DETERMINAÇÃO DAS ATIVIDADES ESPECÍFICAS DE ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS

Ricardo Washington Dutra Garcêz

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ademir Xavier da Silva

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2016

DETERMINAÇÃO DAS ATIVIDADES ESPECÍFICAS DO ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS

Ricardo Washington Dutra Garcêz

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

_____

Prof. Ademir Xavier da Silva, D.Sc.

_____

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

_____

Dr. César Marques Salgado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

Garcêz, Ricardo Washington Dutra

Determinação das atividades específicas de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{40}K em amostras de fertilizantes minerais / Ricardo Washington Dutra Garcêz. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

VIII, 59 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Ademir Xavier da Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 52-57.

1. Fertilizante. 2. Atividade específica. 3. LabSOCS. I. Silva, Ademir Xavier da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio e na construção deste trabalho e na minha construção enquanto pesquisador. Instituição pela qual fui agraciado com uma bolsa Aluno Nota 10.

Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio.

Agradeço a meu orientador pela oportunidade e espero um doutorado com menos revisões.

Agradeço à minha família, em especial meus tios Sebastião e Maria Cacilda pela confiança.

Agradeço a meus colegas de pesquisa pela parceria, em especial ao José Marques e Alessandro Domingues.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DETERMINAÇÃO DAS ATIVIDADES ESPECÍFICAS DO ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS

Ricardo Washington Dutra Garcêz

Fevereiro/2016

Orientadores: Ademir Xavier da Silva

Programa: Engenharia Nuclear

Este trabalho visa determinar as atividades específicas dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{40}K em amostras de fertilizantes minerais coletadas no mercado varejista da Cidade do Rio de Janeiro através da técnica de espectrometria gama com o uso de um detector semicondutor germânio hiper puro. As atividades específicas encontradas para ^{40}K nas amostras de fertilizantes potássicos analisadas apresentaram média de 11142 Bq.kg^{-1}, valor superior aos encontrados em estudos de literatura nacional e similares àqueles da literatura internacional. Nas amostras de fertilizantes fosfatados foram encontrados valores médios de 435 Bq.kg^{-1} e 429 Bq.kg^{-1}, para ^{228}Ra e ^{226}Ra, respectivamente, apresentando bom acordo com os encontrados na literatura. Para amostras de fertilizantes do tipo NPK (a base de nitrogênio, fósforo e potássio) foram determinados valores médios de 2879 Bq.kg^{-1}, 142,9 Bq.kg^{-1} e 98,7 Bq.kg^{-1} para ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, respectivamente, valores condizentes com dados da literatura. Dentre as amostras analisadas aquelas que apresentaram as maiores concentrações de ^{228}Ra e ^{226}Ra foram as amostras de fertilizante fosfatado, resultado que sugere este tipo de fertilizante mineral é o que mais contribui para o aumento de dose de radiação ionizante no meio ambiente e no ser humano.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DETERMINATION OF SPECIFIC ACTIVITIES OF THE ^{226}Ra, ^{228}Ra AND ^{40}K IN FERTILIZER MINERAL SAMPLES

Ricardo Washington Dutra Garcêz

February/2016

Advisor: Ademir Xavier da Silva

Department: Nuclear Engineering

This study aims to determine the specific activities of radionuclides ^{226}Ra, ^{228}Ra and ^{40}K in samples of mineral fertilizer collected in the retail market of the city of Rio de Janeiro by gamma spectrometry technique with the use of a germanium hyper pure semiconductor detector. Specific activities found to ^{40}K in samples of potash fertilizers analyzed showed an average of 11142 Bq/kg, higher than those found in the national literature but similar studies to those of the international literature. In samples of phosphate fertilizers were found average values of 435 Bq/kg and 429 Bq/kg for ^{228}Ra and ^{226}Ra, respectively, showing good agreement with those found in the literature. For samples of NPK (based on nitrogen, phosphorus and potassium) fertilizers were determined average values of 2879 Bq/kg, 142.9 Bq/kg and 98.7 Bq/kg to ^{40}K, ^{228}Ra and ^{226}Ra, respectively, values consistent with literature data. Among the samples analyzed those with the highest concentrations of ^{228}Ra and ^{226}Ra were phosphate fertilizer samples, this result suggests this type of mineral fertilizer is the largest contributor to the increase in ionizing radiation dose in the environment and in humans.

1. INTRODUÇÃO.....1

Objetivo.....5

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....6

2.1 Elementos radioativos.....6

2.2 Radiação ionizante natural.....7

2.3 Séries de decaimento e equilíbrio secular.....8

2.4 Potássio 40.....12

2.5 Fertilizantes.....14

2.5.1 Classificação dos fertilizantes minerais.....15

2.5.2 Macronutrientes primários.....15

2.5.3 Indústria.....16

2.5.3.1 Fertilizantes nitrogenados.....17

2.5.3.2 Fertilizantes fosfatados.....17

2.5.3.3 Fertilizantes potássicos.....20

2.5.4 Uso eficiente e produção de alimentos.....21

2.6 Detectores de radiações ionizante.....23

2.7 Sistema operacional.....24

2.7.1 Blindagem.....25

2.7.2 Criostato e *dewar*.....26

2.8 Calibração em energia e validação.....27

2.9 Espectrometria gama.....28

2.10 Programas computacionais para aquisição e análise de dados.....28

2.10.1 Composição de geometrias.....29

2.10.2 Programa análises gama.....30

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....31

3.1 Tratamento das amostras.....31

3.2 Sistema de aquisição de dados.....32

3.3 Calibração e validação do sistema de detecção.....33

3.4 Atividade específica.....35

3.4.1 Correções na atividade específica.....36

3.4.2 Incerteza dos valores na atividade específica.....38

3.5 Limite mínimo de detecção.....38

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....39

4.1 Fertilizantes nitrogenados.....40

4.2 Fertilizantes potássicos.....42

4.3 Fertilizantes fosfatados.....44

4.4 Fertilizante mineral misto NPK.....46

5. CONCLUSÃO.....50

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....52

ANEXO I.....58

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Ao longo de sua vida o ser humano é exposto a certa quantidade de radiações ionizantes devido a presença de elementos radioativos na natureza (solo, água e ar). Esta quantidade de radiação ionizante é chamada de *background* ou radiação de fundo, que varia de um lugar para outro. As ações humanas podem alterar este quadro, mudando as concentrações de materiais de ocorrência natural ou introduzindo radionuclídeos artificiais em determinados ambientes. Uma destas ações é a aplicação de fertilizantes, que são essenciais para a agricultura.

A agricultura brasileira é um dos setores que mais vem contribuindo para o crescimento da economia do país. Em virtude disso, a busca de técnicas e ferramentas que contribuam para o aumento na produção dos diferentes cultivos tem sido um dos grandes objetivos da agricultura moderna, como por exemplo, o uso de fertilizantes.

O uso de fertilizantes, como uma prática agrícola regular, começou na maioria dos países da Europa em meados do século XIX, mas foi nas três décadas após a 2ª Guerra Mundial que houve aumentos sensíveis de consumo nesses países. O aumento de consumo nos países em desenvolvimento começou na década de 1960, ano em que 87% do consumo mundial de fertilizantes se concentrava nos países desenvolvidos. Entre os anos de 1980 e 1990 o consumo de fertilizante nos países desenvolvidos se estabilizou, acompanhando a tendência da estabilização do crescimento populacional e o uso eficiente de insumos agrícolas. No Brasil as estatísticas do aumento no consumo de fertilizantes mostram uma evolução a partir de 1970, onde o consumo aumentou de 990 mil toneladas para 6,6 milhões de toneladas de nutrientes em 2000. Isso equivale, em termos de aumento de consumo por área, de 27 kg/ha em 1970, para 129 kg/ha em 2000 (ANDA, 2001).

Mesmo havendo uma estabilização do consumo nos países desenvolvidos nas décadas de 1980 e 1990, no período de 1990 a 2010 o consumo mundial de fertilizantes aumentou de 137 milhões de toneladas para 171 milhões de toneladas. Neste período o Brasil foi o país com maior crescimento na taxa de consumo (316%), de 3,1 milhões de toneladas para 10,1 milhões de toneladas, mas em termos de quantidade, o país ocupa a

quarta colocação ficando atrás da China, India e EUA, que em 2010 consumiram, respectivamente, 51,1, 28,0 e 20,1 milhões de toneladas (ANDA, 2011).

A Tabela 1 expõe a relação de aplicação de doses médias (quantidade de nutrientes por hectare plantado) de nutrientes em alguns países, estes nutrientes são o nitrogênio, o fósforo e o potássio na forma solúvel ($N + P_2O_5 + K_2O$).

Tabela 1. Doses médias de aplicação de nutrientes no solo em alguns países

Cultura	Países	Quilograma de nutrientes por hectare
Trigo	França	240
	Brasil	90
	Rússia	25
Arroz	Coréia do Sul	320
	Brasil	103
	Camboja	4
Milho	EUA	257
	Brasil	107
	Tanzânia	12

Fonte: ANDA, 2001

Com o uso de fertilizantes, como alguns destes contém elementos radioativos, pode-se aumentar as concentrações destes em plantas e/ou solos que recebem esse tratamento. Por isso, análises detalhadas de radionuclídeos presentes nos fertilizantes utilizados na agricultura deve ser uma prática contínua, devendo-se evitar o uso daqueles com concentrações elevadas, descartando o uso daqueles que contenham radioisótopos antropogênicos, ou apenas elucidando seu conteúdo e sugerindo ações de proteção radiológica cabíveis.

Sabe-se que os fertilizantes, principalmente os fosfatados, contêm teores variáveis de urânio e tório e dos produtos de seus decaimentos radioativos, e desta forma contribuem para o aumento dos teores de radionuclídeos naturais nos vegetais, ocasionando um aumento na dose a qual os consumidores estão expostos (ZALIDIS *et al*., 2002).

O conhecimento dos níveis de radioatividade que o ser humano está exposto é de grande valia para a avaliação da contribuição da dose de radiação ionizante absorvida. Os radionuclídeos de maior contribuição ao *background* são o potássio 40 e aqueles pertencentes às séries do urânio 238 e do tório 232, e com menor importância, a série do urânio 235.

Atualmente há uma diversidade de técnicas utilizadas para avaliar as concentrações de radionuclídeos em diversos tipos de amostras. A técnica de espectrometria gama tornou-se uma excelente alternativa na análise de radionuclídeos em amostras ambientais. Essa técnica radioanalítica encontra-se bastante difundida e é utilizada pela maioria dos laboratórios que trabalham com certificação de concentração de radionuclídeos em diversos tipos de amostras (MALANCA *et al.*, 1993). Uma das principais vantagens desta técnica é a quantidade de informações obtidas em uma única análise, como os radionuclídeos presentes na amostra bem como sua atividade e, a partir daí, se necessário, estimar ou calcular os parâmetros de radioproteção previstos pelo princípio ALARA, que estabelece as condições necessárias para proteger o homem dos efeitos causados pelas radiações ionizantes (CEMBER, 1996). Além disso, a espectrometria gama é uma técnica de análise rápida, multielementar, não destrutiva e sem a necessidade de tratamento químico. Para o uso desta técnica, os detectores mais utilizados são os inorgânicos sólidos e os semicondutores.

Os principais parâmetros a serem considerados para análise por espectrometria gama para garantir um bom desempenho dos detectores e um aumento da confiabilidade dos resultados são: (1) eficiência de contagem por energia do fóton, pois a determinação da eficiência de contagem é o problema chave para medidas por espectrometria gama; (2) boa calibração do sistema de medidas; (3) boa resolução do sistema por fotopico; (4) baixo limite de detecção; (5) um sistema que forneça o cálculo da área líquida do fotopico; (6) um arranjo experimental que permita validar os resultados experimentais com a utilização de padrões certificados; (7) minimização da auto-absorção pelo uso de padrões com densidades semelhantes às amostras analisadas e padronização das massas das amostras analisadas, dos padrões e do tempo de aquisição (JÚNIOR, 2009).

O parâmetro chave é o (1), que na metodologia padrão é estimada de forma indireta através do uso de padrões certificados. Mas neste trabalho será utilizada uma metodologia alternativa, que dispensa a confecção de padrões para cada tipo de amostra e que calcula a eficiência de detecção para cada energia dos fótons de forma direta e sem o auxílio de padrões, ou seja, sem a necessidade de manuseio de materiais radioativos. Para isso será utilizado o *software* LabSOCS do programa Genie 2000 da Canberra Industries. O *LabSOCS* [*Laboratory Sourceless Object Calibration Software*] é um *software* patenteado que faz calibrações matemáticas de eficiência de detecção, sem a necessidade de qualquer utilização de padrões. Isto permite calibrações rápidas e

precisas de muitas geometrias que são difíceis de fazer, sem a necessidade de muito tempo, dinheiro e licenças para obter as fontes de referência. Este *software* inclui um detector caracterizado, algoritmos computacionais para fazer a correção da atenuação das energias dos fótons na amostra, porta-amostra e o próprio detector, além de várias possibilidades de geometrias de porta-amostras (BRONSON, 2003). Com o LabSOCS o parâmetro (7) é desnecessário, pois a correção da auto-absorção dos fótons sofrido na amostra é calculada durante a simulação para a construção da curva de eficiência, o parâmetro (5) é calculado pelo *Gamma Analysis* do Genie 2000, o (6) é obrigatório não importando a metodologia pois todo sistema de detecção precisa ser validado periodicamente, o parâmetro (3) depende do sistema de detecção utilizado, os melhores são obtidos através de detectores de materiais semicondutores como o HPGe, o (2) é uma necessidade de todos os sistema de medição para serem capazes de discriminar e identificar uma energia e o (4) depende do elemento radioativo que se está procurando e do *background*.

A maior preocupação dos órgãos de controle de radiação ionizante, entre eles, a IAEA (*International Atomic Energy Agency*) e a CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), tem sido com a exposição externa devido à radiação gama. Neste contexto, os detectores mais utilizados nos estudos de qualificação e quantificação dos níveis de radiação gama, têm sido o detector de iodeto de sódio ativado com tálio [NaI(Tl)], e principalmente, o detector de germânio hiper puro – HPGe (JÚNIOR *et al.*, 2009), que será utilizado neste trabalho devido a sua boa resolução em energia possibilitando a distinção de picos próximos.

Do exposto neste capítulo, percebe-se a importância do conhecimento dos níveis de radioatividade ambiental que o ser humano está exposto, justificando assim as pesquisas para a determinação das concentrações de certos elementos radioativos na natureza. Propõe-se neste trabalho a análise de diversas amostras de fertilizantes, reconhecendo a sua importância para o desenvolvimento da agricultura brasileira, a preservação do meio ambiente e da necessidade de se produzir alimentos para mais de 7 bilhões de pessoas no planeta.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo determinar as atividades específicas dos radionuclídeos ^{228}Ra, ^{226}Ra e ^{40}K em amostras de fertilizantes minerais comercializados no município do Rio de Janeiro. Para isso foram utilizados um espectrômetro gama de alta resolução equipado com um detector germânio hiper puro (HPGe) e uma metodologia alternativa para o cálculo da eficiência de detecção, onde a curva de eficiência é calculada usando o *software* de calibração matemática, baseada no método de Monte Carlo, *LabSOCS*, desenvolvido por *Canberra Industries*, que elimina a necessidade do uso de padrões radioativos certificados. Como objetivo secundário realizar comparações dos resultados deste trabalho com os dados encontrados na literatura.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Elementos radioativos

Quando a Terra foi formada, há 4,8 bilhões de anos, diversos radionuclídeos estavam presentes na composição da massa original. Desde então eles vêm decaindo, e somente os radionuclídeos de meias vidas acima de 100 milhões de anos ou os radionuclídeos originários destes ainda existem na natureza, são os ditos radionuclídeos primordiais. Como exemplos há o ^{40}K (meia vida de 1,26 bilhões de anos), o ^{238}U (meia vida de 4,46 bilhões de anos) e o ^{232}Th (meia vida de 14,05 bilhões de anos).

Dentre os 340 nuclídeos encontrados na natureza, cerca de 70 são radioativos e localizados principalmente entre os elementos mais pesados (EISENBUD, GESELL, 1997). Praticamente todos os materiais naturais contêm radionuclídeos em sua composição, geralmente em baixas concentrações. Assim, a água, os alimentos, o ar, os lares e etc, os radionuclídeos estão presentes em toda parte.

O *background* existente é devido quase que exclusivamente aos radionuclídeos primordiais e seus descendentes, e pela radiação cósmica, sendo esta devido aos raios cósmicos que são produzidos através de processos existentes em nosso Sol, em outras estrelas, ou por eventos como explosões de supernovas, pulsares ou núcleos de galáxias ativas. A composição da radiação cósmica depende da faixa de energia observada sendo, de modo geral, formada por 79% de prótons, 15% de partículas alfa, e o restante de íons. Em uma proporção menor, fótons e elétrons de alta energia também fazem parte da radiação cósmica incidente (KATHREN, 1998). Quando estas partículas e fótons interagem com a matéria presente na atmosfera, há também a produção de partículas subatômicas e os chamados radionuclídeos cosmogênicos, sendo os principais: $^{3}_{1}H$, $^{7}_{4}Be$, $^{14}_{6}C$, $^{23}_{11}Na$ e $^{85}_{36}Kr$. Como quase todos os organismos vivos têm grande quantidade de carbono e hidrogênio, um pequeno percentual deles é radioativo (KATHREN, 1998).

2.2 Radiação ionizante natural

Os elementos radioativos que compõem *background* são responsáveis por uma dose de radiação ionizante comum a todos os seres vivos, a estimativa é que esta dose efetiva média mundial (porque ela varia de lugar para lugar) devido a esta radiação natural seja de $2{,}42\ mSv \cdot ano^{-1}$ (UNSCEAR, 2000). A Tabela 2 mostra a média global da dose efetiva anual para adultos devido a fontes naturais de radiação ionizante.

