

## Determinação das atividades específicas de U-238 Ra-226, Ra-228 e Th-228 em amostras de fertilizantes minerais com fósforo

R W D Garcêz<sup>1</sup>, J M Lopes<sup>1</sup>, A M Domingues<sup>2</sup>, A X da Silva<sup>1</sup>, M A F Lima<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Programa de Engenharia Nuclear/COPPE/UFRJ; <sup>2</sup> Biologia/UFF

[rgarcez@nuclear.ufrj.br](mailto:rgarcez@nuclear.ufrj.br)

**Resumo:** Analisou-se amostras de fertilizantes minerais por espectrometria gama com o detector HPGe, e auxílio do software LabSOCS para o cálculo da curva de eficiência de detecção. As atividades específicas encontradas para Pa-234m, Ra-226, Ra-228 e Th-228 nas amostras de fertilizantes fosfatados foram de 505 Bq.kg<sup>-1</sup>, 458 Bq.kg<sup>-1</sup>, 450 Bq.kg<sup>-1</sup> e 394 Bq.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. E para as amostras de fertilizantes NPK foram encontrados valores médios de 390 Bq.kg<sup>-1</sup>, 252 Bq.kg<sup>-1</sup>, 280 Bq.kg<sup>-1</sup> e 268 Bq.kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Palavras-chave:** Fertilizante mineral; Atividade específica; LabSOCS.

**Abstract:** Samples were analyzed by gamma spectrometry mineral fertilizers with the HPGe detector and aid LabSOCS software for calculating the detection efficiency curve. Specific activities found for Pa-234m, Ra-226, Ra-228 and Th-228 in samples of phosphate fertilizers were 505 Bq.kg<sup>-1</sup>, 458 Bq.kg<sup>-1</sup>, 450 Bq.kg<sup>-1</sup> and 394 Bq.kg<sup>-1</sup>, respectively. And for the NPK fertilizer samples were found average values of 390 Bq.kg<sup>-1</sup>, 252 Bq.kg<sup>-1</sup>, 280 Bq.kg<sup>-1</sup> and 268 Bq.kg<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** Mineral fertilizer; Specific activity; LabSCS.

### 1. INTRODUÇÃO

Os fertilizantes são compostos minerais ou orgânicos que visam suprir os nutrientes necessários ao desenvolvimento e o aumento da produtividade das plantas, eles possuem alta concentração de elementos que são encontrados facilmente na natureza e que são essenciais para a vida animal e vegetal. Alguns tipos de fertilizantes possuem em sua composição química alguns radionuclídeos devido à origem de suas matérias primas, como o urânio 238, o tório 232, o potássio 40, e outros. E é sabido que os fertilizantes, principalmente os fosfatados, contêm teores variáveis de radionuclídeos como

urânio 238 e tório 232, devido à afinidade química entre estes elementos e o fósforo. Assim, os fertilizantes, principalmente os fosfatados 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 no meio ambiente devido a esta prática é de grande importância na contribuição da dose efetiva anual de radiação gama que o ser humano está exposto, de acordo com a publicação 103 da ICRP (2007).

A técnica de espectrometria gama é uma excelente alternativa para análises radiométricas

em amostras ambientais (MALANCA *et al.*, 1993). E o *software LabSOCS* é um *software* que faz calibrações matemáticas em eficiência de detecção, utilizando o código de Monte Carlo (MCNP), sem a necessidade de qualquer utilização de fontes radioativas. 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).

Existem muitos trabalhos de análise radiométrica de amostras de fertilizantes, mas poucos utilizando o *software LabSOCS* para calcular a curva de eficiência de detecção em energia.

Este trabalho se propõe a determinar as atividades específicas dos radionuclídeos  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{40}\text{K}$  em amostras de fertilizantes minerais comercializados no município do Rio de Janeiro utilizando um detector de germânio hiper puro (HPGe) e o *LabSOCS* para o cálculo da curva de eficiência de detecção em energia.

