

URÂNIO EM ÁGUA NUMA REGIÃO DE ALTA RADIOATIVIDADE NO BRASIL

Pereira, W. S.^{1,2}, Espindola, C. B.¹, Kelecom, A.³ e Silva, A. X.⁴

¹ Laboratório de Monitoramento de Efluentes Líquidos - LAMEL, Mestrado Profissional em Ciências do Meio Ambiente, Universidade Veiga de Almeida - UVA, Rua Ibituruna, 108, Tijuca, RJ, CEP 20.271-020, Brasil.

² Grupo Multidisciplinar de Radioproteção - GMR, Serviço de Radioproteção - SR, Coordenação de Radioproteção, Licenciamento e Salvaguardas - CPRAL.N, Fábrica do Combustível Nuclear - FCN, Indústrias Nucleares do Brasil - INB, Rod. Presidente Dutra km 330 – Eng. Passos, Resende – RJ – CEP 27.555-000, Brasil.

³ Laboratório de Radiobiologia e Radiometria Pedro Lopes dos Santos - LARARA-PLS, Grupo de Estudos em Temas Ambientais - GETA, Universidade Federal Fluminense – UFF, C.P. 100436, CEP 24.001-970, Niterói, RJ, Brasil.

⁴ Programa de Engenharia Nuclear/COPPE, Departamento de Engenharia Nuclear/Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68.509 - Rio de Janeiro, CEP 21941-972, Brasil.

RESUMO

A região de Santa Quitéria é uma região rica em fosfato associado com urânio, configurando uma região de *Naturally Occurring Radioactive Material* - NORM. Foi realizado um levantamento da concentração de atividade (CA) do ²³⁸U em água de superfície da região, para avaliar a distribuição do urânio nas frações solúvel (que passa por filtro de 0,45 µm) e particulada (retida por filtro de 0,45 µm). Foram escolhidos seis pontos de coleta (01SQ a 06SQ) onde foram coletadas mensalmente amostras de água, de outubro de 2009 a dezembro de 2011, num total de 25 amostras por ponto. As amostras foram filtradas e o ²³⁸U analisado pelo método do arsenazo, nas frações solúvel e particulada. Os dados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) para identificar diferenças entre os seis pontos de coleta e frações analisadas. No caso de existir diferenças, foi feita uma ANOVA por ponto para a fração particulada e outra para a fração solúvel. Os pontos foram agrupados em função das médias das CA, por fração, usando o teste de "Tukey". Por fim foi realizado um teste "t" de *Student* entre as frações de um mesmo ponto. A ANOVA, entre todos os pontos e frações indicou que pelo menos um conjunto ponto/fração possuía CA diferentes dos demais. Nesse caso, uma nova ANOVA foi realizada entre as CA do ²³⁸U de todos os pontos para a fração solúvel e outra para a fração particulada. Na fração solúvel, observaram-se diferenças entre as CA do ²³⁸U nos pontos, situação oposta à ocorrida na fração particulada, que mostrou ser uma fração homogênea entre os pontos. O teste "t" de *Student* aplicado às CA do ²³⁸U nas frações de um mesmo ponto mostrou que elas eram consideradas estatisticamente superiores na fração solúvel às da fração particulada com exceção do ponto 04SQ onde foram estatisticamente idênticas.

1. INTRODUÇÃO

A região de alta radioatividade de interesse desse trabalho fica no município de Santa Quitéria, no Estado do Ceará, Brasil. A área é considerada como de *Naturally Occurring Radioactive Materials* – NORM. Esse fato se deve à existência de uma jazida de fosfato com urânio e tório associados.

A presença de urânio e tório associados à jazida de fosfato resulta numa área onde as Concentrações de Atividade (CA) dos radionuclídeos das séries naturais estão presentes em quantidades superiores às médias mundiais sendo, por isso, bons ambientes para estudo da radioecologia e do comportamento dos radionuclídeos, pois via de regra as CA dos

¹ E-mail do autor principal: pereiraws@gmail.com

radionuclídeos naturais estão em quantidades mensuráveis com menor incerteza de medida do que nas áreas de radioatividade natural, onde as incertezas das medidas são normalmente altas e onde, em alguns casos, os valores medidos ficam abaixo do limite de detecção, impossibilitando análises conclusivas.