Tabela 2. Componentes da radiação ionizante natural na dose efetiva anual

Componente da exposição	Dose efetiva anual (mSv)
Raios cósmicos e radionuclídeos cosmogênicos	0,39
Radionuclídeos terrestres: exposição gama externa	0,48
Radionuclídeos no corpo: exposição interna (exceto radônio)	0,29
Radônio e filhos	1,26
Total	2,42

Fonte: UNSCEAR, 2000

A irradiação externa do corpo humano devido aos elementos primordiais se dá principalmente através da radiação gama dos elementos das séries radioativas naturais do Urânio, do Tório e do decaimento do ^{40}K. Outra série natural de grande importância é a do Actínio. Internamente, além da radiação gama, o corpo é irradiado pelas partículas alfa e beta produzidas no decaimento destes elementos (UNSCEAR, 2000). A ingestão através dos alimentos e da água é a principal via de incorporação de radionuclídeos no organismo. Como regra geral, os radioisótopos comportam-se da mesma forma que seus isótopos não radioativos com relação à absorção pelas raízes e mesmo não tendo função metabólica, podem estar presentes nos tecidos vegetais (EISENBUD, 1987).

Dentre os radionuclídeos, o maior responsável pela exposição à radiação natural e grande causador de problemas à saúde humana é o radônio, que faz parte da cadeia de decaimento natural do urânio 238. O radônio inalado não se acumula no aparelho respiratório de uma pessoa, pois por ser um gás nobre é inspirado e expelido continuamente. Dessa forma, apenas uma pequena fração se difunde através dos alvéolos pulmonares diretamente para o sangue, sendo responsável por uma pequena

dose depositada internamente ao corpo. O risco radiológico associado ao radônio deve-se, sobretudo aos seus descendentes sólidos, tais como: polônio, bismuto e chumbo, formados no ar e, que ao serem incorporados, irradiam os tecidos dos pulmões. Devido ao fato das meias vidas destes isótopos serem pequenas (não excedem alguns minutos), produz-se uma irradiação contínua nos pulmões em reduzido intervalo de tempo até ser atingido o nuclídeo estável (chumbo 206). Os danos provocados nos tecidos pulmonares pelas radiações emitidas por estes radionuclídeos podem induzir o desenvolvimento de câncer. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) estima que de 1 a 2 em cada 100 pessoas que, durante a vida inalem ar com concentrações de radônio não inferiores a 150 Bq/m^3, incorram no risco de contrair câncer de pulmão (BOSTICK *et al.*, 2002). O principal risco de exposição a este gás ocorre, fundamentalmente, a partir do solo, devido à concentração de urânio 238, concentração esta que pode ser aumentada a partir de aplicações de fertilizantes, principalmente os fosfatados.

2.3 Séries radioativas e equilíbrio secular

Quando ocorre uma sequência de decaimentos radioativos até se chegar a um isótopo estável, isso se configura uma cadeia radioativa, que pode ser natural ou artificial. Na natureza quase todos os elementos radioativos encontrados pertencem basicamente a três cadeias radioativas: a série do Urânio, do Actínio e do Tório.

A série do Urânio é iniciada pelo urânio 238 que é um dos elementos primordiais e possui abundância isotópica de 99,27% e meia vida de 4,46 bilhões de anos. Esta é a série mais extensa existente na natureza (Figura 1).

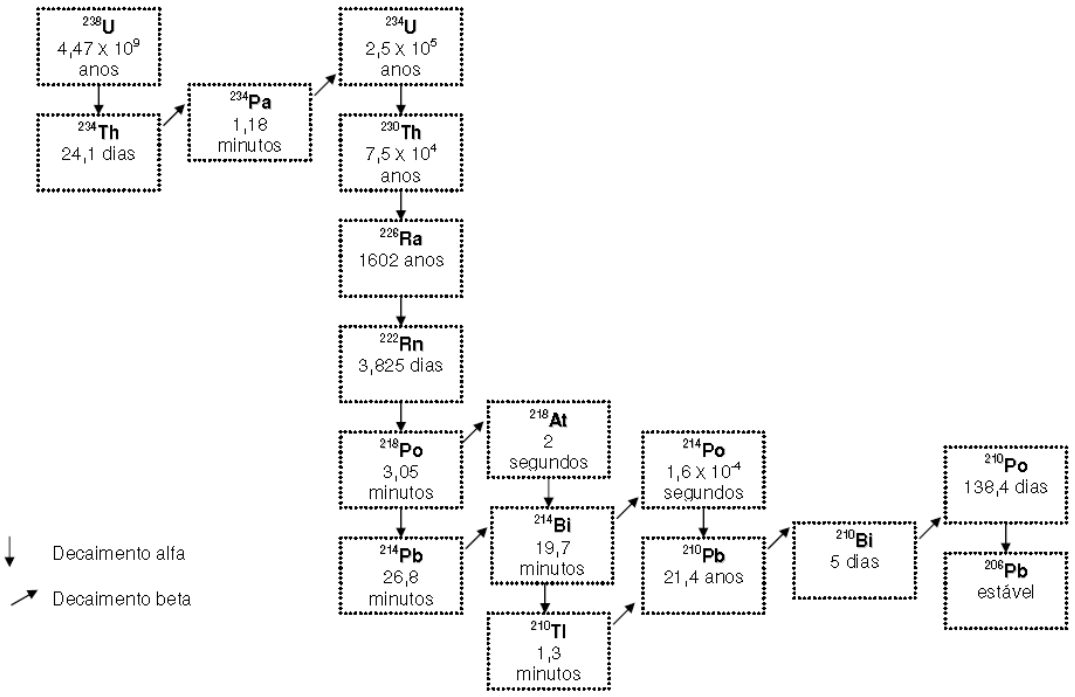


Figura 1. Série do Urânio

O urânio ocorre na maioria das rochas e solos e a concentração encontrada nas rochas fosfáticas pode chegar a 120 ppm, com atividades específicas variando em torno de $33Bq \cdot kg^{-1}$. Essa relativa alta concentração reflete-se na correspondente alta concentração encontrada nos fertilizantes fosfatados comerciais (EISENBUD, 1987).

A série do Tório (Figura 2) tem como elemento pai o tório 232 que possui abundância natural de 100% e meia vida de 14,05 bilhões de anos, sendo também um dos elementos primordiais.

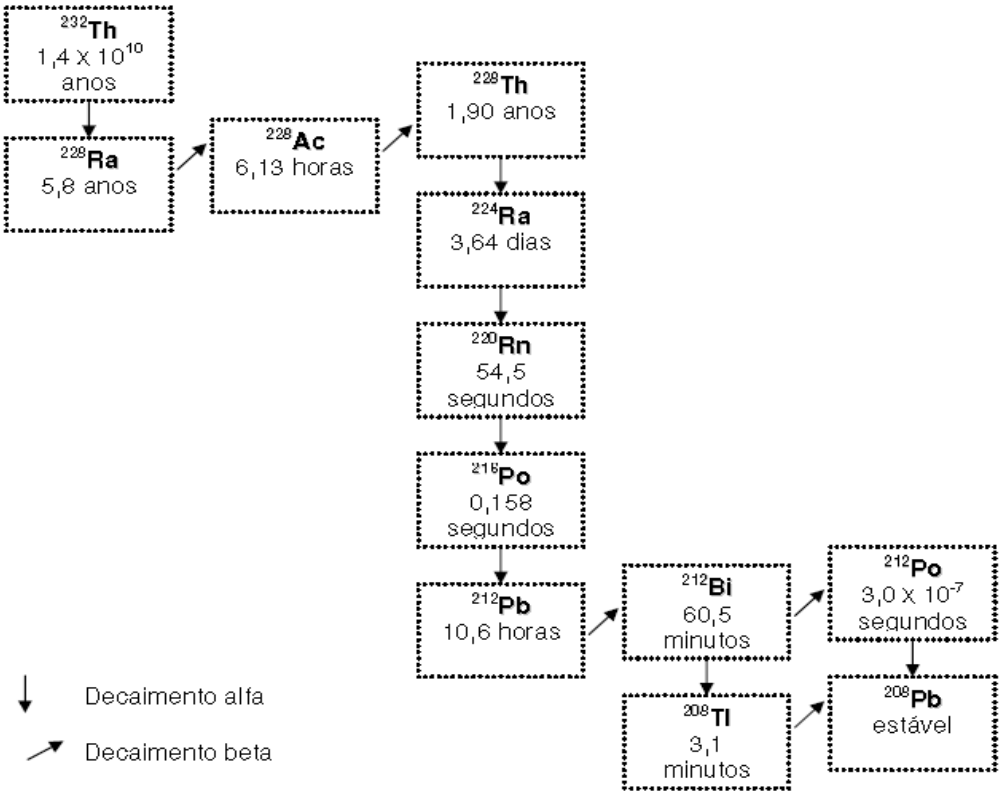


Figura 2. Série do Tório

Na Figura 3 estão representadas as sequências de decaimentos das séries do Urânio e do Tório. Os radionuclídeos mensuráveis por espectrometria gama apresentam-se destacados em azul, sendo o restante não mensurável.

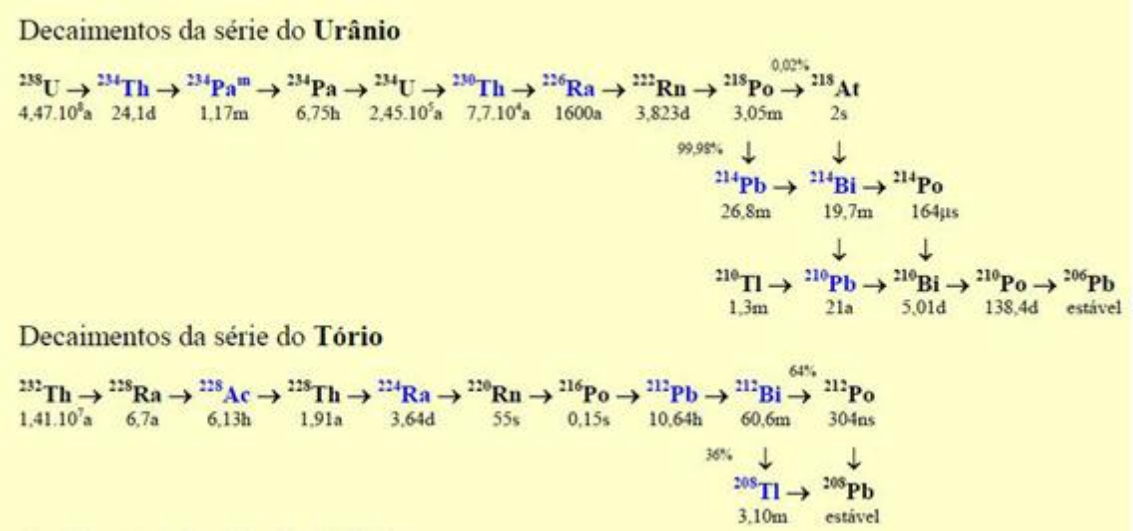


Figura 3. Séries do Urânio e Tório (extraído de SCHEIBEL, 2006)

A série do Actínio, que não é de interesse para o objetivo do presente trabalho, é iniciada pelo urânio 235 que possui abundância isotópica de 0,72% e meia vida de 703,8 milhões de anos.

Estas séries radioativas naturais possuem nuclídeos com propriedades físicas e químicas diferentes, com uma grande variação nas suas meias vidas. Mas quando o decaimento ocorre em um sistema fechado por períodos superiores a sete meias vidas do produto de decaimento de maior meia vida da série, as atividades de todos os elementos radioativos passam a ser iguais àquela do radioisótopo que dá origem à série (KETCHAM, 1996), esta é a condição de equilíbrio secular. Mas a igualdade da atividade no equilíbrio não implica em igual concentração dos diferentes radionuclídeos, uma vez que suas meias vidas são consideradas no cálculo das concentrações elementares relativas (teores) dos membros de cada série (CARLOS, 2006).

Na série do Urânio o radionuclídeo de maior meia vida, excluindo o elemento pai, é o urânio 234 com meia vida de 250.000 anos, assim o equilíbrio secular da série é atingido após 1.700.000 anos, passado este período, se determinado a atividade específica de qualquer elemento, esta será a atividade de todos os elementos da série. Já na série do Tório o elemento de maior meia vida é o rádio 228 com meia vida de 5,75 anos, assim para entrar em equilíbrio secular tem que se esperar em torno de 40 anos.

Esperar centenas de milhares de anos pelo equilíbrio secular de uma série não é viável, mas há a possibilidade de se considerar apenas alguns trechos destas séries. O tório 234, por exemplo, possui meia vida curta e entra em equilíbrio secular com urânio 238 num período aproximado de 5 meses. Portanto, a atividade do tório 234, nessas condições, fornece a estimativa da atividade do urânio 238 (DOS SANTOS *et al.*, 2000).

Também é possível determinar a atividade do rádio 226 através da medição do bismuto 214 e/ou do chumbo 214, desde que o período de confinamento seja superior a 45 dias (tempo necessário para que o radônio 222 entre em equilíbrio com seus produtos de decaimento) (DOS SANTOS *et al.*, 2000).

2.4 Potássio 40

O potássio (K) possui três isótopos naturais, sendo dois estáveis, o potássio 39 com abundância natural de aproximadamente 93,26% e o potássio 41 com abundância isotópica de aproximadamente 6,73%. O radioisótopo potássio 40 possui abundância natural de 0,0118% e meia vida de 1,26 bilhões de anos.

Cerca de vinte e quatro radionuclídeos primordiais de linha gama única estão identificados na literatura, sendo o potássio 40 o mais significativo por estar presente essencialmente em todas as amostras ambientais (KATHREN, 1998). Ele é encontrado em altos níveis na maioria dos solos, mas a sua disponibilidade para as plantas é baixa devido à grande porcentagem estar na forma insolúvel. O potássio encontra-se na forma acessível quando está presa às partículas de argila e pode trocar de lugar com outros íons positivos na dissolução do solo. Esta é a forma mais fácil das plantas absorverem o potássio, porém é também a forma sujeita à lixiviação (BRADY, 1989).

Segundo a NORM (2014), o potássio é o sétimo elemento mais comum no solo, e a atividade específica média devido ao potássio 40 é de 850 $Bq \cdot kg^{-1}$. No corpo humano o potássio 40 comporta-se como um nutriente essencial devido à semelhança com o potássio estável, sendo uniformemente distribuído nos tecidos musculares e sua concentração mantém-se constante devido o equilíbrio homeostático. O corpo de um ser humano de 70 kg (homem padrão caucasiano) contém aproximadamente 140 g de potássio, consequentemente a atividade do potássio 40 correspondente é de 3700 Bq, sendo responsável por um equivalente de dose anual no corpo humano de 0,17 mSv para adultos e de 0,19 mSv para crianças (UNSCEAR, 2000), e a maior contribuição no cálculo da dose é devido à radiação beta e não à radiação gama emitida.

Normalmente os seres vivos apresentam radioatividade natural maior que a radioatividade natural de fundo encontrada ao seu redor. Um dos motivos é a necessidade de potássio em seus organismos. Em plantas, o potássio é conhecido como um dos três “nutrientes primários” (junto com o nitrogênio e o fósforo). Por sua vez, em seres humanos, o potássio é o terceiro mineral mais abundante no corpo humano, atrás apenas do cálcio e do fósforo (KATHREN, 1998). A Figura 4 mostra o esquema de decaimento do potássio.

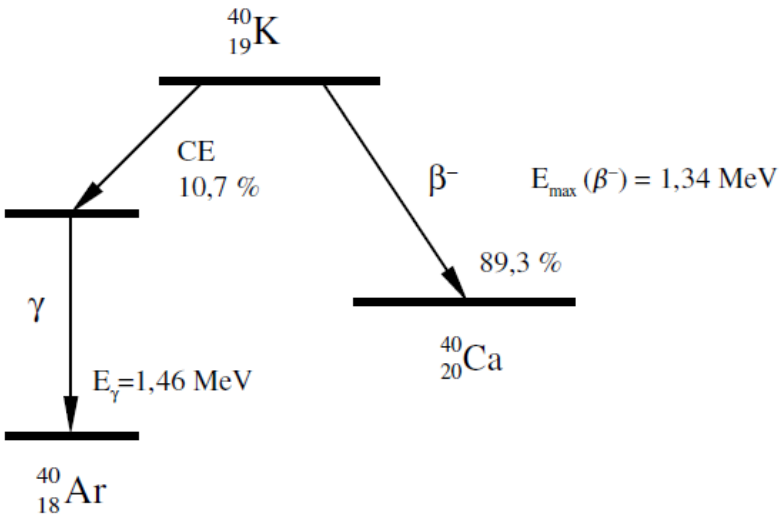


Figura 4. Esquema de decaimento do potássio 40

A concentração de radionuclídeos no solo não é homogênea, variando significativamente entre regiões. A Tabela 3 traz alguns valores de atividades específicas de rádio 226, rádio 228 e potássio 40 encontrados em solos de algumas regiões, no Brasil e no mundo. No Brasil CARDOSO (2012) analisou o solo do Platô de Neópolis, região banhada pelo São Francisco e por isso produtora de inúmeros tipos de frutas para o estado do Sergipe. UMISEDO (2007) analisou o solo de três municípios de São Paulo: Embu-Guaçu, Itapecerica da Serra e Suzano, onde estão localizadas sítios e fazendas, produtoras de hortaliças para o Estado de São Paulo. Eles analisaram amostras de solos produtivos e solos improdutivos. No caso dos solos produtivos os autores não informaram a quantidade de fertilizante, nem a frequência, de que é aplicado ao solo ao longo do ano. Já as amostras da região de Pernambuco analisadas por JÚNIOR (2009) são provenientes de duas fazendas leiteiras no município de Pedra, e o uso de fertilizantes também não foi informado no trabalho.

Também são apresentados na Tabela 3, amostras de solo da região de Itagunmodi - Nigéria (ADEMOLA *et al.*, 2014) e de algumas comunidades de Ghana (FAANU *et al.*, 2011), áreas onde não há o cultivo de nenhuma cultura.