Este trabalho tem como objetivo avaliar as concentrações de U-238, Ra-226, Ra-228 e Th-228 em amostras de fertilizantes minerais que contém fósforo.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de fertilizantes minerais foram analisadas pelo LNRTR/PEN/COPPE/UFRJ e foram adquiridas no mercado varejista da Cidade do Rio de Janeiro, dando preferência para aquelas com consideráveis concentrações de fósforo. As amostras foram lacradas em potes de polipropileno com capacidade de 500 ml, para que atingisse a condição de equilíbrio radioativo secular, que neste estudo foi de 6 meses. As amostras foram analisadas na forma *in natura*, e são de dois tipos: refinada ou granulada.

Para a obtenção dos espectros de radiação foi utilizado um detector HPGe da Canberra, modelo

GC3020, com eficiência relativa de 30%, juntamente com uma blindagem de mesma marca, modelo 747E. O tempo de contagem utilizado para o levantamento dos espectros das amostras foram de 28800 segundos. A calibração em energia foi realizada utilizando três fontes radioativas totalizando um total de cinco pontos experimentais correspondentes aos picos de  $^{137}\text{Cs}$  (0,6617 MeV),  $^{60}\text{Co}$  (1,17 e 1,33 MeV) e  $^{152}\text{Eu}$  (0,1218 e 0,3443 MeV).

Para a aferição da atividade específica e do limite mínimo detectável (MDA) com 95% de confiabilidade baseado na derivação de Currie, foram utilizadas as equações 1 e 2.

$$A_{esp} = \frac{N_L}{\varepsilon \cdot m(kg) \cdot t(s) \cdot P_\gamma} \quad (1)$$

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

onde  $A_{esp}$  é a atividade específica,  $\sigma$  é o desvio padrão do pico no espectro de *background*,  $N_L$  é a área líquida sob o fotopico,  $m$  é a massa da amostra,  $\varepsilon$  é eficiência de contagem para uma energia específica ( $\gamma$ ),  $P_\gamma$  é a probabilidade de emissão do raio gama ( $\gamma$ ) medido e  $t$  é o tempo de contagem.

Para a medição das atividades específicas do  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$  e  $^{238}\text{U}$  foram consideradas as energias de 1764,4 keV ( $P_\gamma = 15,3\%$ ) da radiação gama emitida pelo  $^{214}\text{Bi}$ , a de 911,1 keV ( $P_\gamma = 26,2\%$ ) emitida pelo  $^{228}\text{Ac}$ , a 238,6 keV ( $P_\gamma = 43,6\%$ ) do  $^{212}\text{Pb}$  e a 1001,4 keV ( $P_\gamma = 0,00847\%$ ) emitida pelo  $^{234m}\text{Pa}$ , respectivamente. O valor das correções nas atividades específicas devido ao efeito cascata calculado através do *software Genie 2000* foi de 0,979 para o  $^{228}\text{Ac}$ , de 1,002 para o  $^{214}\text{Bi}$  e de 1,003 para o  $^{234m}\text{Pa}$ . O *software* ainda realiza correções na curva de eficiência devido à auto-atenuação dos fótons na amostra e devido às áreas líquidas do fotopico.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 apresenta os resultados das amostras de fertilizante analisadas neste estudo, as atividades específicas para cada radionuclídeo, juntamente com o limite mínimo detectável (MDA). Todas as oito amostras analisadas apresentaram valores de atividade específica acima do limite mínimo detectável (MDA).

Os valores na tabela 1 são médias aritméticas que resultada de duas medições realizadas num intervalo máximo de uma semana, entre a primeira e a segunda medição, isso para cada amostra.

O MDA para o  $^{238}\text{U}$  ficou alto porque a probabilidade de emissão da energia utilizada (a energia de 1001,4 keV do  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ) é muito baixa:  $P_{\gamma}=0,00847\%$ .

As atividades específicas encontradas para  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Th}$ , elementos pertencentes à série radioativa do tório 232, apresentaram valores próximos mesmo pertencendo à subcadeias distintas e não estando em equilíbrio secular, com diferença relativa de atividades específicas ( $\frac{^{228}\text{Ra}}{^{228}\text{Th}}$ ) de 1,2. Da mesma maneira, as

atividades específicas encontradas para  $^{238}\text{U}$  e  $^{226}\text{Ra}$ , pertencentes à série radioativa do urânio 238, apresentam valores semelhantes, mas com uma diferença relativa de atividades específicas de 1,4. Um dos motivos que pode justificar essa superioridade na diferença relativa de atividades está no fato de ter-se usado a energia do  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  para encontrar a atividade específica do  $^{238}\text{U}$ , e como a probabilidade de emissão da energia gama considerada é muito baixa seria necessário utilizar um tempo de contagem maior, para que as resultados ficassem mais concisos.

