



Departamento de Protecção Radiológica e Segurança Nuclear

Relatório DPRSN-A, nº 7

**Resíduos Industriais Fosfatados e
Radioactividade no Estuário do Tejo**

Fernando P. Carvalho, João M. Oliveira, Georgeta Alberto

Apresentado na 6ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente
20 a 22 de Outubro de 1999, Lisboa.
Organizada pela FCT, Universidade Nova de Lisboa

22 de Outubro de 1999

Departamento de Protecção Radiológica e Segurança Nuclear

Director: Fernando Piedade Carvalho
Endereço: Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal
Telefone: +351 - 21 994.60.00
Fax: +351 - 21 994.19.95
e-mail: dprsn@itn.pt
Pág. web: <http://www.itn.pt>

Ficha Técnica

Título	Resíduos Industriais Fosfatados e Radioactividade no Estuário do Tejo
Autoria	Fernando P. Carvalho, João M. Oliveira, Georgeta Alberto
Edição	Instituto Tecnológico e Nuclear Dep. Protecção Radiológica e Segurança Nuclear
Tiragem	50 exemplares
ISBN	972-8660-06-5
Depósito Legal	159922/00
Data da Edição	Outubro de 2000
Responsável pela edição	M ^a Luísa Pedro

Resíduos Industriais Fosfatados e Radioactividade no Estuário do Tejo

Fernando P. Carvalho, João M. Oliveira, Georgeta Alberto

Instituto Tecnológico e Nuclear

Departamento de Protecção Radiológica e Segurança Nuclear

E.N. 10, P- 2686-953 Sacavém

Resumo

O processamento de minério de fosfato para o fabrico de ácido fosfórico e de adubos fosfatados, é acompanhado da produção de grandes volumes de águas residuais e de um resíduo sólido de gesso fosfatado. Este gesso fosfatado foi durante décadas acumulado em bacias de decantação a céu aberto na margem sul do Tejo, Lavradio. O minério de fosfato (fosforite) é particularmente rico em Urânio-238, cuja concentração é de cerca de 1000 Bq kg⁻¹, em equilíbrio radioactivo com os seus descendentes. Durante o processamento do minério, ocorre o fraccionamento da série do Urânio e a maioria do ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb e ²¹⁰Po são acumulados no gesso residual. A análise de sedimentos do estuário do Tejo permitiu verificar que existem áreas em redor da península do Barreiro onde os teores naturais de ²¹⁰Pb, 68±19 Bq kg⁻¹ (peso seco), foram elevados cerca de 20 vezes pelas descargas de resíduos fosfatados. Análises de amostras biológicas (algas, cracas, mexilhão, camarões, peixes) recolhidas em várias zonas do estuário, não indicam, no entanto, a existência de contaminação da cadeia alimentar estuarina. Estes resultados sugerem que os radionuclidos foram fixados pelos sedimentos e não são prontamente bioacumulados. A descarga de resíduos fosfatados para o estuário do Tejo cessou há vários anos. No entanto, a quantidade de gesso fosfatado acumulado nas bacias de decantação na margem do Tejo, em local facilmente acessível e sujeito a dispersão ambiental, requer uma avaliação dos riscos radioecológico e ecotoxicológico e o estudo do acondicionamento ou tratamento mais adequado com vista à requalificação ambiental da zona.

Palavras-chave: Fosforite, Gesso fosfatado, Rádio-226, Chumbo-210, Polónio-210.

1. Introdução

O processamento industrial do minério de fosfato pode libertar quantidades muito significativas de radioactividade para o ambiente devido às concentrações elevadas dos radionuclidos da série do Urânio nas rochas fosfatadas. Existe, pois, o risco de exposição da população a estes radionuclidos se os processos tecnológicos elevarem as suas concentrações, quer nos produtos quer nos resíduos industriais, e se facilitarem a dispersão no ambiente.

A produção de fertilizantes fosfatados simples, a partir de fosforites importadas, foi iniciada em 1911 numa fábrica localizada no Barreiro-Lavradio. A produção do ácido fosfórico foi iniciada em 1950, na mesma localidade, e viria a ser interrompida em meados de 1990. O ácido fosfórico foi produzido por via húmida, através da reacção do ácido sulfúrico com a fosforite, e ulteriormente aplicado na produção de adubos superfosfato-triplo. O gesso fosfatado (CaSO₄.1/2H₂O) é o principal resíduo da produção de ácido fosfórico (Carvalho, 1991). Ao longo dos anos o gesso fosfatado foi acumulado em bacias de decantação, a céu aberto, nos terrenos da ex-Quimigal situados

na margem esquerda do estuário do Tejo, no Lavradio, onde ainda se mantém. Foi estimado que a quantidade de gesso produzida desde 1950 até 1990 terá sido de 3.8×10^6 toneladas, das quais restam cerca de $1-2 \times 10^6$ toneladas no sítio de deposição de resíduos da ex-Quimigal. Durante as décadas de produção de ácido fosfórico, a fábrica do Lavradio descarregou para o estuário do Tejo parte das águas de lavagem e as águas residuais das bacias de decantação do gesso. Provavelmente uma parte dos radionuclídeos terá, assim, sido descarregada para o estuário.