Tabela 3. Atividade específica, em $Bq \cdot kg^{-1}$, de alguns radionuclídeos encontrados no solo

^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra	Referência
8,74 – 112,6 $(34{,}76 \pm 0{,}22)$*	6,36 – 17,6 $(11{,}5 \pm 0{,}4)$	18,2 – 24,2 $(21{,}2 \pm 0{,}4)$	CARDOSO (2012)
$(41{,}78 \pm 0{,}25)$**	$(10{,}1 \pm 0{,}4)$	***	CARDOSO (2012)
36 – 340 (152 ± 8)*	36 – 107 $(65{,}7 \pm 4{,}4)$	42 – 145 $(70{,}8 \pm 5{,}1)$	UMISEDO (2007)
36 – 350 (128 ± 7)**	37 – 119 $(73{,}9 \pm 5{,}1)$	42 – 121 $(71{,}2 \pm 5{,}3)$	UMISEDO (2007)
60,4 – 248,9 (141 ± 11)**	6,0 – 67,2 $(27{,}1 \pm 1{,}2)$	5,2 – 23,1 $(15{,}3 \pm 0{,}9)$	FAANU *et al.*, (2011)
103 – 600 $(505{,}1 \pm 8{,}3)$**	17,5 – 30,8 $(26{,}4 \pm 2{,}6)$	8,8 – 60,4 $(55{,}3 \pm 2{,}9)$	ADEMOLA *et al.*, (2014)
298 – 2274 (874 ± 47)**	33,5 – 448,1 (158 ± 10)	9,1 – 62,1 $(26{,}1 \pm 1{,}5)$	JÚNIOR (2009)

*solo produtivo

**solo improdutivo

***Valor não encontrado

2.5 Fertilizantes

Os fertilizantes são compostos minerais ou orgânicos que visam suprir os nutrientes necessários ao desenvolvimento e aumentar a produtividade das plantas, eles possuem alta concentração de elementos que são encontrados facilmente na natureza e que são essenciais para a vida.

Frisando sua importância para o meio ambiente, os fertilizantes promovem o aumento de produtividade agrícola, protegendo e preservando milhares de hectares de florestas e matas nativas, assim protegendo a fauna e a flora. Sendo assim, o uso adequado de fertilizantes se tornou uma ferramenta indispensável na luta mundial de combate à fome, à subnutrição e também ao desmatamento. Mas pode causar a poluição de solos e cursos de água se não houver o devido manuseio.

Segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA, 2001), os fertilizantes são usados para:

- Suplementar a disponibilidade natural do solo com a finalidade de satisfazer a demanda de culturas que apresentam um alto potencial de produtividade e de levar a produções economicamente viáveis;
- Compensar a perda de nutrientes decorrentes da remoção das culturas, por lixiviação ou perdas gasosas;
- Melhorar as condições não favoráveis ou manter boas condições do solo para produção das culturas.

2.5.1 Classificação dos fertilizantes minerais

Os fertilizantes minerais são classificados segundo a quantidade de seus constituintes majoritários, deste modo, eles podem ser agrupados em três categorias:

1. Macronutrientes primários: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K);
2. Macronutrientes secundários: cálcio (Ca), enxofre (S) e magnésio (Mg);
3. Micronutrientes: boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobalto (Co), sódio (Na), níquel (Ni), silício (Si) e selênio (Se).

Os macronutrientes são constituintes de muitos componentes das plantas, tais como proteínas, ácidos nucléicos e clorofila, e são essenciais para processos tais como transferências de energia, manutenção da pressão interna, fotossíntese e ação enzimática. Enquanto que os micronutrientes são elementos necessários, porém em quantidades bem menores, esses elementos têm uma grande variedade de funções essenciais no metabolismo das plantas. Os metais, por exemplo, são constituintes de enzimas que controlam diferentes processos nas plantas. A deficiência de qualquer um desses nutrientes pode comprometer o desenvolvimento das plantas.

2.5.2 Macronutrientes primários

Os três elementos químicos essenciais para o desenvolvimento das plantas (nitrogênio, fósforo e potássio), são conhecidos como os três nutrientes primários das plantas, cuja importância de cada uma é mostrada a seguir.

O nitrogênio atua principalmente no desenvolvimento da planta. Tem papel fundamental no metabolismo vegetal, como a fotossíntese, respiração, crescimento, produção de folhas, flores e frutos. O excesso pode provocar o crescimento acelerado, ocasionando uma diminuição na resistência às doenças, retardo na floração e pode ainda reduzir o ciclo de vida. Já a carência afeta o crescimento, a formação das folhas, provoca clorose foliar, amarelecimento e queda das folhas.

O fósforo é fundamental para a resistência da planta, crucial para o metabolismo, desempenhando papel importante na transferência de energia da célula, na respiração e na fotossíntese. Atua na circulação interna dos líquidos da planta e é fundamental para a qualidade dos frutos. A deficiência de fósforo reduz tanto a respiração quanto a fotossíntese, também reduz a síntese de ácido nucléico e a de proteína, e o crescimento da célula é retardado. Os sintomas da deficiência de fósforo incluem diminuição na altura da planta, atraso na emergência das folhas e redução na brotação e na produção de sementes.

O potássio é um elemento muito móvel nas plantas, tanto dentro da célula como dentro dos tecidos. O potássio não é constituinte de nenhuma molécula orgânica no vegetal, entretanto contribui em várias atividades bioquímicas sendo um ativador de grande número de enzimas, regulador da pressão osmótica (entrada e saída de água da célula) e abertura e fechamento dos estômatos. Também é importante na fotossíntese, na formação de frutos, resistência ao frio e às doenças das plantas. Atua também na raiz, permitindo que as plantas explorem maior área do solo, aproveitando melhor os nutrientes. A deficiência de potássio torna lento o crescimento das plantas, as folhas novas afilam e as velhas apresentam amarelecimento das bordas, tornando-se amarronzadas e necrosadas.

2.5.3 Indústria

O aumento no consumo de fertilizantes exigiu um aumento na fabricação de insumos resultando numa industrialização global, com as indústrias localizadas perto das fontes de matérias-primas ou em países em desenvolvimento. Ao contrário do que acontece em outras áreas, a produção de fertilizantes não é, decididamente, um monopólio do mundo desenvolvido.

A indústria brasileira de fertilizantes importou 24 das 32,2 milhões de toneladas de fertilizantes consumidos no ano de 2014, ou seja, 75% do fertilizante consumido no país em 2015 segundo dados da ANDA (2015). E ainda importou em torno de 13,2 milhões

de toneladas de matéria prima para a produção de fertilizantes, como enxofre, amônia, ácido fosfórico, rocha fosfática e sais de potássio (IFA, 2015).

2.5.3.1 Fertilizantes nitrogenados

A matéria-prima (amônia) necessária para a produção de fertilizantes nitrogenados é encontrada em todo o planeta. Entretanto, tem havido uma tendência para aumentar a produção não apenas em locais onde há disponibilidade de gás natural barato, como o Oriente Médio e Caribe, mas também nas principais regiões de consumo, tais como Sul da Ásia e China (ANDA, 2001).

2.5.3.2 Fertilizantes fosfatados

Desde as últimas duas décadas do século XX tem havido uma tendência distinta para o processamento das rochas fosfáticas, matéria-prima do fertilizante fosfatado, em países com reservas substanciais desse material, especialmente em países no Norte da África e nos E. U. A., além destes há também no Oriente Médio, Sul e Oeste da África. Tem havido fechamento de várias fábricas na Europa Oriental, onde a produção de ácido fosfórico e outros produtos caíram cerca de 60% desde 1980, por razões econômicas e ambientais, particularmente pelo problema de alocação do gesso, que é um subproduto dessas indústrias (ANDA, 2001). As reservas brasileiras de rochas fosfáticas são, em sua grande maioria, de origem magmática e localizam-se, acentuadamente, no centro do país. As reservas medidas atingem 2.172 milhões de toneladas, com um teor médio de pentóxido de fósforo (P_2O_5) de 9,21% (DNPM, 2000).

São nas amostras de fertilizantes fosfatados que são encontradas as maiores concentrações de urânio e tório devido à afinidade química destes com o pentóxido de fósforo (P_2O_5), CONCEIÇÃO *et al.* (2009) analisando as concentrações de radionuclídeos num depósito de rochas fosfáticas no Brasil encontraram atividades específicas médias de 1021, 1151 e 287 $Bq \cdot kg^{-1}$ para o urânio 238, tório 232 e potássio 40, respectivamente. Em outro trabalho semelhante CONCEIÇÃO e BONOTTO (2006) encontraram para o urânio 238 as atividades específicas de 1849 $Bq \cdot kg^{-1}$ em Araxá (MG) e 370 $Bq \cdot kg^{-1}$ em Jacupiranga (SP). A Tabela 4 apresenta mais valores de atividades específicas de urânio 238, tório 232 e potássio 40 em rochas fosfáticas de diferentes países.

Tabela 4. Atividades específicas, em $Bq \cdot kg^{-1}$, de alguns radionuclídeos encontrados em rochas fosfáticas

País	^{238}U	^{232}Th	^{40}K
Rússia (Kola)	40	80	40
Egito (Abu-Tartor)	408	23,7	21,4
Tunísia	580	29	32
Sudão (Kurun)	684	0,83	23
Marrocos	1700	20	10
Argélia	1627	64	22
Jordânia	1837	2	8
Israel	1726	11	4
Sudão (Uro)	2598	2,5	51,7
Tanzânia (Arusha)	4641	717	286

Fonte: ANDA, 2001

A produção industrial de fertilizantes fosfatados possui uma discussão a respeito dos impactos radiológicos de seus rejeitos, o principal deles é o fosfogesso. Usando números aproximados, a produção de 1 tonelada de fosfato (P_2O_5) resulta na geração de 4 a 5 toneladas de fosfogesso. De maneira geral, 80% do $^{226}_{88}Ra$, 30% de $^{232}_{90}Th$ e 14% de $^{238}_{92}U$ se depositam no fosfogesso, o urânio e o tório se tornam enriquecidos no fertilizante em, aproximadamente, 150% do valor inicial (FERNANDES *et al.*, 2004). Estes pesquisadores relatam em seu trabalho que as concentrações de rádio 226 no fosfogesso pode variar desde o *background* até 2000 Bq/kg, e além destes apresentam outros valores médios, ou intervalos de atividades específicas encontrados no fosfogesso (Tabela 5) em outros países.

Tabela 5. Atividades específicas, em $Bq \cdot kg^{-1}$, de alguns radionuclídeos encontrados no fosfogesso

Localidades	$^{226}_{88}Ra$	$^{238}_{92}U$	$^{210}_{82}Pb$	$^{210}_{84}Po$	$^{232}_{90}Th$
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

Fonte: Fernandes *et al.*, 2004

No Brasil, MAZZILLI *et al.*, (2000) encontraram valores médios de atividade específica de 174, 225 e 275 $Bq \cdot kg^{-1}$ para o tório 232, rádio 226 e chumbo 210,

respectivamente. E SILVA *et al.* (2001) encontraram atividades específicas de 90 $Bq \cdot kg^{-1}$ para o urânio 238 e 300 $Bq \cdot kg^{-1}$ para o polônio 210.

Devido às concentrações de radionuclídeos este rejeito é classificado como um material TENORM (*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*), e segundo ABRIL *et al.* (2008) foram produzidos cerca de 170 milhões de toneladas de fosfogesso no ano de 2006. As áreas de deposição de fosfogesso podem resultar em exposições mais elevadas, predominantemente relacionadas com o radônio, níveis de exposição da ordem de 0,3 mSv/h nestas áreas já foram reportados (PENFOLD *et al.*, 1999).

A quantidade dos diferentes radionuclídeos nas amostras de fertilizantes é muito variável e depende do minério, do método de produção e das matérias-primas utilizadas. A Tabela 6 mostra alguns valores reportados por BAETSLE (1991). Ressalta-se que vários processos de extração foram desenvolvidos para recuperar o urânio do ácido fosfático, resultando em fertilizantes livres de urânio.

Tabela 6. Níveis de radioatividade, em $Bq \cdot kg^{-1}$, em alguns produtos da indústria do fosfato

Produto	${}^{238}_{92}U$	${}^{226}_{88}Ra$	${}^{232}_{90}Th$
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

Fonte: FERNANDES *et al.* 2004

*Além da mistura NPK (fertilizante mineral misto de nitrogênio, fósforo e potássio), há também as misturas NP (nitrogênio e fósforo) e PK (fósforo e potássio)

Os efeitos de longo prazo da radioatividade decorrentes do emprego de fosfatos como fertilizantes nos solos foram estudados nos EUA. Os superfosfatos triplos produzidos a partir das rochas fosfáticas da Flórida e aplicados numa taxa de 30 kg/ha de fósforo (P) durante 50 anos não alteraram as concentrações de urânio, tório e rádio nas folhas de grão de milho, na palha e nos grãos e folhas de soja, em comparação com aqueles

mesmos itens cultivados em áreas não fertilizadas (FERNANDES *et al.*, 2004). De acordo com a ANDA (2001) só no período 1970 a 2000, a aplicação de fertilizantes no Brasil cresceu de 27 para 129 kg/ha.

2.5.3.3 Fertilizantes potássicos

O fertilizante potássico é produzido em poucos países onde o minério de potássio é encontrado, dados de 2010 reportam que o Canadá com 47,7% e a Rússia com 35,8% são os dois principais países em reservas de sais de potássio do mundo, despontando também como os dois maiores produtores mundiais com 48,7% da produção. O Brasil ocupa a 11ª colocação em termos de reservas e a 9ª posição em relação à produção mundial (DNPM, 2011). Os principais produtores estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7. Reserva e produção de minério de potássio (K_2O)

Discriminação	**Reservas** ($10^3 t\ K_2O$)	**Produção** ($10^3 t\ K_2O$)		
Ano / País	2010	2009	2010	
Brasil	17.684	453	418	1,2%
Canadá	4.400.000	4.320	9.500	28,4%
Rússia	3.300.000	3.730	6.800	20,3%
Bielorússia	750.000	2.490	5.000	15,0%
Alemanha	150.000	1.800	3.000	9,0%
China	210.000	3.000	3.000	9,0%
Outros países	397.000	5.049	5.702	17,1%
Total	9.224.684	20.842	33.420	100%

Fonte: DNPM/DIPLAM e USGS: Mineral Commodity Summaries – 2011 (*apud* DNPM, 2011)

As reservas de sais de potássio no Brasil estão localizadas em Sergipe e no Amazonas. Em Sergipe, nas regiões de Taquari/Vassouras e Santa Rosa de Lima, as reservas medidas de silvinita (KCl + NaCl) totalizaram, em 2010, mais de 485 milhões de toneladas, com teor médio de 9,7% de K_2O. Os direitos de exploração do complexo mina/usina Taquari-Vassouras pertencem a Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS, tendo esta em 1991 arrendado os direitos de exploração à VALE S.A. A mina está em atividade desde 1985, e segundo o Sumário Mineral 2011 (DNPM, 2011) já foram extraídas cerca de $37x10^6$ toneladas de minério, e atualmente a capacidade total instalada *run of mine* (o minério em seu estado natural, ainda sem ser processado) da mina é de 3,2 milhões toneladas/ano, e a vida útil, prevista, é de mais seis anos. No

Amazonas, as reservas oficiais de silvinita (medida + indicada) ficam nas localidades de Fazendinha e Arari, na região de Nova Olinda do Norte. Estas reservas somam mais de 1 bilhão de toneladas, com teor médio equivalente de 18,5% de K_2O. Não há, ainda, projeto de exploração dessas reservas de silvinita do Amazonas.

Em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda pelo produto, o Brasil situa-se no contexto mundial como grande importador de potássio fertilizante, tendo como principais fornecedores em 2010, a Bielorrússia (28,01%), o Canadá (27,16%), a Alemanha (17,7%), Israel (14,24%) e a Rússia (6,37%) (DNPM, 2011). Em 2010 a produção doméstica de KCl (cloreto de potássio) representou cerca 10,3% do consumo interno aparente (produção + importação - exportação), mostrado na Tabela 8.

Tabela 8. Estatísticas nacionais de produção, importação e exportação de fertilizantes

Discriminação	2008 ($t\ K_2O$)	2009 ($t\ K_2O$)	2010 ($t\ K_2O$)
Produção	383.257	452.698	417.990
Importação	4.050.464	2.068.305	3.674.186
Exportação	10.316	8.317	12.880
Consumo aparente	4.423.405	2.494.501	4.079.296

Fonte: MDIC, DNPM/DIPLAM (*apud* DNPM, 2011)

O principal uso do cloreto de potássio (KCl) é como fertilizante, tendo o setor agrícola como o maior responsável pela demanda do produto. Em termos mundiais, mais de 95% da produção de potássio é usada como fertilizante, sendo 90% dessa produção na forma de cloreto de potássio. O restante é consumido pela indústria química (DNPM, 2011).

2.5.4 Uso eficiente e produção de alimentos

Segundo o relatório "Estado da População Mundial" de 2011(UNFPA, 2011) publicado pelo Fundo da População das Nações Unidas (UNFPA), a marca de 10 bilhões de pessoas será ultrapassada até 2050, e que a cada ano a população mundial aumentará em 80 milhões de pessoas, um número equivalente à população da Alemanha. As estimativas revelam a necessidade de se produzir, nos próximos 40 anos, a mesma quantidade de alimentos produzida nos últimos 8000 mil anos. Sendo este o grande desafio para a agricultura mundial: produzir alimentos, fibras e energia suficientes para atender a crescente demanda (IPNI BRASIL, 2012).

Diante deste desafio tem que se utilizar a quantidade correta de fertilizantes para otimizar a produção, e diminuir a má reposição dos nutrientes que ocasiona perda de fertilidade e produtividade destes solos, principalmente em países em desenvolvimento, onde se constitui em uma ameaça imediata à produção de alimentos e a preservação do meio ambiente. Ressalta-se que o excesso de nutrientes também acarreta em debilidades ao solo como o nitrogênio, por exemplo, que em excesso não será absorvido pelas culturas e pode ser perdido para o ambiente. As quantidades e proporções requeridas de diferentes nutrientes, por cada cultura e cada tipo de solo, devem ser respeitadas. O desafio é manter a fertilidade dos solos mesmo sob condições de uso intensivo. Uma adubação eficiente é importante sob aspectos econômicos e ambientais, e equivale a minimização de perdas de nutrientes para o ambiente, enquanto se obtêm uma produção otimizada (DNPM, 2011).

