{-1}$ mSv/a; e $7,99 \times 10^{-3}$ a $9,43 \times 10^{-1}$ mSv/a. Estas faixas de valores são resultados de cálculos determinísticos, i.e., a cada parâmetro das equações utilizadas, é atribuído um único valor. Os cálculos assim feitos dão origem a um único resultado final para o conjunto de dados utilizados. Quando valores médios são utilizados, os resultados obtidos são tidos como sendo valores realistas. Já se os valores são superestimados, os resultados passam a ser interpretados como sendo fruto de cálculos conservadores, tendenciosamente executados para superestimar o valor resultante. Se mesmo neste caso, os valores de dose não forem importantes, pode-se imaginar que não estará se incorrendo em riscos significativamente altos que inviabilizem a prática.

Por outro lado, cálculos probabilísticos podem ser feitos. Neste caso, varia-se o valor de cada parâmetro a partir da distribuição estatística dos valores relativos àquele parâmetro (podendo ser a distribuição normal, log-normal, uniforme, triangular etc.). A amostragem de cada valor de parâmetro é aleatória e para cada conjunto de valores tem-se um valor final para o resultado daquela simulação. Após várias interações ter-se-á uma distribuição dos resultados. Usando-se, por exemplo, o valor do intervalo de confiança de 95%, tem-se que a probabilidade do valor final ser maior do que o valor obtido é de somente 5%. No caso destes cálculos, pôde-se estimar que dos parâmetros usados nas simulações do valor de dose, o fator de aplicação do fosfogesso no solo, a taxa de remoção do material (excetuando-se o decaimento radioativo) e os fatores de transferência solo-planta foram aqueles que mais contribuíram na incerteza total dos valores simulados. Isto significa dizer que, para uma melhor estimativa (mais acurada) das doses devido à ingestão de produtos agrícolas cultivados em solos nos quais o fosfogesso tenha sido aplicado, deve-se dominar satisfatoriamente o valor dos parâmetros acima citados.

Mas para os cálculos realizados, o que se pode dizer dos valores de dose estimados por Costa Silva (1997) [22] ? O valor de dose mais elevado foi de 0,94 mSv/a devido à ingestão de feijão. A AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) na sua publicação Padrões Básicos de Segurança (BSS, 1996) [23] recomenda o valor de 10 mSv/a para que uma dada prática seja isenta de controle regulatório do ponto de vista radiológico. Neste caso o valor encontrado seria da ordem de 10% da chamada dose de isenção de controle o que corresponderia a um valor de risco de se morrer por câncer da ordem de 10^{-7} , ou seja, um valor desprezível. Para se ter uma idéia do significado do valor de dose associada à aplicação do fosfogesso na agricultura, a Comissão Nacional de Energia Nuclear, através da sua Norma Básica (CNEN NE 3.01) [24] fixa como limite de dose, a não ser ultrapassado, para o indivíduo do público o valor de 1 mSv/a, valor este atribuído a práticas como o funcionamento de instalações nucleares. Importante ser dito que o valor efetivamente autorizado de operação é menor, ou seja, 0,3 mSv/a. Isto corresponde a 300 vezes mais que aquele associado ao uso do fosfogesso na cultura do feijão.

Como conclusão do trabalho, fica a evidência que, para as condições simuladas, não haveria restrição, do ponto de vista

radiológico, do uso do fosfogesso na agricultura. Em contrapartida, poder-se-ia auferir aumento na produção de alguns produtos agrícolas, ao mesmo tempo que se disporia de uma estratégia para o gerenciamento das pilhas de fosfogesso associadas à produção de fertilizantes.

11. Recomendações e Normas Nacionais e Internacionais

Como pôde ser demonstrado, o maior problema potencial, do ponto de vista radiológico, da indústria do fosfato é a geração do resíduo chamado fosfogesso. A questão é saber se este material pode ser liberado para uso, do ponto de vista radiológico, ou se deve sofrer alguma restrição. Haveria então na legislação nacional e/ou internacional algum tipo de restrição ao seu uso?