As três primeiras amostras na tabela 1 (fosfatada, superfosfatada 1 e superfosfatada 2) são de fertilizantes fosfatados, logo possuem concentração maior de fósforo, logo possui

concentração maior dos elementos procurados, o que resulta em médias de atividades específicas maiores, como apresentado na tabela 2.

A Tabela 3 mostra alguns valores encontrados na literatura de atividades específicas para fertilizantes fosfatados, e a Tabela 4 para os NPK, considerando apenas dois radionuclídeos, o rádio 226 e o rádio 228.

Os valores de atividade apresentados por Ra-226 e Ra-228 não representam danos determinísticos ao ser humano, mas em ambientes fechados estes níveis representam riscos em longo prazo devido aos efeitos estocásticos, como câncer de pulmão devido à exposição ao radônio. Resultando na necessidade de monitoração de ambientes de armazenagem de fertilizantes com fósforo em sua composição, e também um trabalho mais amplo de monitoração dos níveis de radioatividade no meio ambiente para aferir o incremento na dose de radiação natural devido a esta prática e assim determinar o impacto desta atividade humana e projetar as suas consequências.

### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os radionuclídeos  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{40}\text{K}$  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.

As amostras fosfatadas apresentaram as maiores concentrações de rádio 228 e rádio 226. Essas concentrações sugerem que os fertilizantes fosfatados são os que mais contribuem para o aumento da dose de radiação ionizante no meio ambiente, principalmente devido à produção do radônio, que é responsável por mais da metade da dose anual natural recebida pelo ser humano.

Tabela 1 - Atividade específica e MDA, em  $Bq \cdot kg^{-1}$ , das amostras de fertilizantes.

Amostra	$^{238}U$	$^{226}Ra$	$^{228}Th$	$^{228}Ra$
Fosfatada	$475 \pm 49$	$400 \pm 16$	$407 \pm 32$	$450 \pm 19$
	33	2,0	0,4	1,1
Superfosfatada 1	$434 \pm 49$	$400 \pm 17$	$640 \pm 51$	$727 \pm 31$
	33	2,0	0,4	1,1
Superfosfatada 2	$608 \pm 50$	$575 \pm 24$	$134 \pm 10$	$172,3 \pm 7,9$
	37	2,3	0,4	1,2
NPK 04.14.08	$381 \pm 43$	$300 \pm 12$	$515 \pm 41$	$563 \pm 24$
	31	1,9	0,4	1,0
NPK 04.14.7	$300 \pm 37$	$247 \pm 10$	$513 \pm 23$	$480 \pm 37$
	33	2,0	1,1	0,4
NPK 10.10.10	$336 \pm 42$	$280 \pm 12$	$68,1 \pm 5,5$	$91,1 \pm 4,3$
	36	2,2	0,4	1,2
NPK 02.30.15	$623 \pm 55$	$243 \pm 10$	$11,2 \pm 1,0$	$17,0 \pm 1,7$
	34	2,1	0,4	1,1
NPK 04.14.08	$310 \pm 38$	$190,4 \pm 8,5$	$232 \pm 18$	$251 \pm 11$
	35	2,1	0,4	1,1

Tabela 2 - Médias das atividades específicas, em  $Bq \cdot kg^{-1}$ , para as amostras de fertilizantes fosfatados e NPK.

Amostra	$^{238}U$	$^{226}Ra$	$^{228}Ra$	$^{228}Th$
<b>Fosfatadas</b>	$506 \pm 49$	$458 \pm 19$	$450 \pm 19$	$394 \pm 31$
<b>NPK</b>	$390 \pm 43$	$252 \pm 10$	$280 \pm 16$	$267 \pm 17$

Tabela 3 - Valores de atividades específicas, em  $Bq \cdot kg^{-1}$ , encontradas na literatura para fertilizantes fosfatados.