Cientistas têm encontrado crescentes evidências do aumento da deficiência de fósforo e potássio nos solos, agravado pela aplicação desproporcional de altas doses de nitrogênio (N) em relação ao fósforo (P) e potássio (K). Pesquisa do IRRI (*International Rice Research Institute*) nas Filipinas mostrou que, enquanto uma aplicação de uma quantidade adequada de nitrogênio aumentou o rendimento de arroz inundado em 2,9 vezes, também resultou na remoção de 2,6 vezes mais fósforo, 3,7 vezes mais potássio e 4,6 vezes mais enxofre do solo, quando comparado com as quantidades removidas de solo não adubado (DNPM, 2011). No tempo devido, esses nutrientes têm que ser repostos se for de interesse manter a produtividade. O mesmo se aplica aos micronutrientes. O motivo da aplicação desproporcional de fertilizante nitrogenado é devido ao relativo baixo custo por unidade deste nutriente, à sua ampla disponibilidade, e devido a sua rápida resposta, mas como visto acima o aumento na produtividade exaure o solo dos outros nutrientes, sendo necessária as suas reposições.

Consta em dados do *International Plant Nutrition Institute* que a produção brasileira de nitrogênio, fósforo e potássio deverá aumentar de 3,4 milhões de toneladas para 9,4 milhões de toneladas no período de 2012 a 2017, com o que será possível satisfazer 63,5% das necessidades internas de fertilizantes, frente aos 28,1% de 2012. Ressalta-se que no Brasil o aumento da produção decorre mais devido aos ganhos de produtividade do que pelo aumento da área plantada, nos últimos 35 anos enquanto a área cultivada cresceu 36,2% a produção cresceu 253% (IPNI BRASIL, 2012).

Para ilustrar o uso eficiente de fertilizantes e a produção de alimentos, segue o exemplo da França, que em 1850 a produtividade média do trigo era de 1000 kg/há, 100 anos

depois atingiu 1600 kg/ha com o consumo de 1,1 milhão de toneladas de fertilizantes. Em 1973 a produtividade média foi de quase 4500 kg/ha, com um consumo de fertilizantes de 5,8 milhões de toneladas de nutrientes, dos quais 1,8 milhão era de nitrogênio. A produtividade média entre 1994 e 1996 foi de 6772 kg/ha com um consumo de fertilizantes de 4,8 milhões de toneladas de nutrientes, dos quais 2,4 milhões eram de nitrogênio. Com as produtividades de 1950 estima-se que a donas de casa gastariam 50% de seus salários com alimentação, comparado com os atuais 20% (DNPM, 2011).

A FAO (1984) com base em um vasto número de experimentos de vários países considera que é razoável aceitar que 1 kg de fertilizante produz cerca de 10 kg de grãos de cereais. NAMBIAR (1994) apresenta na Tabela 9 os resultados de experimentos de longa duração na Índia com fertilizante NPK (fertilizante mineral misto de nitrogênio, fósforo e potássio).

Tabela 9. Números sobre produtividade na Índia em kg/ha

Alimentos	Sem fertilizantes	NPK	NPK + esterco de curral
Arroz*	1751	3607	3994
Trigo**	994	3342	3545

Fonte: Soil fertility and crop productivity under long-term fertilizer use (NAMBIAR, 1994)

*Média de três locais

**Média de quatro locais

A FAO estima que 37 países estejam enfrentando uma crise alimentícia. O relatório do "*Millennium Project 2008 State of the Future*" atribui a crise alimentar ao aumento da demanda por alimentos em países em desenvolvimento, aos elevados preços do petróleo, biocombustíveis, e fertilizantes, aos baixos estoques de cereais, e a especulação de mercado (GLENN *et al.*, 2008).

2.6 Detectores de radiações ionizantes

A detecção de radiação ionizante é o resultado da interação de partículas em algum meio sensível a esta radiação. Existem vários materiais que podem ser utilizados para a detecção de radiação ionizante, sendo os detectores mais utilizados os operados a gás, cintiladores, semicondutores e os termoluminescentes. Cada um possui vantagens e desvantagens, e a escolha pelo detector depende dos objetivos do trabalho. Para o

presente objetivo será usado um semicondutor. Os semicondutores funcionam a partir do princípio da excitação de elétrons, que passam das bandas de valência para a banda de condução, permitindo assim a coleção destes elétrons, dando origem ao processo de detecção (KNOLL, 2010).

Alguns detectores semicondutores são resfriados a temperatura criogênica porque à temperatura ambiente estes materiais possuem seus elétrons, da banda de valência, com uma quantidade razoável de energia, e mesmo sem receber energia proveniente da interação com alguma forma radiação ionizante, eles possuem grande probabilidade de migrar para a banda de condução criando a chamada corrente de fuga e interferindo (ruído) no resultado esperado.

A principal vantagem do detector semicondutor está na energia média necessária para criar um par elétron-buraco que é cerca de 10 vezes menor do que a energia para criar um par elétron-íon, resultando numa maior resolução em energia. Outra vantagem está na densidade dos materiais, que é superior e por isso eles possuem um poder de frenamento (*stopping power*) maior do que os detectores a gás. A energia média para criar um par elétron-buraco a 77 K, é de 3,76 eV para o silício e de 2,96 eV para o germânio. O grande número de pares criados propicia duas vantagens aos detectores semicondutores sob ponto de vista de resolução: diminui a flutuação estatística e a influência do ruído eletrônico, levando a uma melhor relação sinal-ruído (KNOLL, 2010).

2.7 Sistema operacional

O sistema de aquisição de espectrometria de raios gama compreende os seguintes componentes:

1. Detector;
2. Fonte de alta tensão para alimentar o detector que possibilita aplicar tensão de 0 – 5000 V;
3. Amplificador que amplifica e dá forma ao pulso (gaussiana, semi-gaussiana, senoidal, e etc) de subida rápida vindo do pré-amplificador;
4. Analisador multicanal (MCA – *Multichannel Analyser*);
5. Blindagem para o detector com uma cavidade adequada para acomodar as amostras, preferivelmente construída de chumbo;
6. Microcomputador para colocação do MCA, instalação do *sotfware* de gerenciamento do MCA e armazenamento dos dados.

O amplificador recebe um pulso de tensão tipo exponencial do pré-amplificador e produz um pulso de tensão de saída com alguma forma que é registrado no MCA. O MCA mede a altura do pulso (em volts), originado no detector, que é proporcional à energia dos fótons. Um conversor analógico-digital no MCA converte o pulso de tensões em um número de canal. Cada canal corresponde a uma faixa estreita de tensão. Conforme os pulsos de tensão vão chegando ao MCA, este vai guardando na memória uma distribuição das contagens dos pulsos com respeito à altura dos pulsos. Esta distribuição arranjada em ordem crescente de altura de pulso (energia do raio gama detectado) devidamente analisado é chamada de espectro de energia (CROUTHAMEL *et al.*, 1970).

2.7.1 Blindagem

A espectrometria de raios gama de amostras ambientais de baixa atividade normalmente se depara com o problema de maximizar a taxa de contagem no fotopico de interesse em relação à taxa de contagem de fundo na mesma região de energia do pico, além da necessidade da utilização de detectores que discriminam raios gama de energias próximas ou muito próximas. A radiação de fundo (*background*) do sistema tem influência determinante na qualidade do espectro adquirido pela espectrometria de raios gama, e por isso o sistema deve apresentar *background* tão baixo quanto for possível atingir. Então, para analisar amostras ambientais de baixa atividade é essencial realizar uma adequada blindagem do detector e da amostra para reduzir a radiação de fundo do ambiente no espectro da amostra (CARDOSO, 2012).

Existem blindagens padrões para uso em espectrometria de raios gama de amostras ambientais de baixa atividade. Essas blindagens são fabricadas com chumbo, mas outros materiais de número atômico menor também fazem parte da blindagem para absorver os raios X derivados da interação dos raios gamas com o chumbo, diminuindo a sua incidência no detector.

A espessura de chumbo utilizada na blindagem depende da atenuação desejada para um dado raio gama. Para aplicações ambientais, 10 cm de chumbo são suficientes para atenuar completamente os raios gama com energia na faixa de 0 eV a 2 MeV (AAECRE, 1980).

Atenção especial deve ser dada à blindagem do detector para garantir os cuidados supracitados. A blindagem ideal deve utilizar chumbo envelhecido, assim denominado,

por ser isento de impurezas radioativas, principalmente as provenientes de precipitações de testes nucleares (*fallout*), realizados no período de 1944 a 2000.

Para blindagens com alto fator de atenuação, principalmente em relação às radiações do meio ambiente (*background*) devem-se usar três camadas metálicas na sua composição. A primeira camada externa é constituída de chumbo (blocos ou peça fundida) com 5 cm a 10 cm de espessura, uma segunda camada de revestimento interno com espessura cerca de 5 mm de cádmio, e uma terceira de cobre ou alumínio, com cerca de 2 mm de espessura.

A função da camada de cobre é atenuar os raios X característicos emitidos pela fluorescência do chumbo, com energias entre 72 keV a 87 keV, devido às interações com as radiações externas. A camada de cádmio é para atenuar estas radiações do chumbo que, por sua vez, emitem raios X característicos com energias entre 22 keV e 27 keV. Esses raios X característicos são atenuados pelo cobre, que emitem raios X característicos de 8 keV, com muito baixa intensidade (TAUHATA, 2014).

2.7.2 Criostato e d*ewar*

Outra parte importante do sistema de detecção é o criostato, que encapsula o cristal sob vácuo para inibir a condutividade térmica entre o cristal e o ar que o envolve (KNOLL, 2010), mantendo assim a temperatura criogênica do cristal (Figura 5). É o criostato que define o tipo de geometria do detector que também abriga o FET (transistor de amplificação de corrente de alta impedância) e o pré-amplificador.

O contato entre o criostato e o *dewar* é feito através do “Dedo Frio”. O “Dedo Frio” é uma liga especial de cobre, que é mergulhado no nitrogênio líquido contido no *dewar* e conectado ao cristal por um acoplamento especial, evitando a transmissão de choque mecânico. Para absorver gases, principalmente O_2 e N_2, que podem penetrar em suas vedações com o tempo, o criostato é parcialmente preenchido com uma “peneira molecular”. Sem o vácuo, o criostato não conseguiria manter a temperatura do cristal em níveis aceitáveis e permitiria o depósito de umidade nos eletrodos do detector, causando uma produção com enorme ruído. Pois a contaminação da superfície acarreta o aumento na corrente de fuga do detector, e pode prejudicar a sua resolução em energia. A presença de água e outros contaminantes nas vizinhanças do detector geralmente será mais significativa quando o detector estiver na temperatura ambiente. Por esta razão, pode ser aconselhável manter os detectores de germânio constantemente

na temperatura de nitrogênio líquido como precaução para assegurar um maior tempo de vida útil (KNOLL, 2010)

Figura 5. *Dewars* e criostatos

2.8 Calibração em energia e validação

Os dois principais objetivos em trabalhos de análises radiométricas são identificar e quantificar a presença de um radionuclídeo.

A calibração em energia é realizada através da aquisição de espectros de fontes de radionuclídeos conhecidas, fazendo a associação dos canais onde aparecem estas linhas de energia conhecida com suas respectivas energias, assim o analisador multicanal (MCA) consegue distinguir e classificar as energias de forma linear, sendo possível associar um determinado canal a uma determinada energia, e consequentemente identificar o radionuclídeo.

A validação do sistema de detecção é realizada com padrões certificados, sendo responsável por aferir confiabilidade ao sistema de detecção. O processo da validação consiste na medição de um padrão, cuja atividade é conhecida. O nível de confiabilidade aceitável estará atrelado à importância do trabalho desejado.

2.9 Espectrometria gama

Cada elemento apresenta em seu núcleo uma distribuição de densidade de níveis de energias singular, assim um fóton emitido terá uma energia característica do nuclídeo emissor.

O princípio básico da espectrometria gama consiste em medir a energia de cada fóton dos radionuclídeos da amostra, possibilitando assim a sua identificação. A espectrometria gama é uma técnica não-destrutiva que permite identificar e quantificar as concentrações dos radionuclídeos emissores de radiação gama presentes em uma amostra, sem a necessidade de fazer tratamentos rigorosos nas amostras antes da medição, como um tratamento químico, ou algum sofisticado processo de separação física. Tal facilidade permitiu que a espectrometria gama se tornasse um método experimental fundamental na espectrometria nuclear e ferramenta valorosa na metrologia das radiações. Uma descrição simples da detecção de radiação gama utilizando a espectrometria gama é dada por JESTER (1994), que relata o seguinte:

> "A detecção e análise do espectro de radiação de uma amostra radioativa podem ser consideradas um problema na teoria da informação: Os radionuclídeos da amostra que emitem raios gama de várias energias são a fonte da mensagem. O detector e sua eletrônica associada são considerados os transdutores e codificadores que convertem o sinal de radiação para um sinal elétrico. A capacidade de processamento de dados do analisador multicanal (MCA), às vezes combinada com a experiência do usuário age como receptor-decodificador e permite a recuperação da informação sobre o conteúdo de radionuclídeos da amostra."

2.10 Programas computacionais para aquisição e análise de dados

Atualmente existem programas para auxiliar na aquisição e análise dos dados experimentais. O Genie 2000 é um pacote de *softwares* de aplicação da *Canberra Industries*, desenvolvido para facilitar a aquisição e a posterior análise de espectros de radiação gama e alfa. Para isso, ele conta com dois módulos, um de definição de *hardware* de medição e outro de aquisição e processamento de dados. A parte dos *hardwares* de medição inclui toda parte de instrumentação para detecção e transmissão de dados, que detecta e converte um fóton num sinal digital. Como exemplo de *hardwares* tem-se a fonte de alta voltagem (HVPS – *High Voltage Power Supply*), o processador digital de sinal (DSP - *Digital Signal Processor*), o analisador multicanal (MCA) e outros. Já o módulo de aquisição e análise de dados é totalmente integrado, proporcionando uma interação com o usuário mais intuitiva (CANBERRA, 2012). Nas

seções 2.10.1 e 2.10.2 estão listados os dois principais *softwares* utilizados pelo usuário para a análise dos espectros gama.

2.10.1 Composição de geometrias

O *software* "composição de geometria" (*Geometry Composer*) é usado para modelar geometrias de contagem, e combinado com os produtos do *software ISOCS* ou *LabSOCS*, permite ao usuário gerar uma curva de eficiência de detecção para esta geometria específica, sem a necessidade de uso de fontes radioativas (padrões). O *Geometry Composer* fornece uma interface que é intuitiva e simples de usar, que permite a entrada dos parâmetros da amostra e do porta-amostra, tais como a geometria, as dimensões e o material do porta-amostra, assim como a densidade da amostra, e outros dados como a distância da amostra ao detector.

O *ISOCS* ou *LabSOCS* da *Canberra Industries* são *softwares* matemáticos que calculam a curva de eficiência de detecção para todas as energias e provem ao usuário a capacidade de simular e usar diversos ensaios gama, com uma grande variedade de geometrias de contagem. O *software* possibilita criar calibrações em eficiência de detecção, sem o uso de fonte radioativa. Os *softwares* trabalham combinando um detector caracterizado pelo método de Monte Carlo, com modelos matemáticos que simulam diversas geometrias, e parâmetros físicos das amostras tais como a densidade e as moléculas majoritárias que fazem parte da sua composição (CANBERRA, 2012).

Após a modelagem geométrica com inserção dos dados do recipiente e da amostra, o *software* calcula a eficiência de detecção para cada energia (45, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 500, 700, 1000, 1400 e 2000 keV) pré-definida em uma lista, que são mostradas na Figura 9 (seção 3.3). Para tal o *software* (*LabSOCS* ou *ISOCS*) divide toda a região fonte (porta-amostra e amostra) em 1024 de *voxels*, e de forma aleatória escolhe um ponto em cada *voxel* e simula a passagem de fótons com as energias especificadas acima e calcula a eficiência de detecção já fazendo a correção devido à auto-atenuação sofrida pelos fótons simulados em seu percurso até o cristal do detector, em seguida o *software* soma todos os valores calculados nos *voxels*. Posteriormente dobra o número de *voxels* e faz todo o processo novamente, e obedecendo a critérios de convergência compara os valores, caso os valores de eficiência simulados não convirjam, o número de *voxels* é dobrado novamente e o procedimento de simulação é repetido até a convergência (CANBERRA, 2012). Com os valores de eficiência para estas energias definidos é criado a curva de eficiência para esta geometria de porta-amostra e amostra. Uma das

vantagens da simulação computacional é a correção na curva de eficiência de detecção devido à auto-atenuação sofrida pelos fótons na amostra e porta-amostra, além de outras como a correção devido ao efeito soma-coincidência que é feito no valor da atividade específica.

2.10.2 Programa análises gama

No *software* Análise Gama (*Gamma Analysis Software*) está incluso um conjunto de algoritmos de análise avançada para o processamento de espectros adquiridos e armazenados pelo Analisador Multicanal.

Os algoritmos de análise gama, as bibliotecas e os arquivos são acessíveis a partir da tela de interface com o usuário. A execução da análise utiliza dados em arquivos CAM (*Configuration Access Method*), nativos para todos os sistemas da família Genie 2000. Os resultados de cada algoritmo também são armazenados em arquivos CAM, fazendo com que os dados resultantes de uma análise fiquem registrados podendo ser re-analisada posteriormente.

Como o módulo de aquisição e análise de dados é totalmente integrado, as análises dos espectros são obtidas sem muitas dificuldades com o auxílio do *software Gamma Analysis*, que podem ser executadas numa sequência pré-definida pelo usuário ou, construída etapa por etapa. O primeiro tópico é a utilização da curva de eficiência de detecção para cada energia, para esta amostra, no seu espectro gama. Além deste, os outros tópicos importantes para as análises são a subtração do *background*, lembrando que o *software* também desconta o fundo contínuo de radiação (fundo Compton) que aparece sob os picos, a localização dos picos, a quantificação das áreas líquidas (sem o fundo contínuo de radiação), a correção da eficiência (também gerada pelo *LabSOCS* ou *ISOCS*), a identificação dos radionuclídeos presentes, a correção devido ao efeito soma-coincidência, e por fim o cálculo das atividade específicas e dos valores de MDA's (*Minimum Detectable Activities*).