A definição de Rejeito Radioativo adotada pela CNEN, na sua Norma Básica de Radioproteção [24] diz que rejeito radioativo é todo e qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de *isenção*, de acordo com norma específica da CNEN, e para o qual a reutilização é imprópria ou não previsível.

Temos então, pela definição, que considerar três aspectos:

- i) limites de isenção;
- ii) uso impróprio;
- iii) uso não previsível.

Como já vimos anteriormente, o uso do fosfogesso, para os casos estudados, não se mostrou impróprio (as doses não podem ser consideradas relevantes) assim como, há vários tipos de uso previstos para o material, seja na agricultura, seja na construção civil. Temos então que considerar os *limites de isenção* estabelecidos em normas. Estes limites têm que estar associados à proteção do indivíduo do público, i.e., não são estabelecidos arbitrariamente. Acontece que, por ocasião da elaboração das normas (nacionais e internacionais) de radioproteção, tais materiais não foram considerados. E isso não foi à toa. Devemos levar em consideração que tal material não é advindo de nenhuma atividade que possa ser considerada como uma prática. Outra coisa, o volume de material gerado excede em muito, o daqueles materiais cobertos por normas existentes. A comunidade científica internacional classificou este

tipo de material como sendo TE(NORM) – Technologically Enhanced Natural Radioactive Material. Ou seja, materiais que a radiatividade natural, ou melhor, a concentração de atividade de radionuclídeos naturais, foi aumentada através de um processo tecnológico.

Os Requisitos Básicos de Segurança – BSS [23], publicados pela AIEA, ampliam a definição de rejeitos radioativos. A definição diz que são materiais, seja qual for a forma física, que gerados como resíduos a partir de práticas ou situações de intervenção e para os quais não se prevê nenhum tipo de uso, ou por estarem contaminados por substâncias radioativas e apresentarem uma atividade ou concentração de atividade superior aos *níveis de dispensa* dos requisitos regulamentares, ou pelo fato das exposições que podem gerar não estarem *excluídas* das Normas.

Todas as palavras em itálico tem definição própria. Usando aquelas que são apresentadas no BSS [23], teremos:

i) *Nível de dispensa*: Valores estabelecidos pela autoridade regulatória (no caso do Brasil é a CNEN), e expressos na forma de concentração de atividade ou de atividade total de forma que quando as fontes de radiação satisfaçam estes valores, podem ser liberadas (dispensadas) do controle regulatório;

ii) *Práticas*: Toda a atividade humana que introduz fontes de exposição ou vias de exposição adicionais ao já existente ou estende a exposição a mais pessoas ou ainda, que modifique o conjunto de vias de exposição relacionadas as fontes existentes, de forma que aumente a exposição ou a probabilidade de exposição de pessoas, ou o numero de pessoas expostas;

iii) *Exclusão*: Fora do campo de aplicação das Normas.

No caso dos limites de isenção, também mencionados acima, a Norma CNEN-NE-6.02 “Licenciamento de Instalações Radiativas” [25] isenta de processo de licenciamento as instalações que envolvam, em qualquer instante, substâncias radioativas de atividade específica inferior a 100 Bq/g ou substâncias radioativas sólidas naturais de atividade específica inferior a 500 Bq/g.

Finalmente poderia se evocar a norma CNEN NE. 6.05 “Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas” [26]. Lá é dito que o valor de 75 Bq/g deve ser usado para limitar o descarte de

material em aterros sanitários. Não obstante o fato de que não se pode pensar em descartar fosfogesso em aterros sanitários (devido ao imenso volume do material) o fato é que suas concentrações de atividade são suficientemente baixas para permitir tal descarte se somente esse aspecto for levado em consideração.

No cenário internacional existem diferentes abordagens para o problema. A mais relevante que se discute no momento tem a ver com a Agencia Internacional de Energia Atômica. Apesar da AIEA não ter sido concebida para abordar questões desta natureza, ficou claro, pela dimensão que o tema (TENORM) ganhou internacionalmente, que uma ação da entidade no sentido de harmonizar conceitos relacionados era necessária.