$^{228}Ra$	$^{226}Ra$	Referência
$66,7 \pm 7,7$	$357 \pm 11$	AHMED E EL-ARABI (2005)
$16,0 \pm 0,6$	$885 \pm 35$	OLSZEWSKA-WASIOLEK (1995)
<b><math>394 \pm 31</math></b>	<b><math>458 \pm 19</math></b>	<b>Presente trabalho</b>
$7,0 \pm 0,2$	$527 \pm 15$	CHAUHN <i>et al.</i> (2012)
<b><math>67,3 \pm 3,3</math></b>	$557 \pm 27$	KHAN <i>et al.</i> (1998)
$4,7 \pm 2,0$	$696 \pm 112$	JIBIRI e FASAE (2012)
<b><math>26,1 \pm 0,7</math></b>	$223,0 \pm 2,4$	CARDOSO (2012)
<b><math>6,35 \pm 1,85</math></b>	$172 \pm 5,3$	ALSHAHRI e ALGAHTANI (2014)
<b><math>196 \pm 33</math></b>	$633 \pm 57$	SAUEIA e MAZZILLI (2006)

Tabela 4 - Valores de atividades específicas, em  $Bq \cdot kg^{-1}$ , encontrados na literatura para fertilizantes minerais mistos NPK.

$^{228}Ra$	$^{226}Ra$	Referência
$17 \pm 2$	$64 \pm 7$	ALHARBI (2013)
<b><math>268 \pm 17</math></b>	<b><math>256 \pm 10</math></b>	<b>Presente Trabalho</b>
<b><math>13,1 \pm 1,0</math></b>	$63,3 \pm 4,2$	MUSTONEN (1985)
<b><math>8,6 \pm 3,1</math></b>	$173 \pm 34$	JIBIRI e FASAE (2012)
<b><math>16,9 \pm 0,6</math></b>	$251 \pm 10$	PFISTER <i>et al.</i> (1976)
<b><math>31,2 \pm 3,8</math></b>	$134 \pm 15$	NOWAK (2013)
<b><math>4,0 \pm 0,1</math></b>	$83,0 \pm 3,3$	OLSZEWSKA-WASIOLEK (1995)

As concentrações dos radionuclídeos presentes nas amostras analisadas apresentam valores abaixo dos limites de isenção estabelecidos pela Posição Regulatória PR-3.01/001:2011 da Norma CNEN-NN-3.01.

Deve haver uma avaliação periódica dos níveis de radioatividade nos galpões de armazenagem de amostras de fertilizantes fosfatados devido às elevadas concentrações de urânio 238 e tório 232, que tem como descendente o radônio, que é o maior responsável pelo equivalente de dose anual ao ser humano e meio ambiente.

## 5. REFERÊNCIAS

AHMED, N.K., EL-ARABI, A. M., 2005, "Natural Radioactivity in Farm Soil and Phosphate Fertilizer and Its Environmental 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.

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.

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.

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.
- 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.
- ICRP. *The 2007 recommendations of the International Commission on Radiological Protection*. Publication 103, 2007, p. 1-332.
- 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.
- JIBIRI, N. N., FASAE, K. P., 2012, “Activity Concentrations of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$  in Brands of Fertilizer Used in Nigéria, Radiation Protection Dosimetry,” v. 148, n. 1, pp. 132-137.
- 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.
- MALANCA, A., PESSINA, V., DALLARA, G., 1993, “Assesment of the natural radioactivity in the Brazilian State of Rio Grande do Norte”, *Health Physics*, v. 65, pp. 298 - 302.
- MUSTONEN, R., 1985, “Radioactivity of fertilizers in Finland”, *The Science of the Total Environment*, v. 45, pp. 127 - 134.
- 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.
- 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.
- ZALIDIS, G., STAMATIADIS, S., TAKAVAKOGLU, 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.

#### Agradecimentos

Agradece à FAPERJ (Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) e a CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento) pelo suporte financeiro, sem o qual não seria possível chegar até aqui.