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Tratamento das amostras

As amostras de fertilizantes minerais analisadas neste trabalho foram adquiridas no mercado varejista da Cidade do Rio de Janeiro, com prioridade para as amostras que continham em sua composição alguma concentração de fósforo (P), potássio (K) ou nitrogênio (N). As amostras foram colocadas em recipientes de polipropileno (potes de sorvete) de 500 ml (Figura 6). As tampas dos potes foram lacradas com o uso de cola quente e, esperou-se o período de 45 dias para que as atividades dos radionuclídeos de interesse atingissem a condição de equilíbrio radioativo secular. Para aferir as massas (massa úmida) das amostras de fertilizantes foi utilizada uma balança digital da marca Gehaka, modelo BG 4000, com resolução de centésimos de gramas (Figura 7), pertencente ao Laboratório de Neutrongrafia em Tempo Real do Programa de Engenharia Nuclear do Instituto Alberto Luis Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – LNRTR/PEN/COPPE/UFRJ. As amostras analisadas não passaram por tratamentos antes das análises, porque elas são armazenadas e aplicadas nos solo na forma *in natura*. Quanto a forma estrutural, as amostras são de dois tipos: refinada ou granulada.

Figura 6. Potes lacrados contendo amostras de fertilizantes

Figura 7. Balança utilizada para a medição dos pesos das amostras

Todas as amostras possuem a mesma geometria, mas com densidades diferentes, o que implica a necessidade de usar o programa *Geometry Composer* para cada amostra, uma vez que diferentes densidades resultam em diferentes valores para a correção de auto-atenuação dos fótons em cada amostra, ou seja, cada densidade possui uma curva de eficiência de detecção.

3.2 Sistema de aquisição de dados

Para a obtenção dos espectros de radiação gama dos radioisótopos naturais contidos nas amostras coletadas no comércio varejista no município do Rio de Janeiro foi utilizado um espectrômetro gama de alta resolução equipado com um detector de Germânio Hiper Puro (HPGe) vertical da marca Canberra, modelo GC3020, com eficiência relativa de 30%, com resolução em energia de 1,816 keV para o pico de 1332,5 keV de ^{60}Co instalado no LNRTR/PEN/COPPE. Este valor é bem próximo ao valor nominal (1,808 keV) para a mesma energia, apresentada pelo fabricante. O cristal de germânio é do tipo coaxial, com 62 mm de diâmetro e 40 mm de altura.

Foi utilizada uma blindagem da marca Canberra, modelo 747E, com espessura de 10,16 cm de chumbo de baixa radiação de fundo, com a parte interna recoberta com 1 mm de estanho que, por sua vez, também é recoberta por 1,6 mm de cobre. A blindagem ainda é recoberta externamente por 9,5 mm de aço com baixa porcentagem de carbono. Apresenta uma cavidade com diâmetro interno de 27,9 cm por 30,5 cm de profundidade.

O pré-amplificador, que está acoplado ao detector no criostato e opera com baixo ruído por também estar resfriado pelo nitrogênio líquido, é do tipo RC modelo 2002C. O criostato que envolve o cristal é vertical, de modelo 7500SL, e o *dewar* tem capacidade de armazenamento de 30 litros.

O sistema multicanal utilizado foi o DSA 1000 *Digital Spectrum Analyzer* com tecnologia DSP (*Digital Signal Processor*), de 8192 canais, com faixa de energia trabalhada de 50 keV até 2 MeV. Possui tecnologia de última geração que dispensa um amplificador a parte, o qual amplifica e dá forma trapezoidal ao pulso de subida rápida (8,8 μs) vindo do pré-amplificador. A tensão usada para a criação da área de depleção foi de 4500 volts. O sistema de aquisição de dados utilizado é mostrado na Figura 8.

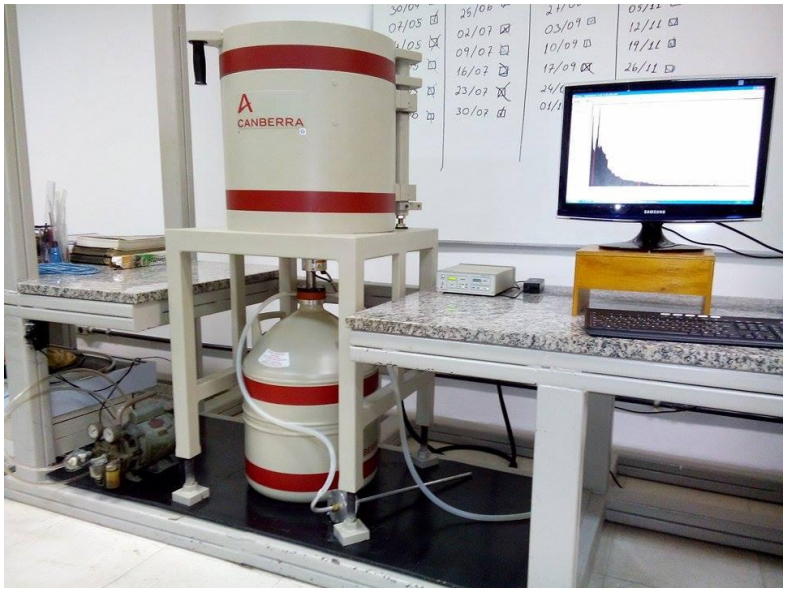


Figura 8. Espectrômetro de alta resolução equipado com HPGe instalado no LNRTR/PEN

3.3 Calibração e validação do sistema de detecção

A calibração em energia foi realizada com o auxílio do *software Gamma Analysis* do Genie 2000, que relaciona a informação obtida pelo analisador multicanal (DSA 1000) com unidades de energia (eV, keV, etc), através de um ajuste linear caso forem usadas apenas duas linhas de energia ou através de um ajuste quadrático caso três ou mais linhas de energia forem utilizadas. A calibração em energia do sistema foi feita com três fontes radioativas certificadas, de európio, césio e cobalto, totalizando um número de cinco pontos experimentais correspondente aos picos do ^{137}Cs (0,6617 MeV), ^{60}Co (1,17 MeV e 1,33 MeV) e ^{152}Eu (0,1218 MeV e 0,3443 MeV).

A validação foi realizada através de uma ampola contendo uma solução líquida produzida e certificada (n° da solução líquida: 65L15, n° do certificado: C/036/A15) pela Divisão de Metrologia (DIMET) do Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes (LNMRI/IRD/CNEN). A Figura 9 mostra o espectro em energia da radiação gama produzida pelos radionuclídeos contidos na solução e a curva de eficiência calculada no *Geometry Composer* através do LabSOCS.

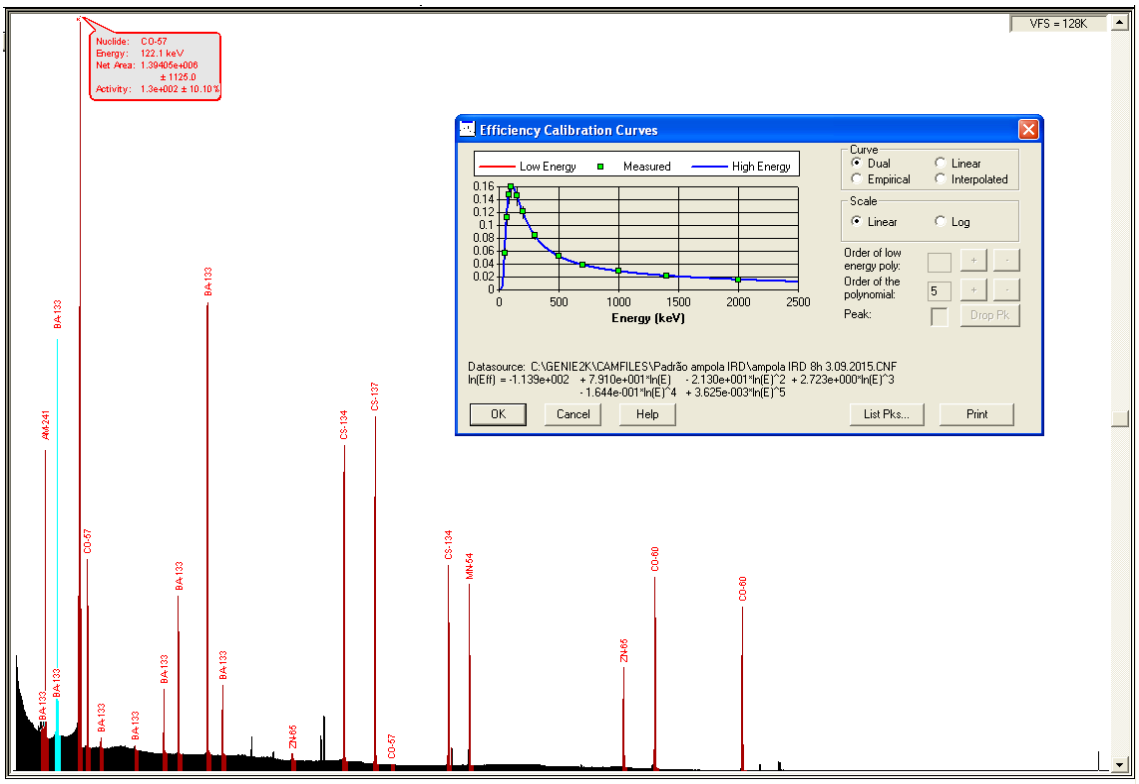


Figura 9. Espectro e curva de eficiência gerados com o uso de fonte padrão produzida pelo LNMRI – IRD/CNEN

A Tabela 10 apresenta a comparação dos valores de concentrações de atividades dos radionuclídeos, da solução líquida padrão, certificados pelo LNMRI/IRD, com as respectivas concentrações de atividades determinadas pelo sistema de detecção utilizado neste estudo e instalado no LNRTR/PEN.

Tabela 10. Radionuclídeos, energias dos raios gama emitidos e valores das atividades específicas determinadas no LNRTR/PEN e LNMRI/IRD para a solução líquida

Radionuclídeos	Energia (keV)	LNRTR/PEN/COPPE (Bq/l)	LNMRI/IRD/CNEN (Bq/l)	Desvio (%)
Ba 133	356,0	$142{,}01 \pm 10{,}23$	$165{,}49 \pm 2{,}16$	14
Cs 134	604,7	$114{,}04 \pm 6{,}76$	$133{,}13 \pm 6{,}01$	14
Cs 137	661,7	$150{,}58 \pm 8{,}94$	$170{,}52 \pm 4{,}95$	12
Mn 54	834,8	$86{,}81 \pm 4{,}23$	$100{,}46 \pm 1{,}06$	14
Zn 65	1115,6	$135{,}72 \pm 5{,}4$	$157{,}72 \pm 4{,}11$	14

Os desvios foram calculados para cada energia listada na Tabela 10; através da equação (1).

$$Desvio = \frac{C_{LNRTR} - C_{LNMRI}}{C_{LNMRI}} \times 100 \qquad (1)$$

onde C_{LNRTR} e C_{LNMRI}, correspondem, respectivamente, aos valores de concentração de atividade medidos no LNRTR/PEN/COPPE/UFRJ e no LNMRI/IRD/CNEN.

O processo de validação mostra a existência de uma defasagem média de 14% entre os valores medidos pelo LNR TR/PEN e os certificados pelo LNMRI/IRD. O processo de validação com esta fonte padrão foi repetido, não sendo encontrado desvio superior a 14%.

3.4 Atividade específica

Quando o espectro gama de uma amostra é obtido, é possível identificar as linhas gama dos radionuclídeos emissores presentes na amostra, através da calibração em energia, e quantificar as atividades específicas. Para isso são utilizados vários parâmetros anotados na equação (2) (IAEA, 1989):

$$A_{esp} = \frac{N_L}{\varepsilon m t P_\gamma} \qquad (2)$$

onde A_{esp} é a atividade específica do radionuclídeo por unidade de massa da amostra, dado em $Bq \cdot kg^{-1}$, N_L é a área líquida sob o fotopico, m é a massa da amostra em

quilograma, ε é eficiência de contagem para uma energia específica (γ), P_γ é a probabilidade de emissão do raio gama (γ) medido e t é o tempo de contagem em segundos.

A área líquida de contagem é a quantidade total de contagens sob a área do pico de energia de interesse descontado o fundo Compton, adquirido por unidade de tempo, e o *background* (porta-amostra + blindagem). O número de contagens depende da eficiência de detecção que, por sua vez, depende da energia dos fótons. A quantidade de radiação que chega ao detector depende das dimensões e da densidade da amostra, por isso foi tomado o devido cuidado de utilizar sempre a mesma geometria e o mesmo volume.

O tempo de contagem (tempo vivo) utilizado para o levantamento dos espectros de *background* e das amostras foram de 28800 segundos. Dos espectros das amostras, foi subtraído o espectro de *background* com o auxílio do programa Genie 2000, obtendo assim os espectros utilizados para a análise.

Para a medição das atividades específicas do ^{226}Ra e ^{228}Ra foram aferidas as energias de 1764,0 keV da radiação gama emitida pelo ^{214}Bi e de 911,1 keV emitida pelo ^{228}Ac, respectivamente. Para aferir a atividade específica do ^{40}K foi utilizada a sua própria energia de decaimento gama de 1460,8 keV.

3.4.1 Correções na atividade específica

Visando a obtenção dos valores com a máxima precisão possível é necessário fazer correções nos valores das atividades específicas.

Algumas destas correções são feitas pelo programa Genie 2000. A primeira delas trata-se de uma correção intrínseca, que é a correção devido à auto-atenuação dos fótons na amostra e no porta-amostra feita toda vez que a curva de eficiência de detecção é gerada pelo *software* LabSOCS. A segunda correção é feita pelo *Gamma Analysis Software*, que é devido ao efeito soma-coincidência, ou efeito cascata, que ocorre quando um elemento radioativo emite dois fótons num curto intervalo de tempo tal que a eletrônica do detector não consegue distingui-los e registra como único fóton somando, assim, as suas energias. Este efeito aumenta à medida que a distância fonte-detector diminui apresentando, portanto, forte dependência com a geometria utilizada. Os valores calculados pelo *software* para a correção do efeito soma-coincidência para fótons com energia de 911,1 keV do ^{228}Ac foi de 0,979 e de 1,002 para fótons com energia 1764,0 keV do ^{214}Bi. O radionuclídeo ^{40}K, de linha gama única, não apresenta este

efeito. A terceira trata-se de uma correção também feita pelo *Gamma Analysis Software*, uma correção na curva de eficiência de detecção, baseada nas áreas líquidas de cada pico.

A quarta correção é totalmente manual, necessária quando se faz a medição da atividade do potássio 40 em amostras que contêm altas atividades de actínio 228, devido à proximidade entre a energia de emissão do potássio 40 e uma do actínio 228, que o detector, mesmo tendo uma boa resolução, não consegue discriminar. O ^{228}Ac apresenta uma vasta gama de probabilidades de emissão de energia, uma delas é a probabilidade de emissão de 1% para a energia de 1459,2 keV, muito próxima a energia de 1460,8 keV dos raios gama emitidos pelo ^{40}K, sendo necessária fazer uma correção na atividade do potássio 40 uma vez que parte das contagens gama sob o pico deste pertence ao actínio 228. Segundo LAVI *et al.* (2004), a correção na atividade específica do ^{40}K pode ser feita de acordo com as equações (3), (4) e (5).

$$\frac{P_{\gamma_{228_{Ac}}}}{P_{\gamma_{40_K}}} = \frac{1\%}{10{,}67\%} = 0{,}093721 \tag{3}$$

$$Correção\ A_{40_K} = \frac{0{,}093721}{K/_{Ac}} \tag{4}$$

onde $P_{\gamma_{228_{Ac}}}$ e $P_{\gamma_{40_K}}$ são, respectivamente, as probabilidades de emissão do raio gama do actínio 228 e do potássio 40, e $K/_{Ac}$ é a razão entre as atividades específicas do potássio 40 e do actínio. Assim a correção ($Correção\ A_{40_K}$) a ser feita na atividade específica do potássio 40 é realizada conforme a equação (5):

$$A_{K_{corrigida}} = A_{K_{medida}} - A_{K_{medida}} \cdot Correção\ A_{40_K} \tag{5}$$

Se a razão ($K/_{Ac}$) resultante for próxima a um, a correção será em torno de 9%, se a razão for maior do que um (K>Ac) a correção será menor que 9%, e se a razão for menor do que um (K<Ac) a correção será maior que 10%, LAVI *et al.* (2004).

3.4.2 Incerteza dos valores na atividade específica

O erro associado à equação (2) pode ser estimado utilizando a propagação de erros apresentado na equação (6):

$$\delta A = \sqrt{\frac{\delta {N_L}^2}{(m \cdot \varepsilon \cdot t \cdot P_\gamma)^2} + {N_L}^2 \left(\frac{\delta \varepsilon^2}{\left(m \cdot \varepsilon^2 \cdot t \cdot P_\gamma\right)^2} + \frac{\delta m^2}{\left(m^2 \cdot \varepsilon \cdot t \cdot P_\gamma\right)^2} + \frac{\delta t^2}{\left(m \cdot \varepsilon \cdot t^2 \cdot P_\gamma\right)^2}\right)} \quad (6)$$

onde δA é a incerteza na atividade específica, δN_L a incerteza na área do fotopico, $\delta\varepsilon$ é a incerteza na eficiência de detecção, δm a incerteza na massa da amostra, δt a incerteza na medida do tempo de aquisição do espectro gama, e a incerteza na probabilidade de emissão de raios gama (δP_γ) foi ignorada porque a probabilidade de decaimento foi considerada absoluta.

3.5 Limite mínimo de detecção

Para medidas de baixo nível de radiação é imprescindível definir um limite mínimo de detecção para cada energia da radiação gama.