Um dos documentos em elaboração pela AIEA é intitulado "Derivation of Activity Concentration Levels for Material not Requiring Regulation" (Derivação de Níveis de Concentração de Atividade para Isentar Materiais de Regulamentação) [27]. Este Relatório de Segurança (Safety Report) ainda está em processo de elaboração (draft). Mas considerando que um consenso técnico já foi alcançado (seu conteúdo só pode ser mudado pelo representante de cada Estado Membro na reunião do "Board" de Governadores) vale a pena examinar o que está sendo preconizado.

Os níveis são derivados para cada radionuclídeo a partir de cenários de exposição previamente estabelecidos. Tais cenários envolvem: trabalhadores em aterros; trabalhadores em fundições; outros trabalhadores (e.g. motoristas de caminhão que transportem materiais com nível de radiação relevante); residentes próximos a aterro (onde material contaminado tenha sido disposto); residentes próximos a fundições; residentes em unidades habitacionais construídas com material contaminado; residentes circunvizinhos a locais públicos construídos com material contaminado e residentes usando água de poços privados ou consumindo peixes de rios contaminados. Cada um desses cenários de exposição envolve estimativas próprias que podem ser realistas ou conservativas. Mas deve ser ressaltado que os níveis derivados só se aplicam a radionuclídeos artificiais. Ou seja, a exposição a radionuclídeos naturais, como no caso do fosfogesso, não é considerada.

O objetivo de se definir materiais que contém substâncias naturalmente radioativas que devem ser reguladas é o de se

identificar o material que tenha algum risco radiológico significativo onde a regulamentação poderá trazer algum tipo de benefício em termos de proteção à saúde das pessoas. A intenção é a de se excluir de qualquer tipo de regulamentação virtualmente todos os solos, mas não matérias primas ou resíduos como areias monazíticas (mineral sands), resíduos industriais (como o fosfogesso) bem como rejeitos que tenham concentrações relevantes.

O grupo de estudo responsável pela elaboração do documento chegou então à conclusão que o valor de 0,5 Bq/g seria aquele adequado para representar uma fronteira entre os níveis naturais observados em solos e aqueles representados por materiais como areias monazíticas, minérios, resíduos industriais e rejeitos. No caso do ^{40}K este valor subiria para 5 Bq/g e no caso do ^{235}U seria da ordem de 0,05 Bq/g.

Claro está que existe uma grande diferença (de ordens de grandeza) entre os valores adotados nas normas brasileiras (75, 100 e 500 Bq/g) e os que estão para ser recomendados pela AIEA. Até o momento a CNEN não dispõe de uma norma semelhante a esta que está sendo formulada para a AIEA, mas assim como lá, várias situações, como a do fosfogesso, estão a exigir da Comissão, um posicionamento a respeito. Mais importante ainda se faz este pronunciamento, através de normas próprias, é o fato de que as já existentes, como demonstrado acima, não dão conta, de forma adequada, do problema em pauta. O dilema aqui é o de se estabelecer limites próprios, eventualmente menos restritivos do que os recomendados internacionalmente, dando mais flexibilidade no mercado interno, ou pelo contrário, acompanhar a tendência internacional causando algum tipo de restrição à circulação e uso destes materiais no país.

Especificamente no caso do fosfogesso, para os valores reportados nas tabelas 7 e 8, a adoção do valor de 0,5 Bq/g não implicaria em nenhum tipo de necessidade de regulamentação sobre o uso do material.