A jazida de fosfato de Santa Quitéria evoluirá para uma mina de fosfato, se houver viabilidade econômica e ambiental. A mineração de fosfato é reconhecida mundialmente como mineração NORM [1-3]. Várias fases do processo podem gerar Impacto Radiológico Ambiental (IRA) [1,2, 4-7]: a mineração [5 e 7], o beneficiamento [6] e o armazenamento de rejeitos e resíduos [5-7] bem como a utilização do fosfato na agricultura [4]. O urânio é estudado em áreas NORM há muito tempo [3, 5 - 7]

O presente trabalho visa avaliar o comportamento ambiental do ^{238}U nas frações solúvel e particulada na região da jazida de fosfato presente no município de Santa Quitéria, Ceará, Brasil.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de Estudo

A jazida de fosfato de Santa Quitéria se localiza no município de mesmo nome, na região centro norte do Estado do Ceará, ver Figura 01. Possui reservas recuperáveis na ordem de nove milhões de toneladas de P_2O_5 e oitenta mil toneladas de U_3O_8 [15]. A região está sob influência do clima “Bsh”, sendo caracterizada como região de clima semiárido, com estação chuvosa entre janeiro e maio, com chuvas esporádicas em junho-julho. A precipitação anual fica entre 550 e 960 mm[8]. Ecologicamente a área é caracterizada como um ecótono entre caatinga e cerrado, com incrustações de florestas tropicais e áreas de ocupação humana [3].

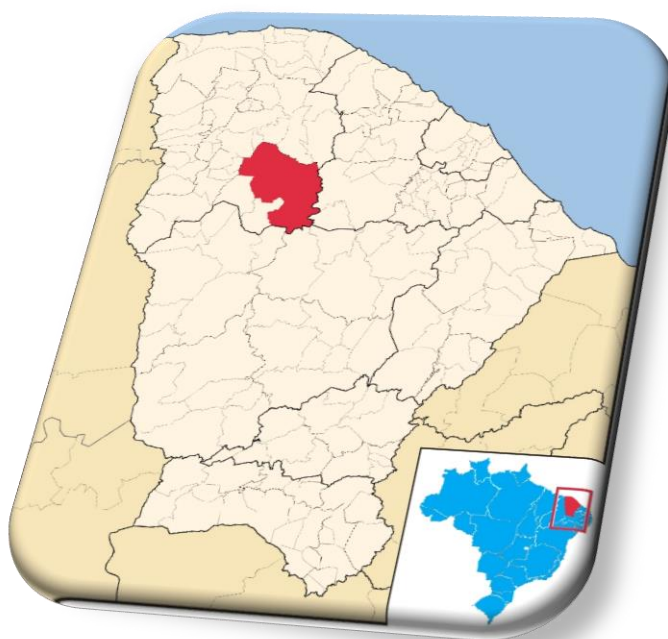


Figura 01 – Localização da área de estudo no Brasil e no Estado do Ceará.

2.2. Coleta e Preparação das Amostras

As amostras foram coletadas em seis pontos, mensalmente, durante 25 meses, de outubro de 2009 a dezembro de 2011. As coordenadas dos pontos amostrados podem ser visualizadas na Tabela 01. Um litro de água superficial foi coletado para realização da análise do ^{238}U .

Tabela 01 – Coordenadas “UTM” dos pontos de coleta de água superficiais nas circunvizinhanças da jazida de fosfato de Santa Quitéria.

Ponto de coleta	Coordenada “UTM” E	Coordenada “UTM” N
01	0408575	9495305
02	0409766	9496141
03	0415241	9495593
04	0413784	9493155
05	0410362	9494800
06	0411850	9494292

As amostras foram enviadas para a Laboratório de Química Inorgânica (LQI), Instituto de Química (IQ), Universidade Federal do Ceará (UFC), onde foram filtrados em filtros de porosidade de 0,45 μm . As amostras que passam pelo filtro são consideradas frações solúveis e as retidas no filtro consideradas frações particuladas.