O cálculo da atividade mínima detectável por unidade de massa da amostra, para um dado radionuclídeo, com um nível de 95% de confiança, é usualmente baseado na derivação de Currie, e está de acordo com as normas ISO 11929 (ISO 11929, 2010) e ISO 10703 (ISO 10703, 2007). A fórmula utilizada pelo *software Gamma Analyisis* para o cálculo do MDA (*Minimum Detectable Activity*) é expressa pela equação (7):

$$MDA\left(\frac{Bq}{kg}\right) = \frac{2{,}71 + 4{,}66 \cdot \sigma}{P_\gamma \cdot t(s) \cdot m(kg) \cdot \varepsilon} \quad (7)$$

onde σ é o desvio padrão do *background* da blindagem mais o porta-amostra medido por um tempo *t*, que é o tempo de aquisição do espectro, *m* é a massa da amostra, P_γ é a probabilidade de decaimento para certa energia, e ε é a eficiência de detecção para esta energia. Foi calculado o valor de MDA de cada radionuclídeo de interesse, em todas as amostras analisadas neste estudo.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram analisadas 29 amostras de fertilizantes minerais recolhidas na Cidade do Rio de Janeiro, sendo três de fertilizante nitrogenado, três de fertilizante fosfatado, quatro de fertilizante potássico e 19 de fertilizante mineral misto (NPK), que é a mistura dos três primeiros tipos de fertilizantes citados. Dentre as 29 amostras analisadas, 9 não apresentaram valores de concentração de atividade para o ^{228}Ra e uma apresentou valor de atividade específica abaixo do limite mínimo detectável (MDA) para tal radionuclídeo. Além desta, 7 amostras apresentaram atividades específicas abaixo do MDA para o ^{226}Ra, e 1 amostra apresentou valor de atividade específica abaixo do MDA para o ^{40}K, uma amostra de fertilizante nitrogenado (Tabela 12). Os valores de MDA para potássio 40, actínio 228 e bismuto 214, em cada amostra analisada, variou de um mínimo de 0,05 $Bq \cdot kg^{-1}$ para o actínio até um máximo de 5,1 $Bq \cdot kg^{-1}$ para o potássio. A Tabela 11 apresenta a média encontrada para cada radionuclídeo, bem como o intervalo dos valores encontrados.

Tabela 11. Valores de MDA para ^{40}K, ^{282}Ac e ^{214}Bi nas amostras analisadas

	Atividades específicas em $Bq \cdot kg^{-1}$		
	^{40}K	^{228}Ac	^{214}Bi
Mínimo	3,1	0,05	1,7
Máximo	5,1	0,07	2,5
Média	3,9	0,06	2,1

O potássio 40 apresentou a maior média para os valores de MDA porque este elemento está presente nos porta-amostras utilizados. Os valores de MDA para o bismuto 214 se devem ao fato da blindagem ser constituída basicamente por chumbo. As Tabelas 12, 14, 16, e 18 apresentam as atividades específicas do ^{40}K, ^{226}Ra e ^{228}Ra para os diversos fertilizantes investigados após as análises dos espectros de radiação gama. Os valores encontrados são apresentados em ordem crescente das atividades específicas do ^{40}K.

Alguns espectros gama analisados neste estudo são encontrados no anexo I.

4.1 Fertilizantes nitrogenados

Foram analisadas três amostras de fertilizantes nitrogenados: uma de uréia e duas amostras do tipo NK, que são amostras de fertilizantes nitrogenados (a base de uréia) misturado com uma pequena quantidade de fertilizante potássico. Os resultados das análises das amostras nitrogenadas estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, nas amostras de fertilizantes nitrogenados

Amostra	^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra
1 (ref)	*	**	*
2 (gra)	794 ± 32	$4{,}6 \pm 0{,}5$	$16{,}9 \pm 1{,}3$
3 (ref)	1240 ± 50	**	*
Média	1017 ± 41	$4{,}6 \pm 0{,}5$	$16{,}9 \pm 1{,}3$

*Valores abaixo do MDA
**Não detectado
(ref) amostra refinada
(gra) amostra granulada

As medições das atividades específicas realizadas com a amostra 1 (Tabela 12) não resultaram em valores acima do limite mínimo detectável (MDA) para os radionuclídeos de interesse por se tratar de uma amostra a base de uréia, que tem como matéria-prima o nitrogênio, basicamente. Já as amostras 2 e 3 são classificadas como NK, sendo que a primeira apresenta uma concentração percentual de potássio de 1% e a segunda de 5%.

Os resultados das análises na amostra 2 (Tabela 12) apresentaram concentrações de rádio 226 e rádio 228 acima dos limites de detecção, que é plausível considerando que o minério de potássio é extraído do solo, onde a presença destes elementos é verificada, como mostrou a Tabela 3 (seção 2.4).

Nenhuma amostra de fertilizante é igual a outra, as amostras cujas matérias-prima são extraídas do solo por exemplo, terá as concentrações de radionuclídeos dependendo das concentrações destes no solo, e após a extração ainda há processos químicos, que dependendo das substâncias utilizadas, da concentração destas, do tempo de ação delas nas amostras, das amostras em si, o aumento ou diminuição das concentrações dos radionuclídeos irá variar consideravelmente de amostra para amostra. Há de se acrescentar também que as concentrações especificadas nas embalagens não são exatas. Tudo isso dificulta o processo de comparação. A comparação entre os resultados das

medições das atividades específicas do potássio 40, rádio 226 e rádio 228 encontrados no presente trabalho e os da literatura encontrados para fertilizantes nitrogenados são mostradas na Tabela 13. Observa-se uma variabilidade grande para os valores de concentração de ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra nas amostras analisadas.

Tabela 13. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, encontrados na literatura para fertilizantes nitrogenados

Intervalos e/ou médias			Referência
^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra	
*	*	*	HUSSAIN e HUSSAIN (2011)
$3{,}0 \pm 0{,}4$	202 ± 17	73 ± 10	CHAUHN *et al.* (2012)
6 ± 2	*	*	UMISEDO (2007)
$18{,}4 \pm 3{,}0$	*	*	ALSHAHRI e ALGAHTANI (2014)
16 – 25 $21{,}0 \pm 1{,}6$	17 – 25 $21{,}0 \pm 0{,}8$	43 – 46 $45{,}0 \pm 1{,}8$	OLSZEWSKA-WASIOLEK (1995)
24 ± 2	*	$1{,}3 \pm 0{,}2$	CARDOSO (2012)
142 ± 35	$9{,}2 \pm 2{,}1$	$17{,}4 \pm 1{,}2$	NOWAK (2013)
$\mathbf{1017 \pm 41}$	$\mathbf{4{,}6 \pm 0{,}5}$	$\mathbf{16{,}9 \pm 1{,}3}$	**Presente trabalho**

*Valores abaixo do MDA

As amostras analisadas no Iraque por HUSSAIN e HUSSAIN (2011), e as nacionais analisadas por UMISEDO (2007), CARDOSO (2012) e a amostra 1 (Tabela 12) do presente trabalho, foram de um fertilizante composto por um aditivo a base de uréia, por isso a semelhança dos resultados.

Na Tabela 13 destacam-se os trabalhos realizados na Polônia (OLSZEWSKA-WASIOLEK, 1995) e na Arábia Saudita (ALSHAHRI e ALGAHTANI, 2014) que utilizaram amostras nitrogenadas do tipo NP (amostra nitrogenada misturada com pequena concentração de fertilizante fosfatado). A autora do primeiro trabalho (OLSZEWSKA-WASIOLEK, 1995) não informa o valor da concentração de fertilizante fosfatado na amostra, concentração esta que pode justificar os valores de atividades específicas encontrados para o rádio 226 e rádio 228 (como discutido na seção 2.5.3.2). O segundo trabalho (ALSHAHRI e ALGAHTANI, 2014) especifica que a amostra continha concentração de 10% fertilizante fosfatado, e ao contrário do primeiro, não

registra medições de concentrações para o rádio 226 e rádio 228, que poderia ser justificado pela deficiência destes elementos na rocha fosfática ou devido a tratamentos químicos submetidos durante sua produção. Os trabalhos de CHAUHN *et al.* (2012) e NOWAK (2013) realizados na India e na Polônia, respectivamente, informam apenas que as amostras são nitrogenadas. Contudo, analisando os valores das atividades específicas da Tabela 13, observa-se que CHAUHN *et al.* (2012) encontram o maior valor da atividade específica para o rádio 228 quando comparados com outros valores encontrados na literatura (Tabelas 13, 15, 17 e 19).

Em relação aos sistemas de medição utilizados pelos pesquisadores, NOWAK (2013) usou um detector cintilador do tipo BGO, HUSSAIN e HUSSAIN (2011) um cintilador NaI(Tl), OLSZEWSKA-WASIOLEK (1995) um detector semicondutor de Ge(Li), enquanto UMISEDO (2007), CHAUHN *et al.* (2012), CARDOSO (2012) e ALSHAHRI e ALGAHTANI (2014) utilizaram detectores semicondutores HPGe.

4.2 Fertilizantes potássicos

Na Tabela 14 são apresentados os resultados das análises para as amostras de fertilizantes potássicos, e como o próprio nome sugere, nestas amostras são encontradas altas concentrações de potássio.

Tabela 14. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, nas amostras de fertilizantes potássicos

Amostra	^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra
1 (ref)	9607 ± 319	**	*
2 (ref)	10946 ± 438	**	*
3 (ref)	11286 ± 375	**	*
4 (gra)	12730 ± 510	**	$4{,}3 \pm 0{,}5$
Média	11142 ± 410	-	$4{,}3 \pm 0{,}5$

*Valores abaixo do MDA
**Não detectado
(ref) amostra refinada
(gra) amostra granulada

Na Tabela 15 são apresentados, para comparações, os valores de atividades específicas para o ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra encontrados na literatura referentes às amostras de fertilizantes potássicos. Da mesma forma como observado na Tabela 13 verifica-se que

existe uma alta variabilidade entre os valores de concentrações dos radionuclídeos de interesse presentes nas amostras analisadas.

Tabela 15. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, encontrados na literatura para fertilizantes potássicos

Intervalos e/ou médias			Referência
^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra	
1620 – 3900 2390 ± 26	*	*	CARDOSO (2012)
5800 ± 300	*	*	UMISEDO (2007)
$\mathbf{11142 \pm 410}$	*****	$\mathbf{4,3 \pm 0,5}$	**Presente trabalho**
10743 – 12068 11405 ± 1788	16,6 – 19,1 $21,5 \pm 5,0$	62,0 – 65,5 64 ± 43	NOWAK (2012)
16476 ± 820	*	*	ALSHAHRI e ALGAHTANI (2014)
17143 ± 57	95 ± 9	34 ± 5	CHAUHN *et al*. (2012)

*Valores abaixo do MDA

Analisando os resultados apresentados na Tabela 15 verifica-se uma grande divergência entre os valores das medições das atividades específicas do potássio 40 encontrados nas amostras analisadas, o que sugere diferenças de concentração de potássio nas amostras.

As principais matérias-prima utilizadas na produção de fertilizantes potássicos são o cloreto de potássio (KCl), o nitrato de potássio (KNO_3) e o sulfato de potássio (K_2SO_4). Das amostras de fertilizantes potássicos analisadas por CARDOSO (2012), duas foram à base de cloreto de potássio, cuja atividade específica média determinada pelo pesquisador foi de $(1630 \pm 30)\ Bq \cdot kg^{-1}$, e uma a base de nitrato de potássio com atividade específica de $(3910 \pm 10)\ Bq \cdot kg^{-1}$. A amostra investigada por UMISEDO (2007) na Tabela 15 é à base de nitrato de potássio, que apresentou atividade específica para o potássio 40 superior ao encontrado por CARDOSO (2012). A amostra 4 (Tabela 14) é um composto a base de cloreto de potássio, cujo valor da atividade específica resultou superior ao resultado encontrado por CARDOSO (2012). Por fim, as amostras 3 (Tabela 14) e a analisada por CHAUHN *et al*. (2012), são a base de sulfato de potássio, e os valores encontrados diferem em aproximadamente 5900 $Bq \cdot kg^{-1}$, evidenciando que entre as amostras de mesma matéria-prima, as concentrações dos radionuclídeos podem variar significativamente.

Ainda na Tabela 15, observa-se que os menores valores de atividades específicas do potássio 40 pertencem a amostras de trabalhos nacionais, CARDOSO (2012), UMISEDO (2007) e presente trabalho, sugerindo que países desenvolvidos nas práticas agrícolas utilizam amostras com maiores concentrações de que os países em desenvolvimento.

4.3 Fertilizantes fosfatados

Para se obter uma análise mais precisa dos valores das atividades específicas do potássio 40, é necessário, conforme indicado na seção 3.4.1, efetuar a correção nos valores das atividades específicas do potássio 40 devido à proximidade das energias de emissão da radiação gama do potássio 40 (1460,8 keV) e do actínio 228 (1459,2 keV). A Tabela 16 apresenta os valores das atividades específicas para o ^{40}K (com as devidas correções), ^{228}Ra e ^{226}Ra encontrados nas amostras de fertilizantes fosfatados analisados. Os valores das correções nas atividades específicas do potássio 40 variaram de 50% (amostra 2) a 78% (amostra 1) dos valores medidos.

Tabela 16. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, nas amostras de fertilizantes fosfatados

Amostra	^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra
1 (ref)	$16{,}9 \pm 4{,}6$	662 ± 19	367 ± 15
2 (ref)	$17{,}6 \pm 4{,}6$	$191{,}8 \pm 8{,}9$	585 ± 24
3 (gra)	$43{,}9 \pm 4{,}8$	452 ± 20	336 ± 14
Média	$26{,}1 \pm 4{,}6$	435 ± 15	429 ± 17

(ref) amostra refinada
(gra) amostra granulada

Devido à elevada concentração de elementos radioativos das séries do Urânio e do Tório em fertilizantes fosfatados, vários pesquisadores têm estudado a contribuição destes elementos à dose efetiva anual, como discutido na seção 2.2. CONCEIÇÃO *et al.* (2009), citados na seção 2.5.3.2, analisando rochas fosfáticas, a matéria-prima deste tipo de fertilizante, encontraram por espectrometria gama atividade específica para o tório 232 de 1151 $Bq \cdot kg^{-1}$, superior ao valor de 1021 $Bq \cdot kg^{-1}$ para o urânio 238 relatado na mesma publicação. Comportamento semelhante é observado para amostras 1 e 3 da Tabela 16, onde valores de atividades específicas para o rádio 228 apresentaram-se maiores que aqueles obtidos para o rádio 226.

Os valores de atividades específicas da Tabela 16 também foram comparados com dados descritos pela literatura e apresentados na Tabela 17, onde mais uma vez verifica-se uma variabilidade grande para os valores de concentrações de ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra nas amostras analisadas.

Tabela 17. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, encontrados na literatura para fertilizantes fosfatados

Intervalos e/ou médias			Referência
^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra	
2,9 – 6,3 4,0 ± 1,3	58,7 – 81,2 66,7 ± 7,7	353 – 384 357 ± 11	AHMED E EL-ARABI (2005)
6 – 68 15,0 ± 1,2	4 – 25 16,0 ± 0,6	759 – 1179 885 ± 35	OLSZEWSKA-WASIOLEK (1995)
26,1 ± 4,6	**435 ± 15**	**429 ± 17**	**Presente trabalho**
87,0 ± 2,0	7,0 ± 0,2	527 ± 15	CHAUHN *et al.* (2012)
90,9 – 331,4 181,8 ± 9,1	26,5 – 203,4 67,3 ± 3,3	499 – 617 557 ± 27	KHAN *et al.* (1998)
301 ± 36	4,7 ± 2,0	696 ± 112	JIBIRI e FASAE (2012)
538 – 610 574 ± 14	9,0 – 43,3 26,1 ± 0,7	75,9 – 370 223,0 ± 2,4	CARDOSO (2012)
267 – 922 595 ± 87	14,3 – 38,9 26,6 ± 3,7	416 – 827 622 ± 60	NOWAK (2013)
38 – 5029 2643 ± 82	6,3 – 6,4 6,35 ± 1,85	7,5 – 392 172 ± 5,3	ALSHAHRI e ALGAHTANI (2014)
-	155 – 246 196 ± 33*	544 – 879 633 ± 57*	SAUEIA e MAZZILLI (2006)
-	3 – 368 193 ± 61**	7 – 14 58 ± 16**	SAUEIA e MAZZILLI (2006)
-	44 – 133 86 ± 45***	1.2 – 17 7 ± 5***	SAUEIA e MAZZILLI (2006)

*Indústria de fertilizante fosfatado A
**Indústria de fertilizante fosfatado B
***Indústria de fertilizante fosfatado C

Analisando os dados de SAUEIA e MAZZILLI (2006), apresentados nas três últimas linhas da Tabela 17, das amostras de fertilizantes fosfatados produzidas e comercializadas no Brasil de três indústrias diferentes, observa-se que as amostras provenientes das indústrias B e C apresentam atividades específicas do rádio 228 superiores aos valores obtidos para o rádio 226, resultados semelhante aqueles determinados no presente trabalho para as amostras 1 e 3 da Tabela 16.

Os valores das atividades específicas descritos na literatura para rádio 226 (Tabela 17) foram condizentes com os encontrados no presente trabalho, enquanto que os valores de atividades específicas para o rádio 228 resultaram inferiores aos obtidos nesta dissertação, provavelmente devido às diferenças de concentrações deste elemento encontradas nas rochas utilizadas como matéria prima, o que também se aplica para o potássio 40.

É oportuno ressaltar que os sistemas de medição utilizados pelos pesquisadores nos trabalhos de SAUEIA e MAZZILLLI (2006), KHAN *et al.* (1998), AHMED e EL-ARABI (2005) foram detectores HPGe, JIBIRI e FASAE (2012) e ALHARBI (2013) utilizaram cintiladores NaI(Tl), e MUSTONEN (1985) um detector semicondutor de Ge(Li).

4.4 Fertilizantes mineral misto NPK

Após analisar separadamente as amostras nitrogenadas (seção 4.1), potássicas (seção 4.2) e fosfatadas (seção 4.3), nesta seção serão apresentados os resultados das análises das misturas destas amostras (NPK), que são amostras de fertilizantes muito utilizadas na agricultura porque possuem os três macronutrientes em proporções variadas. Como este tipo de fertilizante é uma mistura dos três primeiros tipos analisados no presente trabalho, espera-se que os resultados das análises sejam consistentes com os resultados apresentados nas Tabelas 12, 14 e 16. A Tabela 18 apresenta os valores das atividades específicas de ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra encontrados nas amostras de fertilizante mineral misto NPK.