Com a finalidade de avaliarmos a contaminação radioactiva da zona, efectuámos a determinação dos principais radionuclídeos emissores alfa na matéria-prima, nos fertilizantes fosfatados, no gesso fosfatado e no estuário do Tejo.

2. Materiais e Métodos

As análises foram efectuadas por radioquímica e espectrometria alfa com detectores de silício (Carvalho 1995, 1997). A precisão das determinações radioanalíticas foi verificada através da análise de Materiais de Referência e de exercícios de intercalibração organizados pela Agência Internacional de Energia Atómica.

3. Resultados

A Tabela 1 mostra os resultados das análises dos materiais fosfatados. Os radionuclídeos da série do Urânio estão presentes na fosforite em equilíbrio radioactivo com o ^{238}U e em concentrações de cerca de 1000 Bq/kg. São de assinalar também as concentrações elevadas medidas nas superfosfatos e no gesso fosfatado.

Procedemos à análise de ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.2$ anos) nos sedimentos do estuário, na água e matéria em suspensão. A distribuição espacial do ^{210}Pb nos sedimentos, baseada nas concentrações medidas na fracção $< 63 \mu\text{m}$, é mostrada na Fig.1. Determinámos a concentração média do ^{210}Pb de origem natural nos sedimentos do estuário (fracção $< 63 \mu\text{m}$), que é 68 ± 19 Bq/kg (peso seco). Na maioria das amostras do estuário os valores de ^{210}Pb medidos encontram-se dentro da variação normal do fundo radioactivo. No entanto, nas amostras colhidas em redor de península do Barreiro as concentrações do ^{210}Pb são geralmente muito mais elevadas, atingindo 1580 Bq/kg (peso seco) (Fig.1). As concentrações de ^{210}Pb e ^{210}Po medidas na matéria em suspensão nas mesmas zonas do estuário, indicam também concentrações mais elevadas em redor de península do Barreiro. O ^{226}Ra sendo mais solúvel, acumula-se menos nos sedimentos e na matéria em suspensão (Carvalho, 1997).

As amostras de organismos colhidas para análise de radionuclídeos, ^{210}Pb e ^{210}Po , incluíram cracas (*Balanus sp.*), algas (*Fucus sp.*), mexilhões (*Mytilus galloprovincialis*) (Fig. 2), camarões (*Crangon crangon*) e anchovas (*Engraulis encrasicolus*) (Tabela 2). As concentrações de ^{210}Po nos tecidos moles das cracas, colhidas em 22 estações no estuário e na costa Atlântica, variaram entre 7 e 211 Bq/kg (peso seco), contudo não se observou um aumento significativo das concentrações de ^{210}Po nas amostras recolhidas em redor da península do Barreiro (Fig. 2). De igual modo, as análises de ^{210}Po nos camarões e nos tecidos de anchovas não indicam contaminação da fauna do estuário na

Tabela 1. Concentrações dos radionuclídeos emissores alfa (Bq/kg peso seco) da série do Urânio nos materiais fosfatados (Carvalho, 1995)

Material	n	^{238}U	^{234}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{210}Po
Fosforite	4	1003	996	1406	1083	954
Fertilizantes						
18% P_2O_5	2	632	630	862	638	604
30% P_2O_5	1	941	917	608	630	679
46% P_2O_5	2	1867	1863	342	574	382
Gesso fosfatado						
A	6	156	156	1043	---	586
B	2	26	40	950	589	655

n, número de amostras analisadas.

Tabela 2. Concentrações do ^{210}Po e ^{210}Pb em amostras biológicas do estuário do Tejo (Fevereiro e Março 1991).