Após filtração as amostras foram acidificadas com HNO_3 (conc.) na proporção de 1 $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ e enviadas ao Laboratório de Monitoração Ambiental (LMA) da Unidade de Tratamento de Minérios (UTM) das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) para determinação do ^{238}U .

2.3. Análise de Radionuclídeos

O ^{238}U foi analisado segundo [9 e 10], usando o método do arsenazo e espectrofotometria.

2.4. Desenho Amostral e Preparação dos Dados

Os dados foram organizados de modo a formar uma matriz onde a primeira coluna era completada com as datas de coleta e as outras de dados de CA do ^{238}U por ponto de coleta, nas frações solúvel e particulada, resultando em uma matriz com 25 x 12 dados de CA, resultando em 300 dados. Os dados foram analisados pelos programas Excel[®] e Minitab[®].

2.5. Análise Estatística

2.5.1. Estatística Descritiva

Foi realizada uma estatística descritiva por ponto e fração contendo dados de média, variância e número de amostras [11 -15].

2.5.2. Comparação das Médias

Após as estatísticas descritivas foi realizada uma análise de variância monofatorial (ANOVA) para os pontos/frações. No caso de haver diferenças, foi realizada uma nova ANOVA por ponto para a fração particulada e outra ANOVA para a fração solúvel. Observadas diferenças entre

as CA dos pontos, os mesmos foram agrupados pelo método de “Tukey”. Por fim, o teste “t” de Student foi usado para comparar as médias das frações em um mesmo ponto [11 e 15].

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Sumário dos Dados

As estatísticas descritivas do urânio nas águas superficiais na região da jazida de Santa Quitéria podem ser visualizadas na Tabela 02 e a representação gráfica das médias pode ser visualizada na Figura 02. Nessa figura se verifica que os valores das frações solúveis possuem CA maiores que os da fração particulada, exceção feita aos pontos 02SQ e 04SQ, onde as diferenças, mesmo existindo, não são tão evidentes quanto nos outros quatros pontos.

Tabela 02 – Estatísticas descritivas dos radionuclídeos analisados na região da jazida de Santa Quitéria.

Ponto/fração	Média (Bq·l ⁻¹)	Variância	Contagem
01SQ Solúvel	0,144	0,0006	25
01SQ Particulado	0,006	0,0001	25
02SQ Solúvel	0,021	0,0005	25
02SQ Particulado	0,008	0,0001	25
03SQ Solúvel	0,136	0,0009	25
03SQ Particulado	0,008	0,0001	25
04SQ Solúvel	0,018	0,0004	25
04SQ Particulado	0,010	0,0001	25
05SQ Solúvel	0,103	0,0015	25
05SQ Particulado	0,008	0,0001	25
06SQ Solúvel	0,118	0,0003	25
06SQ Particulado	0,007	0,0001	25

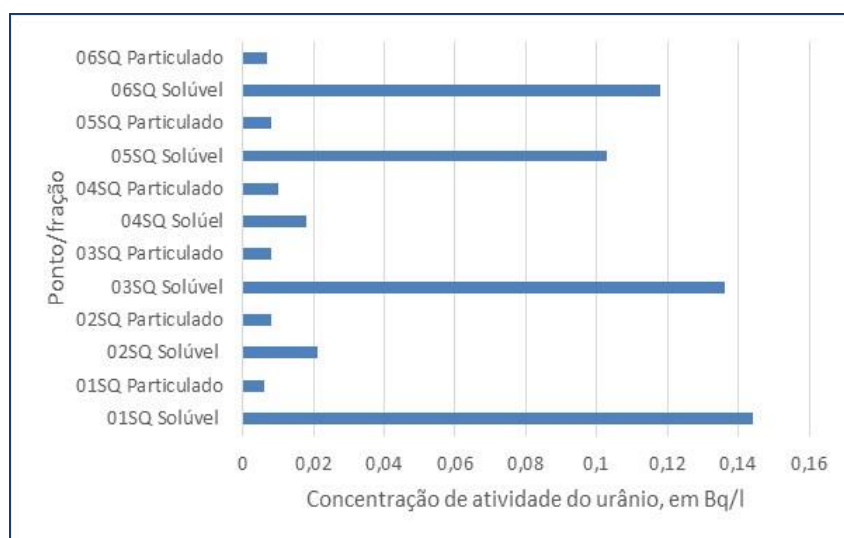


Figura 02 – Médias das concentrações de atividade dos pontos/fração no entorno da jazida de fosfato de Santa Quitéria, Ceará, BR.