Referências bibliográficas

- [1] Tennessee Valley Authority, "Fertilizer Trends", Bulletin TVA/OACD-86/12 (1986)
- [2] Vandehove, H., Bousher, A. Hedemann Jensen, P., Jackson, D., Lambers, B. e Zeevaert, T. Investigation of a possible basis for a common approach with regard to the restoration of areas affected by lasting radiation exposure as a result of past or old practice of work activity – CARE, Final Report to the European Commission, Contract 96-ET-006, Radiation Protection 115 (2000) 285p.
- [3] US Department of Energy, Office of Environmental Management, Estimates of domestic diffuse NORM waste generation, material density, total inventory, and radioactive concentration" <http://www.em.doe.gov/idb97/tab713.html>.
- [4] Baetsle, L.H. Study of radionuclides contained in waste produced by the phosphate industry and their impacts of the environment, CEC-Report EUR 13262, Luxembourg (1991).
- [5] US. Department of Interior, "Annual Report, Phosphate Rock, 1991" Bureau of Mines, Washington, DC (1992).
- [6] Schmidt, G, Kuppens, C. e Robinson, P. Handling of Radium and uranium contaminated waste piles and other wastes from phosphate ore processing. CEC Report 15448EN, Luxemburgo (1995).
- [7] Codee, H.D.K. e Lagerwerf, H. The realization of a Management System for industrial NORM waste in the Netherlands. Proc. DISTEC 2000, Berlim (2000). 339-343.
- [8] Israel Mining Institute. Process for the preparation of phosphoric acid. Israeli patent IL 009661 (1956).
- [9] Israel Mining Institute. A short description of the IMI Porcess for cleaning of wet process phosphoric acid, ISMA Technical Conference, Sevilha Espanha, 20-24 1072, LTE/72/4 (1972), 14pp.
- [10] Paridaens, J. Vanmarcke, H. Inventory and characterization of increased concentrations of natural radionuclides from industrial origin in Flanders. SCK-CEN, Mol, Belgica, Report BLG-884 (2001) 46p.
- [11] US Environmental Protection Agency. Characterization and control of radionuclide emissions from elemental phosphorus production. Report EPA-450/3-88-015 (1989)

- [12] Erkens, W.H.H, Eletrothermal phosphorus production, radioactivity in the environment and workplace. Proc. International Symposium on Radiological Problems with Natural Radioactivity in the Non-Nuclear Industry, European Commission/CEMA, Amsterdam, (1997).
- [13] United Nations Environment Programme/United Nations Industrial Development Organization. Mineral Fertilizer Production and the Environment. Part 1. The fertilizer industry's manufacturing processes and environmental issues., IFA/UNEP/UNIDO, Technical Report No.26 Part 1 (1998) 66p.
- [14] Roessler, C.E., The radiological aspects of phosphogypsum. Proc. Symp on natural radiation and technologically enhanced natural radiation. Florida, (1987) Daytona Beach, 320-338.
- [15] Penfold, J.S.S., Degrange, J.P., Mobbs, S.F., Schneider, T. Establishment of reference levels for regulatory control of workplaces where minerals are processed which contain enhanced levels of naturally occurring radionuclides. Draft Report, V. 3, CEC Contract number 95-ET-009. (2002).
- [16] U.S. Environmental Protection Agency. Report to Congress on Special Wastes from Mineral Processing. Office of Solid Wastes and Emergency response, Report EPA/530-SW-90-070C. Washington, DC. (1990).
- [17] International Fertilizer development Center/United Nations Industrial Development Organization. Fertilizer Manual. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1998).
- [18] International Atomic Energy Agency. Safe Management of Wastes from the mining and milling of uranium and thorium ores. IAEA Safety Series No. 85, IAEA. Viena (1987).
- [19] International Atomic Energy Agency. Guidebook on Good Practices in the management of uranium mining and milling operations and the preparation for their closure, IAEA TECDOC-1059. Viena (1998).
- [20] Pires do Rio, M.A., Amaral, E.C.S., Fernandes, H.M. e Rochedo, E.R.R. Environmental impact associated with non-uranium mining industries: a proposal for screening criteria. Journal of Environmental Radioactivity 59, 1-17. (2002).
- [21] Rosa, R. Exposicao Potencial a Radiação Natural no Interior de Residências Devido ao Uso do Fosfogesso na Indústria da Construção Civil. Tese de Mestrado. Instituto de Biofísica Carlo Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 122p. (1997)