Tabela 18. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, nas amostras de fertilizantes misturados de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK)

Amostra	NPK***	^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra
1 (gra)	04.14.07	1368 ± 46	514 ± 14	$208{,}2 \pm 7{,}5$
2 (gra)	04.14.08	1507 ± 51	$255{,}3 \pm 7{,}6$	$152{,}7 \pm 7{,}1$
3 (gra)	04.14.08	1562 ± 52	547 ± 24	298 ± 12
4 (gra)	13.25.07	1578 ± 53	$3{,}2 \pm 0{,}5$	$28{,}1 \pm 1{,}6$
5 (gra)	10.10.10	1856 ± 62	$16{,}0 \pm 1{,}0$	$8{,}5 \pm 1{,}0$
6 (gra)	10.10.10	1933 ± 65	$90{,}2 \pm 3{,}1$	$232{,}7 \pm 8{,}3$
7 (gra)	10.10.10	2070 ± 69	$128{,}4 \pm 4{,}1$	$118{,}7 \pm 4{,}6$
8 (gra)	10.10.10	2330 ± 78	$286{,}6 \pm 8{,}5$	$144{,}6 \pm 5{,}5$
9 (gra)	02.24.12	2381 ± 80	$3{,}4 \pm 0{,}6$	$1{,}9 \pm 0{,}4$
10 (ref)	09.45.11	2420 ± 81	**	*
11 (ref)	06.18.12	2816 ± 94	$18{,}4 \pm 1{,}2$	$62{,}3 \pm 2{,}9$
12 (gra)	02.30.15	3076 ± 103	$12{,}1 \pm 1{,}0$	$225{,}8 \pm 7{,}9$
13 (gra)	10.15.15	3322 ± 111	$2{,}1 \pm 0{,}6$	$10{,}7 \pm 1{,}0$
14 (gra)	08.28.16	3411 ± 114	$117{,}2 \pm 3{,}7$	$84{,}0 \pm 3{,}6$
15 (gra)	20.05.20	3931 ± 158	$146{,}8 \pm 6{,}9$	$78{,}2 \pm 4{,}1$
16 (gra)	20.05.19	4114 ± 138	**	*
17 (gra)	14.07.28	4346 ± 174	$3{,}0 \pm 0{,}7$	$16{,}0 \pm 1{,}4$
18 (ref)	20.20.20	4631 ± 186	**	$4{,}1 \pm 0{,}7$
19 (gra)	14.07.28	6058 ± 202	*	$4{,}6 \pm 0{,}7$
Média		2879 ± 106	$142{,}9 \pm 5{,}1$	$98{,}7 \pm 4{,}1$

*Valores abaixo do MDA
**Não detectado
***Os números separados por pontos (.) representam as garantias mínimas de concentração percentual dos nutrientes N.P.K (nitrogênio, fósforo, potássio)
(ref) amostra refinada
(gra) amostra granulada

Como pode ser observado na Tabela 18, o potássio 40 apresentou os maiores valores de atividades específicas quando comparado aos valores de rádio 228 e rádio 226, consistente com os valores de atividades específicas apresentados nas Tabelas 12, 14 e 16. Na maioria das amostras analisadas, as atividades específicas do rádio 228 resultaram em valores superiores ao do rádio 226, como ocorrido na Tabela 16. Na Tabela 19 são comparados valores de atividades específicas para o ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra nas amostras de fertilizantes NPK obtidos neste trabalho com os dados descritos na literatura.

Tabela 19. Valores de atividades específicas do ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra, em $Bq \cdot kg^{-1}$, encontrados na literatura para fertilizantes NPK

Intervalos e/ou médias			Referência
^{40}K	^{228}Ra	^{226}Ra	
1024 ± 11	$28 \pm 0{,}6$	79 ± 8	CHAUHN *et al.* (2012)
749,9 – 4227,2 2453 ± 29	3,2 – 56,8 17 ± 2	29,3 – 120,7 64 ± 7	ALHARBI (2013)
1368 – 6058 $\mathbf{2879 \pm 106}$	**2,1 – 547** $\mathbf{142{,}9 \pm 5{,}1}$	**1,9 – 298** $\mathbf{98{,}7 \pm 4{,}1}$	**Presente Trabalho**
3700 – 4100 3900 ± 167	4,2 – 20 $13{,}1 \pm 1{,}0$	1,5 – 110 $63{,}3 \pm 4{,}2$	MUSTONEN (1985)
3284 – 5280 4670 ± 301	3,4 – 19,7 $8{,}6 \pm 3{,}1$	2,7 – 532 173 ± 34	JIBIRI e FASAE (2012)
3911 – 5702 4950 ± 198	3,7 – 44,4 $16{,}9 \pm 0{,}6$	7,4 – 500 251 ± 10	PFISTER *et al*. (1976)
1276 – 11654 5065 ± 156	$4{,}3 \pm 0{,}9$	5,6 – 35,8 $16{,}2 \pm 2{,}1$	ALSHAHRI e ALGAHTANI (2014)
3494 – 8422 5750 ± 559	16,6 – 44,9 $31{,}2 \pm 3{,}8$	31,1 – 347,9 134 ± 15	NOWAK (2013)
7435 – 7507 7470 ± 597	3 – 5 $4{,}0 \pm 0{,}1$	78 – 88 $83{,}0 \pm 3{,}3$	OLSZEWSKA-WASIOLEK (1995)

Observa-se na Tabela 18, que os valores de atividade específica para o potássio 40 obtidos no presente trabalho apresentam-se consistentes quando comparados a faixa de valores encontrados na literatura (Tabela 19). No entanto como as amostras do tipo NPK representam misturas de concentrações, é mais adequado comparar as misturas que são iguais ou semelhantes. JIBIRI e FASAE (2012) em seu trabalho realizado na Nigéria utilizaram amostras com percentual de concentração NPK de 15.15.15 (garantia mínima de 15% de nitrogênio, 15% de fósforo e 15% de potássio), que permite comparar com a amostra 13 (10.15.15) da Tabela 18, onde observa-se que os valores encontrados pelos referidos pesquisadores resultaram 28% superior em relação aos obtidos no presente trabalho para o potássio 41% superior em relação ao rádio 228 e 93% superior em relação ao rádio 226.

Dentre as amostras analisadas no trabalho de NOWAK (2013), uma possui um percentual de concentração de NPK 16.16.16 que apresenta atividade específica para o potássio 40 de $3610 \pm 189\ Bq \cdot kg^{-1}$, valor próximo aquele obtido para a amostra 13 ($3322 \pm 111\ Bq \cdot kg^{-1}$), enquanto que os valores encontrados para o rádio 228 e rádio 226 foram, respectivamente, $35{,}0 \pm 3{,}8\ Bq \cdot kg^{-1}$ e $37{,}3 \pm 8{,}6\ Bq \cdot kg^{-1}$, superiores (94% e 71%, respectivamente) aos valores de atividade específica encontrados no presente trabalho. Quando compara-se as duas amostras dos pesquisadores JIBIRI e FASAE (2012) e NOWAK (2013), 15.15.15 e 16.16.16, respectivamente, percebe-se que os valores não são proporcionais às suas concentrações, uma vez que a amostra de NPK 16.16.16 apresenta maior concentração de fertilizante potássico, mas atividade específica menor, igualmente para as atividades específicas do rádio 226.

Analisando o trabalho de ALHARBI (2013) realizado na Arábia Saudita verifica-se que uma das amostras analisadas possui a concentração percentual NPK de 12.10.10, similar à concentração que constitui as amostras 5, 6, 7 e 8 (Tabela 18). O valor encontrado pelo autor foi $2011 \pm 23\ Bq \cdot kg^{-1}$ para a atividade específica do potássio 40, apresentando, portanto, boa concordância com o valor médio das 4 amostras (5, 6, 7 e 8) que resultou em $2047 \pm 68\ Bq \cdot kg^{-1}$. ALHARBI (2013) apresenta para a mesma amostra analisada os valores $9{,}6 \pm 0{,}5\ Bq \cdot kg^{-1}$ e $63{,}4 \pm 8{,}0\ Bq \cdot kg^{-1}$ das atividades específicas para o rádio 228 e rádio 226, respectivamente, enquanto as médias das atividades específicas encontradas neste trabalho resultaram em $130{,}3 \pm 4{,}1\ Bq \cdot kg^{-1}$ e $126{,}1 \pm 4{,}8\ Bq \cdot kg^{-1}$ para o rádio 228 e rádio 226, respectivamente.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para as atividades específicas dos radionuclídeos ^{228}Ra, ^{226}Ra e ^{40}K nas amostras de fertilizantes minerais, mostrou que a utilização do *software* LabSOCS para o cálculo da curva de eficiência de detecção e as devidas correções é uma alternativa viável, devido à semelhança entre os valores encontrados no presente trabalho e na literatura.

Os valores de atividades específicas medidas que apresentaram maiores divergências quando comparados com os da literatura foram os determinados para o rádio 228, devido à diferença de concentração entre as matérias-prima utilizadas na fabricação dos fertilizantes. Ressaltando que os percentuais de concentração de elementos radioativos na matéria-prima dos fertilizantes dependem do tipo de solo, e dos processos químicos que podem tanto aumentar quanto diminuir a concentração destes elementos.

Fertilizante nitrogenado

Das amostras analisadas, aquela que apresentou as menores concentrações dos radionuclídeos estudados foi a amostra de fertilizante nitrogenado a base de uréia.

Fertilizante potássico

As maiores atividades específicas encontradas nas amostras analisadas pertencem ao radionuclídeos potássio 40, elemento químico encontrado em todas as amostras, e apenas uma amostra apresentou valor de atividade específica abaixo do MDA, que foi na amostra nitrogenada a base de uréia. Não foi detectado o radionuclídeo rádio 228 em nenhuma amostra de fertilizante potássico.

Fertilizante fosfatado

As amostras fosfatadas apresentaram as menores concentrações de potássio 40, e as maiores concentrações de rádio 228 e rádio 226, dentre as analisadas neste trabalho. Essas elevadas concentrações sugerem que os fertilizantes fosfatados são os que mais contribuem para o aumento da dose de radiação ionizante no meio ambiente e consequentemente ao ser humano, principalmente devido à produção do elemento

químico radônio, que é responsável por mais da metade da dose anual natural recebida por indivíduos do público.

Fertilizante NPK

Os valores de atividades específicas encontrados para o ^{40}K, ^{228}Ra e ^{226}Ra nas amostras de fertilizantes mistos foram condizentes com os valores encontrados para as amostras nitrogenadas, potássicas e fosfatadas quando analisadas separadamente.

Os valores médios de atividades específicas encontrados para o rádio 226 e rádio 228 nas amostras de fertilizantes NPK (Tabela 18), apresentaram-se similares às atividades específicas destes elementos encontrados no solo (Tabela 3).

Este trabalho mostrou que o uso de fertilizantes, principalmente os fosfatados, contribui para uma pequena elevação no nível de radiação gama natural dos solos agrícolas durante a adubação, mas neste trabalho as concentrações dos radionuclídeos presentes nas amostras analisadas apresentam valores abaixo dos limites de isenção estabelecidos pela Posição Regulatória PR-3.01/001:2011 (Critérios de Exclusão, Isenção e Dispensa de Requisitos de Proteção Radiológica) da Norma CNEN-NN-3.01 (Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica). No entanto percebe-se a necessidade de uma avaliação periódica dos níveis de radioatividade em amostras de fertilizantes fosfatados, já que as concentrações de urânio 238 e tório 232 variam de amostra para amostra, estas análises devem ser realizadas principalmente quando estas amostras forem armazenadas em ambientes fechados, devido à produção de radônio, uma vez que este já se encontra em concentração relevante nos lares, quiçá em armazéns com materiais ricos neste elemento.

Referências Bibliográficas

AAECRE. AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY COMMISSION RESEARCH ESTABLISHMENT. *A Guide and Instruction for Determining* g-*Ray Emission Rates With Germanium Detector Systems*. Debertin. Braunschweig, 1980.

ABRIL, J. M., GARCÍA-TENÓRIO, R., ENAMORADO, S. M., HURTADO M. D., ANDREU, L. & DELGADO, A, 2008, "The cumulative effect of three decades of phospogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain: 226Ra, 238U and Cd contents in soils tomato fruit", *Science of the Total Environment*, v. 403, n 1-3, pp. 80-88.

ABUMURAD, K.M., 2005, "Natural radioactivity due to radon in Soum region, Jordan", *Radiat Meas,* v. 39, pp. 77 - 80.

ADEMOLA, A. K., BELLO, A. K., ADEJUMOBI, A. C., 2014, "Determination of natural radioactivity and hazard in soil samples in anda round gold mining area in Itagunmodi, south-western, Nigeria", *Journal of Radiation and Applied Sciences,* v. 7, pp. 245 – 255.

AHMED, N.K., El-ARABI, A. M., 2005, "Natural Radioactivity in Farm Soil and Phosphate Fertilizer and Its Environ- mental Implication in Qena Governorate, Upper Egypt", *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 84, n. 1, pp. 51 – 64.

ALHARBI, W. R., 2013, "Natural radioactivity and dose assessment for brands chemical and organic fertilizers used in Saudi Arabia". *Journal of Modern Physics*, v. 4, pp. 344 – 348.

ALSHAHRI, F., ALGAHTANI, M., 2014, "Chemical fertilizers as a source of ^{238}U, ^{40}K ^{226}Ra, ^{222}Rn, and trace metal pollutant of the environment in Saudi Arabia", *Environ Sci Pollut Res*, v. 22, pp. 8339 - 8348.

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. *O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente.* (Obra original: Mineral Fertilizer Use and the Environment by K.F. Isherwood; IFA – International Fertilizer Industry Association, Paris, 2000). 2001. Acessado em 15/09/2014: www.anda.org.br/ferilizantes_meio_ambiente.pdf

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. *Investimentos no Brasil*. 2011. Acessado em 11/12/2015: www.anda.org.br/multimidia/investimentos.pdf

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. *Estatísticas*. 2015. Acessado em 12/12/2015: www.anda.org.br

AQUINO, R. R., 2010, *Avaliação da radioatividade natural em areias das praias da Grande Vitória, Espírito Santo*. Dissertação de M. Sc. – Ipen, autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, Brasil.

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.

BOSTICK, B.C., VAIRAVAMURTHY, M.A., CHOROVER, J., 2002, "Cesium Adsorption on Clay Minerals: An EXAFS Spectroscopic Investigation", *Environmental Science and Technology*, v. 36, pp. 2670 - 2676.

BRADY, C.N.. *Natureza e propriedade dos solos*. 7ª edição. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989.

BRONSON, F. L., 2003, "Validation of the accuracy of the LabSOCS software for mathematical efficiency calibration of Ge detectors for typical laboratory samples", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 255, n. 1, pp. 137 – 141.

CANBERRA, *Genie^{TM} 2000 3.3: Operations Manual*, EUA, 2012.

CARDOSO, L. X., 2012, *Análise de radionuclídeos naturais e artificiais do solo e de produtos alimentícios do estado de Sergipe, principalmente da região do platô de Neópolis (SE)*. Tese de Ph. D. – Programa de pós-graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

CARLOS, D. U., 2006, *Desenvolvimento e construção de blocos de concreto radioativo para a calibração de espectrômetros gama portáteis e aerotransportados, utilizados em exploração mineral e de hidrocarbonetos.* Dissertação de mestrado – Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

CEMBER, H., JOHNSON, T. M., 1996, *Introduction to Health* Physics. 3ª edition, McGraw-Hill, New York.

CHAUHN, P., R. P. CHAUHN, R. P., GUPTA, M., 2012, "Estimation of naturally Occurring in Radionuclides Fertilizers Using Gamma Spectrometry and Elemental by XRF and XRD Techniques," *Microchemical Journal*, v. 103, pp. 73 - 78.

CONCEIÇÃO, F. T., BONOTTO, D. M., 2006, "Distribuição de radionuclídeos, metais pesados e flúor em perfis de alteração nos complexos de Catalão (Go) e Tapira (Mg), Brasil", *Geochimica brasiliensis*, v. 30, n. 2, PP. 175 - 190.

CONCEIÇÃO, F. T., BONOTTO, D. M., JIMENEZ-RUEDA, J. R., OLIVEIRA, E.G., MANCINI, L. H., DUARTE, C. R., NAVARRO, R. B., 2009, "Radionuclides and other elements distribution in the Catalão I phosphate ore rocks, Brazil, and their industrial (by) products", *Geochimica brasiliensis*, v. 23, n. 2, pp. 241 - 254.

CROUTHAMEL, C.E., ADAMS, F. DAMS, R., 1970, *Applied gamma-ray spectrometry*, 2ª edition, Pergamon Press, University of Michigan.

DEBERTIN, K., HELMER, R., 1988, *Gamma and X-ray spectrometry with semiconductor detectors*, 1ª edition, New York, Elsevier.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. *Anuário Mineral Brasileiro 2000*, 2000.
Acessado em: 10/11/2014 www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=66

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário mineral 2011*, 2011. Potássio, v. 31. DNPM/Se.
Acessado em: 10/11/2014 sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6388

DOS SANTOS, R. N., MARQUES, L. S., RIBEIRO, F. B., 2000, "Estudo do equilíbrio radioativo das séries do U-238 e Th-232 em rochas vulcânicas das ilhas da Trindade e de Martim Vaz", *Geochimica Brasiliensis*, v. 14, n. 1, pp. 135 - 153.

EISENBUD, M., 1987, *Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources*, 3ª edition, Academic Press, New York.

EISENBUD, M., GESELL T., 1997, *Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources*, 4ª edition, Academic Press, New York.

FAANU, A., DARKO, E. O., EPHRAIM, J. H., 2011, "Determination of natural radioactivity and hazard in soil and rock samples in a mining area in Ghana", West African Journal of Applied Ecology, v.19, pp. 77 – 92.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Fertilizer and plant nutrition guide*. Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 9, FAO, Rome. 1984.

FERNANDES, H.M., RIO, M. A.P., FRANKLIN, M.R, 2004, "Impactos Radiológicos da Indústria do Fosfato", *Série Estudos & Documentos*, n. 56, ISSN 0103-6319, CETEM.

GLEN, J. C., GORDON, T. J., FLORESCU, E., STARKE, L., 2008. *The State of the Future.* 2008 Millennium Project. World Federation of United Nations Associations.

IAEA – International Atomic Energy Agency, 1989, *Measurements of radionuclides in food and the environment*, Technical Reports Series 295, Vienna.

IFA – International Fertilizer Industry Association. *Fertilizers in Brazil*.
Acessado em 12/12/2015, disponível em: www.fertilizer.org>.

IPNI BRAISIL – International Plant Nutrition Institue/ Brasil, 2012. *Produção de alimentos: desafio do século*. Valter Casarin.
Acessado em : 1/12/2014. Disponível em: www.ipni.net/ppiweb/BRAZIL.NSF/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/5dabcfb5dec4ed0e832577720050ce6c/$FILE/IAPage24-139.pdf

ISO 10703, *Water quality – Determination of the activity concentration of radionuclides – Method by high resolution gamma-ray spectrometry*, 2007.