3.2. Análise de Variância Monofatorial (ANOVA) por ponto/fração

A ANOVA por ponto/fração mostrou um teste “F” de 209,20, superior ao “F_{crit}” de 1,82, associado a um P tendendo a zero. Logo, existe pelo menos um ponto/fração com CA diferente das demais.

3.3. Análise de Variância Monofatorial (ANOVA) para Fração Particulada

A ANOVA aplicada à fração particulada mostrou um comportamento diferente do observado no item 3.2. Neste caso o valor do teste “F” foi de 0,44 menor que o “F_{crit}” que foi de 2,28 associado a um P de 0,82. Logo todos os pontos foram considerados como tendo médias de CA idênticas estatisticamente.

3.4. Análise de Variância Monofatorial (ANOVA) para Fração Solúvel

Neste caso, o teste “F” da ANOVA, convergiu para o teste realizado no item 3.2 e destoou do item 3.3. O valor de “F” foi de 112,04 superior ao “F_{crit}” de 2,28, associado a um P tendendo a zero. Logo foi considerado a existência de pelo menos um ponto com CA na fração solúvel diferente das demais.

3.5. Agrupamento das Médias de CA por Ponto na Fração Particulada

Na fração particulada não houve diferenças entre as médias dos pontos segundo a ANOVA, ver item 3.3., o que foi corroborado pelo teste de “Tukey” onde todos os pontos ficaram agrupados em um único grupo, ver Tabela 03.

Tabela 03 – Agrupamento pelo teste de “Tukey” da fração particulada dos pontos de coleta da região de influência da jazida de Santa Quitéria

Ponto de coleta	Média (Bq·kg ⁻¹)	N	Grupo ¹
04SQ	0,0084	25	A
03SQ	0,0082	25	A
02SQ	0,0082	25	A
05SQ	0,0078	25	A
06SQ	0,0072	25	A
01SQ	0,0061	25	A

1 - Os pontos sobre a mesma letra têm médias semelhantes.

3.6. Agrupamento das Médias de CA por Ponto na Fração Solúvel

Na fração solúvel houve diferenças entre as médias das CA nos pontos, segundo a ANOVA, ver item 3.4., o que foi corroborado pelo teste de “Tukey” onde todos os pontos foram distribuídos em quatro grupos com CA médias idênticas, ver Tabela 04.

O grupo A é composto pelos pontos (01SQ e 03SQ); o grupo B pelos pontos (03SQ e 06SQ); o grupo C pelos pontos (06SQ e 05SQ) e por fim, o grupo D é composto pelos grupos (02SQ e 04SQ). Existem ainda outros grupos formados por pontos que pertencem a dois grupos

distintos, a saber: o grupo E composto pelo ponto 03SQ que pertence ao grupo 01 e 02. E o grupo F composto pelo ponto 06SQ que pertence aos grupos 02 e 03.

Tabela 04 – Agrupamento pelo teste de “Tukey” da fração particulada dos pontos de coleta da região de influência da jazida de Santa Quitéria

Ponto de coleta	Média (Bq·kg ⁻¹)	N	Grupo ¹		
01SQ	0,1436	25	A		
03SQ	0,1361	25	A	B	
06SQ	0,1181	25		B	C
05SQ	0,1009	25			C
02SQ	0,0209	25			D
04SQ	0,0179	25			D

¹ - Os pontos sobre a mesma letra têm médias semelhantes.

Este padrão de comportamento mostra pequenas diferenças insuficiente, no entanto, para formar grupos distintos, mostrando uma transição entre grupos difícil de diferenciar.