Zona	Tecidos	Peso seco/ Peso húmido	^{210}Po Bq/kg	^{210}Pb Bq/kg	Po/Pb
Camarão (<i>Crangon crangon</i>)					
A	Corpo inteiro	0.295	49±1	0.61±0.02	80±3
B	“	0.218	134±4	1.01±0.03	132±5
C	“	0.206	99±4	4.31±0.16	23±1
D	“	0.396	107±3	1.14±0.03	94±4
Anchova (<i>Engraulis encrasicolus</i>)					
A	Músculo	0.230	5.8±0.2	0.36±0.01	16±0.7
	Fígado	0.252	1528±40	6.0 ±0.2	256±9
	Gónadas	0.239	1225±32	13.6 ±0.4	90±3
Anchova (<i>Engraulis encrasicolus</i>)					
D	Músculo	0.575	16.4±0.5	0.45±0.01	36±2
	Fígado	0.273	637±14	---	---
	Gónadas	0.600	247±6	2.53±0.06	98±3

(A) Península do Barreiro, (B) Cabo Ruivo, estuário médio
(C) Alverca, estuário superior, (D) Sacavém, estuário médio

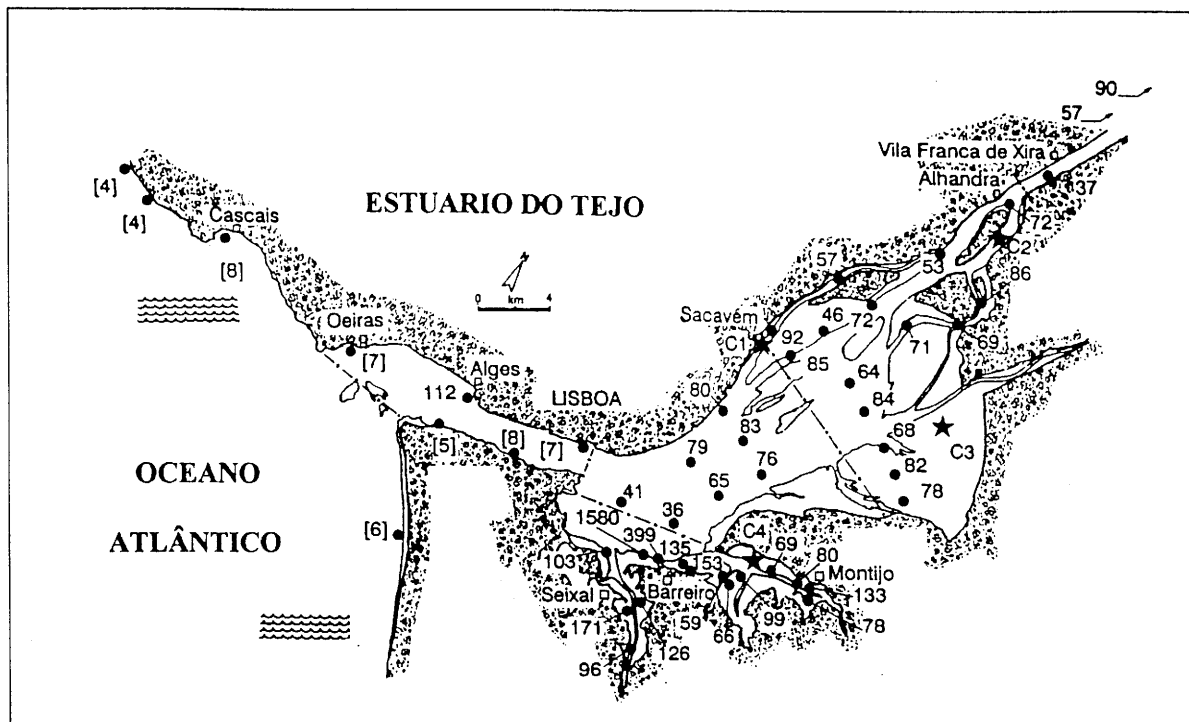


Figura 1. Concentrações do ^{210}Pb (Bq/kg peso seco) nos sedimentos do estuário do Tejo, fracção granulométrica menor que 63 μm . Valores dentro de [] correspondem a amostras de areia. (Modificado de Carvalho 1995).