- [22] Costa Silva, L.H. Aspectos Econômico-Ambientais do Uso do Fosfogesso na Agricultura. Tese de Mestrado. Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 122p. (1997).
- [23] Agência Internacional de Energia Nuclear. Normas Básicas Internacionais de Seguridad para la protección contra la radiación ionizante y para la seguridad de las fuentes de radiación. Viena. 365p. (1997).
- [24] CNEN. Diretrizes Básicas de Radioproteção. CNEN-NE-3.01. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro. 121p. (1988). http://www2.cnen.gov.br/seguranca/normas/ne_301.pdf
- [25] CNEN. Licenciamento de Instalações Radiativas. CNEN. NE-6.02. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro. 19p. http://www2.cnen.gov.br/seguranca/normas/ne_602.pdf
- [26] CNEN. Gerenciamento de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas. Comissão Nacional de Energia Nuclear. CNEN-NE-6.05. Rio de Janeiro. 48p. (1985). http://www2.cnen.gov.br/seguranca/normas/ne_605.pdf
- [27] IAEA. Derivation of Activity Concentration Levels for Material not Requiring Regulation (Draft Safety Report). International Atomic Energy Agency. (2003).

COLETÂNEA

Fertilizantes e Sustentabilidade na Agricultura:
uma Abordagem Mínero-Química-Metalúrgica
Editores: F.E. Lapido Loureiro & Ricardo Melamed

- (V) - Importância e Função dos Fertilizantes numa Agricultura Sustentável - F. E. Lapido Loureiro (CETEM / MCT) & Marisa Nascimento (COPPE / UFRJ)
- (V) - Calcário Agrícola no Brasil - Samir Nahass (MME) & Joaquim Severino (UFPR)
- (V) - Implications of soil chemical interections on the manegement of fertilizers in oxisols - Ricardo Melamed (CETEM / MCT)
- (V) - Impactos Radiológicos da Indústria do Fosfato - Horst Fernandes, Mônica Aquino Pires do Rio & Mariza Franklin (IRD /CNEN)
- (V) - Fertilizantes e Sustentabilidade. O Potássio na Agricultura Brasileira - Fontes e Rotas Alternativas - Marisa Nascimento (COPPE / UFRJ) & F. E. Lapido Loureiro (CETEM / MCT)
- (#) - Crítica ao Modelo Brasileiro de Fertilizantes Fosfatados de Alta Solubilidade - A. Pinto Chaves & C. A. Ikeda Oba - EP/ USP
- (#) - Fabricação de um Fertilizante Organo-Fosfatado - C. A. Ikeda Oba - EP/USP
- (X) - Enxofre - Ontem Indispensável à Guerra, Hoje Imprescindível à Paz. Sua Importância na Indústria dos Fertilizantes e na Agricultura - Gildo de Araújo S. C. de Albuquerque (CETEM / MCT)
- (X) - Micronutrientes - Álvaro Vilela de Resende - EMBRAPA / Planaltina
- (+) - Rotas Alternativas para Produção de Fertilizantes Fosfatados - F. E. Lapido Loureiro, Cristiano H. de Oliveira & Ramon Veras de Araújo (CETEM / MCT)

- (+) - Processo de Produção de Fertilizantes Fosfatados com Redução de Impactos Ambientais - Estudo de Caso - Fernando Pereira, Essaid Bilal, V. Bourgier (EMSE / França), F.E. Lapido Loureiro (CETEM / MCT) & D. Grassi (INTI / Argentina)
- (+) - As Terras-Raras nos Minérios Fosfatados e sua Recuperação como Subproduto. Estudo de Caso - Fernando Pereira, Essaid Bilal, V. Bourgier (EMSE / França), F.E. Lapido Loureiro (CETEM / MCT) & D. Grassi (INTI / Argentina)
- (?) - Zeólitas: Função e Importância na Melhoria da Capacitação dos Solos Agrícolas - Marisa Bezerra de Melo Monte & Ana Cristina Pereira Duarte - CETEM/MCT
- (?) - Nitrogênio Fertilizante - Importância e Condicionantes. Panorâmica Mundial e Particularidades Brasileiras - L. A. Fonseca de Barros - FOSFÉRTIL

Situação em novembro de 2004:

- (V) - Edição eletrônica em => www.cetem.gov.br/publicações/series/
- (#) - Em fase de editoração
- (X) - Entregue ao Conselho Editorial
- (+) - Em fase de revisão pelos autores
- (?) - Sem definição