3.7. Comparação das Médias

3.7.1. Comparação das Médias entre as Frações no Ponto 01SQ

O teste “t” de Student entre as frações no ponto 01SQ teve um valor de 28,98, superior ao “t_{cri}” que foi de 2,06 para o teste bi-caudal, associado a um P tendendo a zero. Logo as médias das CA das frações solúveis e particuladas foram consideradas diferentes. Neste caso a média da CA da fração solúvel (0,144 Bq·l⁻¹) foi considerada superior à média da CA da fração particulada (0,006 Bq·l⁻¹).

3.7.2. Comparação das Médias entre as Frações no Ponto 02SQ

Para o ponto 02SQ o quadro do item anterior se repetiu. Neste ponto o valor do teste “t” de Student foi de 2,85 maior que o valor de “t_{cri}” bi-caudal de 2,06, associado a um P < 0,001. Esses valores indicam que as médias devem ser consideradas diferentes, com a CA da fração solúvel (0,021 Bq·l⁻¹) maior que a da fração particulada (0,008 Bq·l⁻¹).

3.7.3. Comparação das Médias entre as Frações no Ponto 03SQ

Novamente o quadro se repetiu para o ponto 03SQ. O teste “t” de Student aponta diferenças entre as médias das frações, com um valor de “t” de 19,60 superior a 2,06 do “t_{cri}” bi-caudal, associado a um P tendendo a zero. Neste caso como no anterior a média da CA da fração solúvel (0,136 Bq·l⁻¹) é novamente considerada superior à média da CA do particulado (0,008 Bq·l⁻¹).

3.7.4. Comparação das Médias entre as Frações no Ponto 04SQ

Neste ponto o quadro se mostrou diferente dos anteriores. No ponto 04SQ os valores das médias das CA das frações foram considerados iguais, com um valor de teste “t” de 0,47 menor que 2,06 do valor do “t_{cri}” bi-caudal, associado a um P de 0,65, as médias das CA das frações solúvel (0,010 Bq·l⁻¹) e particulada (0,008 Bq·l⁻¹).

3.7.5. Comparação das Médias entre as Frações no Ponto 05SQ

Já o ponto 05SQ retornou às características dos três primeiros pontos, com a CA da fração solúvel ($0,103 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$) considerada maior do que a da fração particulada ($0,008 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$) pelo valor do teste “t” de Student de 12,42 superior ao valor do “ t_{cri} ” bi-caudal de 2,06.

3.7.6. Comparação das Médias entre as Frações no Ponto 06SQ

O quadro anterior se repetiu no ponto 06SQ. Com um valor de teste “t” de Student de 30,53, superior ao valor do “ t_{cri} ” bi-caudal de 2,06, o valor médio da CA da fração solúvel de $0,118 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ foi considerado superior ao da CA da fração particulada que foi de $0,007 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$.

4. CONCLUSÕES

Com base na análise dos dados podem-se inferir as seguintes conclusões parciais:

1. Existe uma diferença entre as CA entre pontos e frações;
2. Na fração particulada as CA são consideradas estatisticamente homogêneas entre os pontos;
3. Na fração solúvel as CA são consideradas estatisticamente heterogêneas, existindo diferença entre os pontos. A fração solúvel forma quatro grupos principais de difícil delineamento, sendo que em três grupos existe um ponto comum a dois grupos, tornando difícil a diferenciação dos grupos principais e mostrando um gradiente sutil de decréscimo das CA entre os pontos;
4. Via de regra, a fração solúvel apresenta CA para o urânio maior que a da fração particulada, exceção feita ao ponto 04, onde não houve diferença estatística entre as frações.

Essas conclusões parciais nos permite inferir que:

A distribuição de CA do ^{238}U na região de Santa são heterogêneas entre os pontos, existindo diferenças entre as CA dos pontos, que pode ser creditada à fração solúvel.