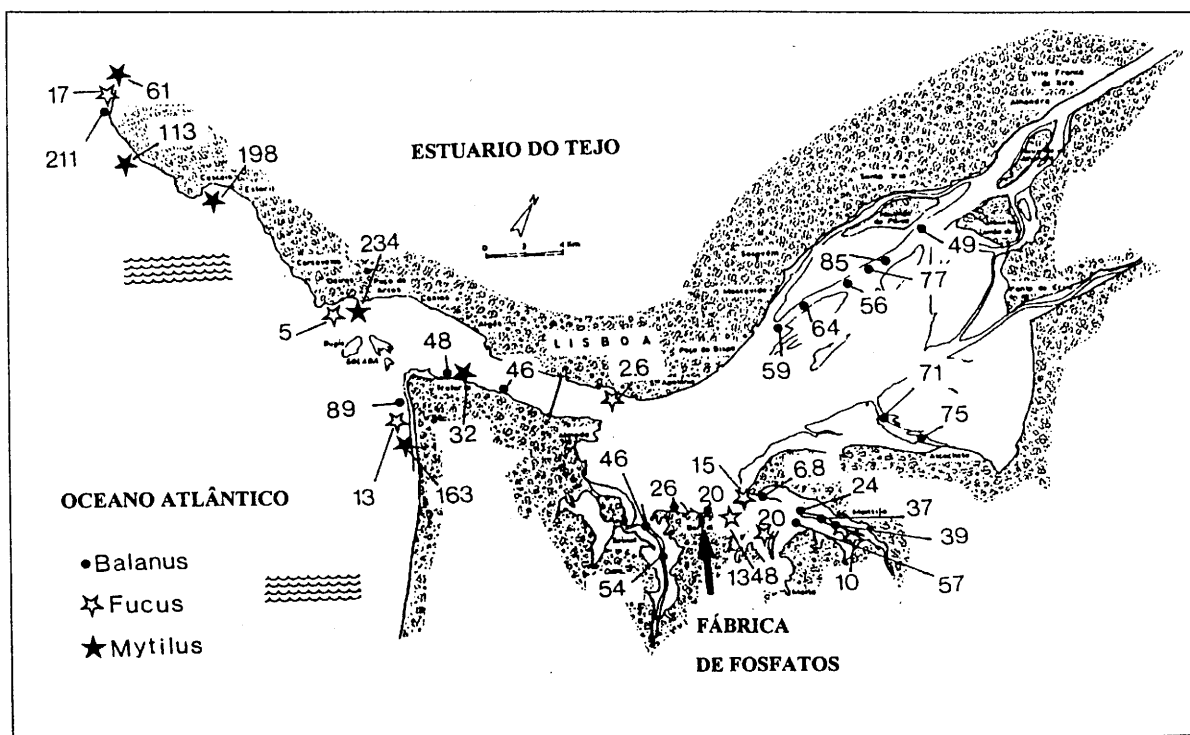


Figura 2. Concentrações de ^{210}Po (Bq/kg peso seco) nos tecidos de organismos bentónicos do estuário do Tejo (Fev.-Março 1991).

zona do Barreiro em comparação com as amostras de outras zonas do estuário (Tabela 2). A concentração relativamente elevada do ^{210}Po em órgãos como o fígado (Tabela 2) deve-se à afinidade especial deste elemento com certas proteínas (Durand *et al.*, 1999).

4. Conclusões

As análises dos radionuclídeos na fosforite, adubos fosfatados e gesso fosfatado indicam a ruptura do equilíbrio radioactivo existente na fosforite, e a separação dos radionuclídeos pelos diferentes materiais resultantes do processo industrial. No final do processamento industrial, o residuo de gesso fosfatado contém concentrações de ^{210}Pb e de ^{210}Po de cerca de 600 Bq/kg e concentrações de ^{226}Ra de cerca de 1000 Bq/kg. Ao longo de várias décadas, uma parte significativa dos residuos de gesso fosfatado foi descarregada para o estuário do Tejo sendo a causa das concentrações anormalmente elevadas de ^{210}Pb ainda hoje presentes nos sedimentos junto à margem sul. Devido ao elevado coeficiente de partição sedimento-água ($K_d \sim 10^5$), as actividades destes radionuclídeos no estuário parecem não se encontrar numa forma química facilmente bio-acumulável. Na realidade as concentrações medidas nas amostras biológicas colhidas junto a margem sul não são superiores às concentrações medidas em amostras equivalentes colhidas junto à margem norte, longe da influência do gesso fosfatado.

No entanto, as toneladas de gesso acumuladas nas bacias de decantação, no Lavradio, continuam a ser uma fonte potencial de contaminação do estuário por escorrência superficial, e das águas subterrâneas por infiltração. A recuperação ambiental desta zona exige que sejam efectuados os estudos necessários para garantir o confinamento adequado dos radionuclídeos presentes no gesso, e controlar o risco de contaminação radioactiva do ambiente e da população da zona.

5. Referências

Carvalho F.P., Adubos fosfatados e radioactividade natural. *Actas do XII Simpósio Nacional da Sociedade Portuguesa de Química*, Coimbra, 10-13 Março 1991 (1991) pp. 451-454.

Carvalho F.P., ^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. *The Science of the Total Environment* 159 (1995) 201-214.

Carvalho F.P., Distribution, cycling and mean residence time of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in the Tagus estuary. *The Science of the Total Environment* 196 (1997) 151-161.

Durand J.P., F.P. Carvalho, F. Goudard, J. Pieri, S.W. Fowler, O. Cotret, Po-210 binding to metallothioneins and ferritin in the liver of teleost marine fish. *Marine Ecology-Progress Series* 177(1999): 189-196.