ISO 11929, *Determination of characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation – Fundamentals and applications*, 2010.

JESTER, W. A., "Nuclear Ingineering 450 Lecture Notes", State College, PA; 1994.

JIBIRI, N. N., FASAE, K. P., 2012, “Activity Concentrations of 226Ra, 232Th and 40K in Brands of Fertilizer Used in Nigéria, Radiation Protection Dosimetry,” v. 148, n. 1, pp. 132-137.

JÚNIOR, J.A.S., 2009, *Avaliação radiométrica do U-238, Ra-226, Th-232 e K-40 em uma área anômala do agreste de Pernambuco*, Tese de doutorado – Programa de pós-graduação em tecnologias energéticas e nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

JÚNIOR, J.A.S.. AMARAL, R. S.. SILVA, C. M.. MENEZES, R. S. C.. BEZERRA, J.D., 2009, “Estudo comparativo entre detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de U-238, TH-232 e K-40 em amostras de solo”, *Scientia Plena*, v. 5, n. 4, pp. 1 - 16.

HUSSAIN, R. O.. HUSSAIN, H. H., 2011, “Investigation the natural radioactivity in local and imported chemical fertilizers”, *Brazilian archives of biology and technology*, v. 54, n. 4, pp. 777-782.

KETCHAM, R. A., 1996, “An improved method for determination of heat prodution with gamma-ray scintillation spectrometry”, *Chemical Geology*, v. 130, pp. 175 – 194.

KHAN, K., KHAN, H. M., TUFAIL, M., KHATIBEH, A. J. A. H., AHMAD, N., 1988, “Radiometric analysis of Hazara phosphate rock and fertilizers in Pakistan”, *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 38, n. 1, pp. 77 - 84.

LAVI, N., GROPP, F., ALFASSI, Z. B., 2004, “On the measurement of ^{40}K in natural and synthetic materials by the method of high-resolution gamma-ray spectrometry”, *Radiation Measurements*, v. 38, n. 2, pp. 139 - 143.

MAGALHÃES, M.H., AMARAL, E.C.S., SACHETT, I., ROCHEDO, E.R.R., 2003, “Radon-222 in Brazil: an outline of indoor and outdoor measurements”, *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 67, pp. 131 - 143.

MALANCA, A., PESSINA, V., DALLARA, G., 1993, “Assessement of the natural radioactivity in the Brazilian State of Rio Grande do Norte”, *Health Physics*, v. 65, pp. 298 - 302.

MAZZILLI, B., PALMIRO, V., SAUEIA, C., NISTI, M. B., 2000, “Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum”, *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 49, pp. 113 - 122.

MUSTONEN, R., 1985, “Radioactivity of fertilizers in Finland”, *The Science of the Total Environment*, v. 45, pp. 127 - 134.

NAMBIAR, K.K.M. *Soil fertility and crop productivity under long-term fertilizer use in India*. ICAR, New Delhi. 1994.

KNOLL, G. F.. *Radiation Detection and Measurement*, 4ª edition, USA, John Wley and sons, 2010.

NORM – Naturally Occurring Radioactive Materials. *World Nuclear Association*. 2014. Acessado em: 30/11/2014. Disponível em: http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Radiation-and-Health/Naturally-Occurring-Radioactive-Materials-NORM/

NOWAK, K., "Radionuclides content in selected mineral fertilizers available in Poland", *ECOpole' 12 Conference,* Zakopane, Poland, 2013.

OLSZEWSKA-WASIOLEK, M. A., 1995, "Estimates of the occupational radiological hazard in the phosphate fertilizers industry in Poland", *Radiation Protection Dosimetry,* v. 58, n. 4, pp. 269 - 276.

PENFOLD, J. S. S., DEGRENGE, J. P., MOBBS, S. F., SCHNEIDER, T., "Establishment of reference levels for regulatory control of workplaces where materials are processed which contain enhanced levels of naturally-occurring radionuclides", *Radiation Protection 107*. European Commission. 1999.

PFISTER, H., PHILIPP, G., PAULY, H., 1976, "Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers", *Radiation and Environmental Biophysics,* v. 13, pp. 247 - 261.

SAUEIA, C. H. R., MAZZILLI, B. P., 2006, "Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil", *Journal of Environmental Radioactivity,* v. 89, pp. 229 - 239.

SCHEIBEL, V. *Determinação das doses efetivas por ingestão de farinhas de cereais através da espectrometria de raios gama*. Tese de doutorado – Programa de pós-graduação do departamento de Física. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, Brasil, 2006.

SCHMITZ, P.M. & HARTMANN, M. *Agriculture and Chemistry*. IFA Annual Conference, Turkey, May, 1994.

SILVA, N. C., FERNANDES, E. A. N., CIPRIANI, M., TADDEI, M. H. T., 2001, "The natural radioactivity of Brazilian phosphogypsum", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* v. 249, n. 1, pp. 251 - 255.

TAUHATA, L., SALATI, I., PRINZIO, R.D., PRINZIO, A. R.D., *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD/CENEN, 10ª revisão abril/2014 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

UNFPA, *Estado da População Mundial*, 2011.
Acessado em 17/11/2014, disponível em: http://foweb.unfpa.org/SWP2011/reports/EN-SWOP2011-FINAL.pdf

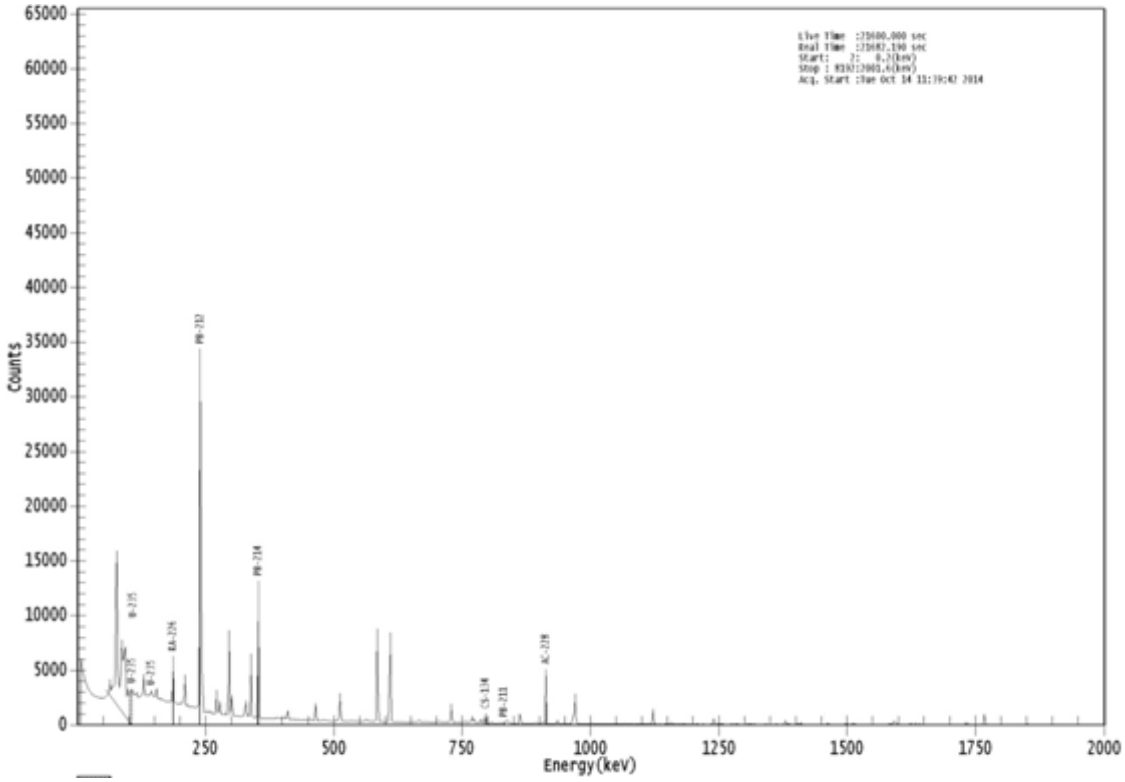
UMISEDO, N. K., *Dose de radiação ionizante decorrente do uso de fertilizantes agrícolas*. Tese de doutorado – Programa de pós-graduação em saúde pública da faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2007.

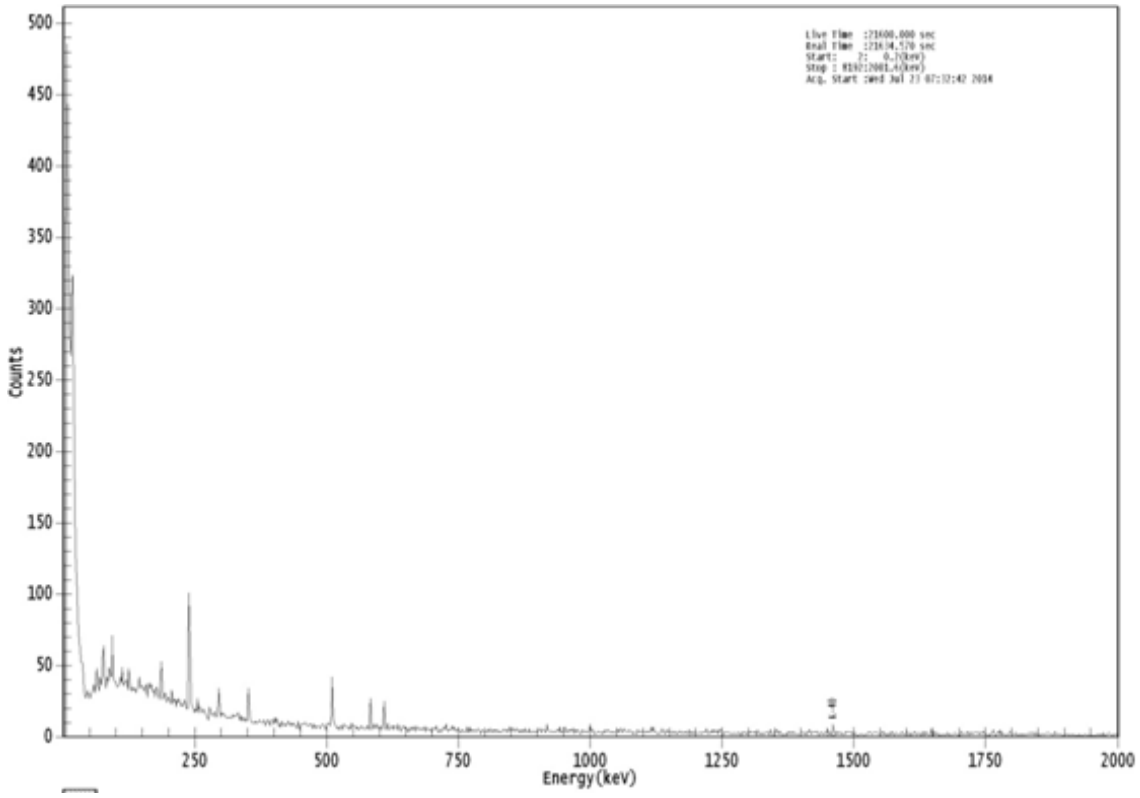
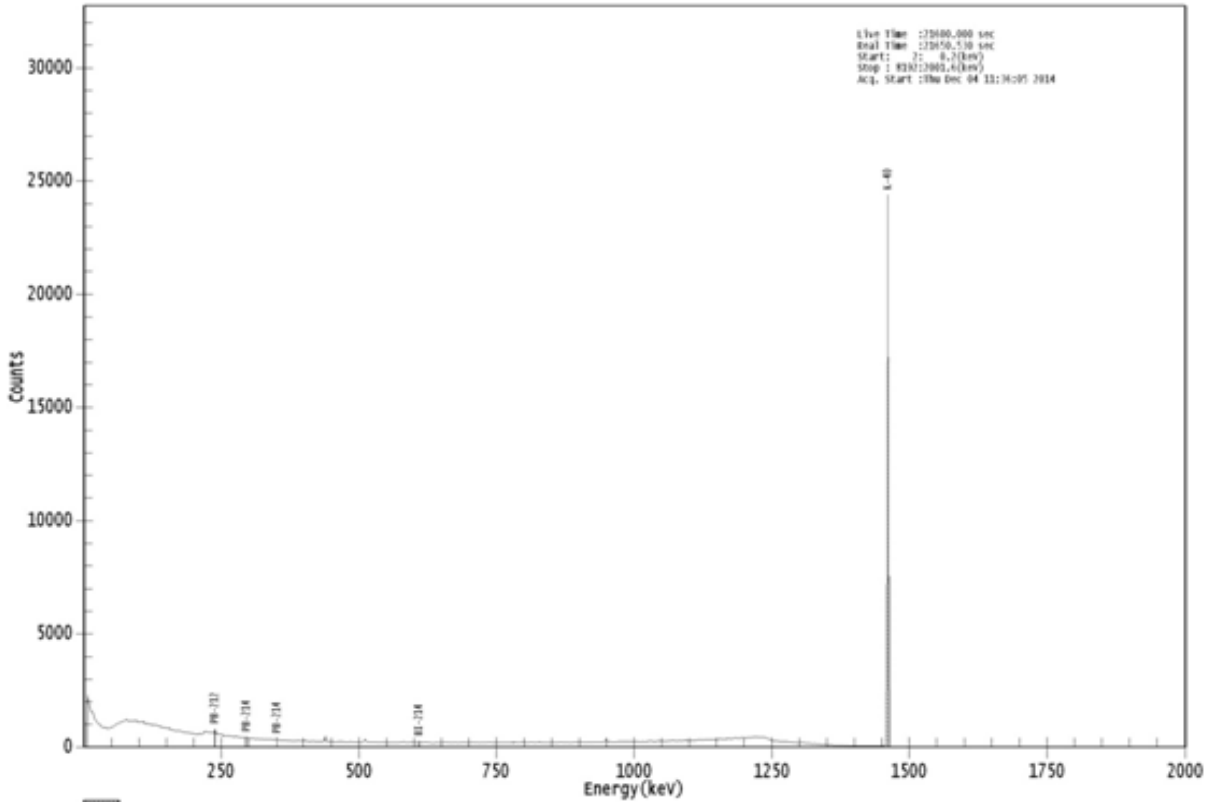
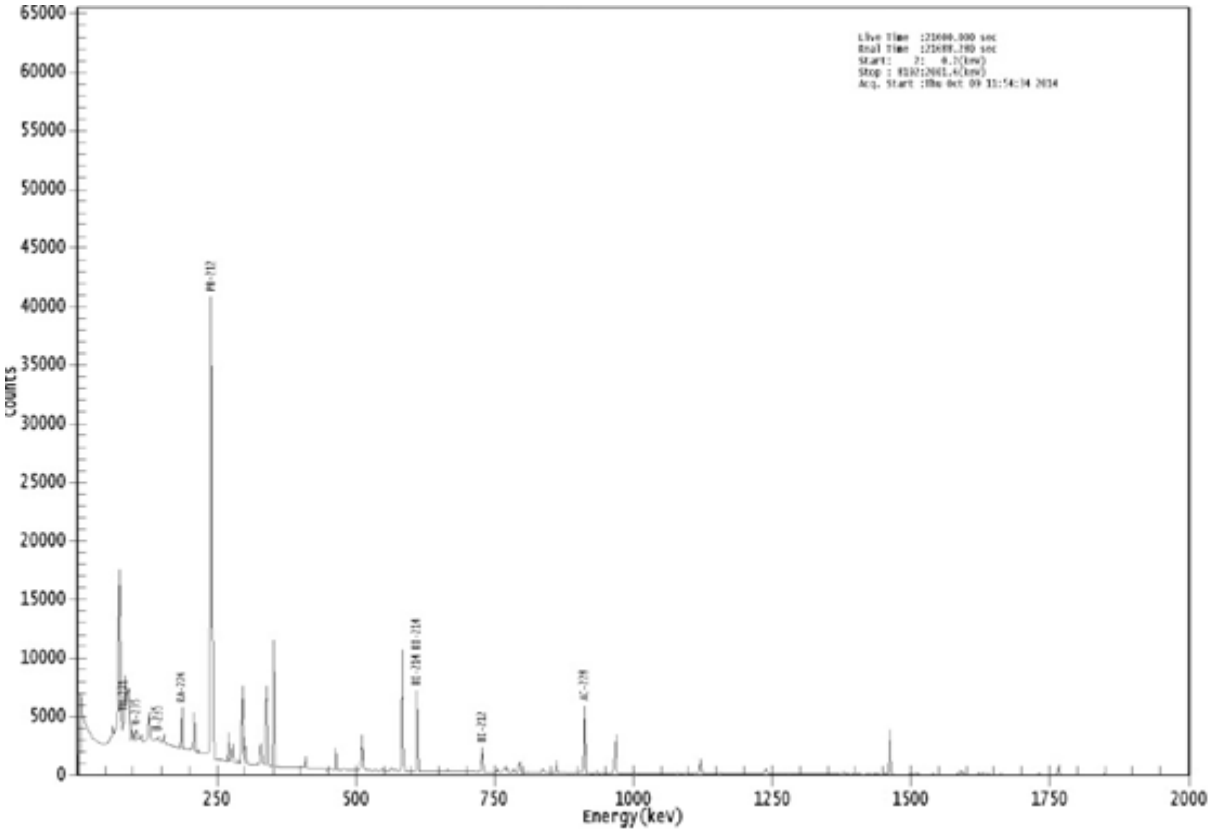
UNSCEAR – United Nations Scientific Commitee on the Effects Atomic Radiation. 2000. *Sources and effects of ionizing radiation*. Vienna, v. 1.

ZALIDIS, G., STAMATIADIS, S., TAKAVAKOGLOU, V., ESKRIDGE, K. and MISOPOLINOS, N., 2002, "Impacts of Agricultural Practices on Soil and Water Quality in the Mediterranean Region and Proposed assessment methodology", *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 88, pp. 137 - 146.

ANEXO I. Alguns espectros obtidos no presente estudo

Espectros de fertilizante fosfatado e nitrogenado, respectivamente.





Espectros de fertilizante potássico e um NPK, respectivamente.