Logo a análise da partição entre frações deve ser mantida para se avaliar a pertinência dessas conclusões e as possíveis alterações no comportamento desse radionuclídeo quando da transformação de jazida em mina e sua efetiva exploração, permitindo avaliar o impacto do empreendimento no comportamento do urânio nessa região NORM.

Para a fração particulada pode-se criar uma hipótese que os sítios de troca iônica do material particulado estão saturados e as concentrações de material particulado são semelhantes entre os pontos, gerando CA idênticas estatisticamente. Para verificar essa hipótese será necessário levantar as concentrações de material particulado e qualificar quimicamente esse material.

4. REFERÊNCIAS

- 1) International Atomic Energy Agency, “Management of Radioactive Waste from the Mining and Milling of Ores”, Safety Standards Series No. WS-G-1.2, Ed. IAEA Vienna, 48 pp, (2002).

- 2) International Atomic Energy Agency and International Labour Office, "Occupational Radiation Protection in the Mining and Processing Of Raw Materials", Safety Standards Series No. RS-G-1.6, Vienna, 104 pp, (2004).
- 3) Pereira, W. S. Kelecom, A and Pereira, J. R. S. "Analysis of Radium Isotopes in Surface Waters nearby a Phosphate Mining with NORM at Santa Quitéria, Brazil," *Journal of Environmental Protection*, **Vol. 5**, No. 3, pp. 193-199, (2014). doi: [10.4236/jep.2014.53023](https://doi.org/10.4236/jep.2014.53023).
- 4) Ashraf, E. M., Khater, H. A. and Sewaidan, A. L. "Radiation Exposure Due to Agricultural Uses of Phosphate Fertilizers," *Radiation Measurements*, **Vol. 43**, No. 8, pp. 1402-1407, (2008). DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2008.04.084>.
- 5) Rutherford, P. M., Dudas, M. J., and Arocena, J. M. "Radio-Activity and Elemental Composition of Phosphogypsum Produced from Three Phosphate Rock Sources," *Waste Management & Research*, **Vol. 13**, No. 5, pp. 407-423, (1995).
- 6) Beddow, H., Black, S. and Read, D. "Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) from a Former Phosphoric Acid Processing Plant," *Journal of Environmental Radioactivity*, **Vol. 86**, No. 3, pp. 289-312. (2006.) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2005.09.006>
- 7) Othman, I. & Al-Masri, M. S., "Impact of Phosphate Industry on the Environment: A Case Study," *Applied Radiation and Isotopes*, **Vol. 65**, No. 1, pp. 131-141, (2007). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.06.014>
- 8) Silva, J. R., "Caracterização Hidrogeológica da Jazida de Itataia," Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Ceará, pp. 126, (2003).
- 9) Godoy, J. M., Lauria, D. C., Godoy, M. L. D. P. & Cunha, R. P. "Development of a Sequential Method for Determination of ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{210}Pb in Environmental Samples," *Journal of Radio-Analytical Nuclear Chemistry*, **Vol. 182**, No. 1, pp. 165-169. (1994) DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02047980>.
- 10) Savvin, S. B., "Analytical Applications of Arsenazo III—II: Determination of Thorium, Uranium, Protactinium, Neptunium, Hafnium and Scandium," *Talanta*, **Vol. 11**, No. 1, pp. 1-6. (1964) DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(64\)80003-5](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(64)80003-5).
- 11) Ceteno, A. J., "Curso de Estatística Aplicada a Biologia," Universidade Federal de Goiás, Goiânia, p. 188, (1999).
- 12) Arango, H. G., "Bioestatística: Teórica e Computacional Com Bancos de Dados Reais em Disco," 3rd Edition, Ed. Guanabara & Koogan, pp. 438, (2009).
- 13) Ferreira, D. F., "Estatística Multivariada," Editora da UFLA, Lavras, pp 650 (2008).
- 14) Valentin, J. L. "Ecologia Numérica. Uma Introdução a Análise Multivariada de Dados Ecológicos," Ed. Interciência, Rio de Janeiro, pp. 117, (2000).
- 15) Gotelli, N. J. & Ellison, A. M. "A Primer of Ecological Statistics," Sinauer Associates, Sunderland, Pp. 510, (2004).