UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

Agna Nadini Maia de Sena Carvalho

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS DE ORIGEM NATURAL (NORM) E ELEMENTOS DE TERRAS RARAS PRESENTES NA LAMA VERMELHA, PROVENIENTE DOS ESTADOS DO PARÁ E DE SÃO PAULO, BRASIL

Sorocaba/SP
2021

Agna Nadini Maia de Sena Carvalho

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS DE ORIGEM NATURAL (NORM) E ELEMENTOS DE TERRAS RARAS PRESENTES NA LAMA VERMELHA, PROVENIENTE DOS ESTADOS DO PARÁ E DE SÃO PAULO, BRASIL

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", na Área de Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Maria Lúcia Pereira Antunes

Sorocaba/SP
2021

C331a

Carvalho, Agna Nadini Maia de

Avaliação da Concentração de Radionuclídeos de Origem Natural (NORM) e Elementos de Terras Raras Presentes na Lama Vermelha, Proveniente dos Estados do Pará e de São Paulo, Brasil. / Agna Nadini Maia de Carvalho. -- Sorocaba, 2021

100 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientadora: Maria Lúcia Pereira Antunes

1. Ciências ambientais. 2. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 3. Lama vermelha. 4. Substâncias radioativas. 5. Metais de terras raras. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS DE ORIGEM NATURAL (NORM) E ELEMENTOS DE TERRAS RARAS PRESENTES NA LAMA VERMELHA, PROVENIENTE DO ESTADO DO PARÁ E DE SÃO PAULO, BRASIL

AUTORA: AGNA NADINI MAIA DE SENA CARVALHO
ORIENTADORA: MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Profª. Drª. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia, Câmpus de Sorocaba, Unesp

Prof. Dr. FABIANO TOMAZINI DA CONCEIÇÃO (Participaçao Virtual)
Geografia e Planejamento Ambiental / IGCE - UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO DA SILVA SOUZA (Participaçao Virtual)
Faculdade de Enenharia Química / Universidade Federal do Pará

Sorocaba, 17 de agosto de 2021

Dedico esta Dissertação Aos

Meus Pais e à Todos que

Sempre Acreditaram em

Mim

AGRADECIMENTOS

Há uma frase que diz: “A gratidão transforma o pouco que temos, em suficiente”. É incrível o quanto ela representa minhas crenças e minha alegria em compartilhar a vida com tanta gente boa, sou grata!

Primeiramente, sou grata a Deus por ser a força motriz da minha vida, da minha existência, por conduzir meus passos e principalmente por ter me dado uma família valiosa, cheia de princípios, amor, carinho, cuidado, que me ensinou e incentivou a sonhar. Família, obrigada por serem tudo o que são! Amo vocês!

Agradeço também a todos os meus amigos, de trabalho, mestrado, graduação, república, vocês são tantos e tão valiosos, que jamais me atreveria a nomear cada um. Vocês são e sabem que são! São os que me incentivam a continuar, me fazem rir, são colo, abrigo e morada. Obrigada por me incentivarem a ser cada dia melhor. Obrigada por tanto!!!

Essa pesquisa só foi possível graças à orientadora incrível que tive/tenho da Professora Doutora Maria Lúcia Pereira Antunes (Malu) e pela ajuda no esclarecimento de dúvidas do Professor Doutor Fabiano Tomazini, muito obrigada pela orientação, paciência, carinho e parceria. Ao Professor José António da Silva Souza (UFPA), por nos ceder as amostras de lama vermelha do Pará.

Agradeço as equipes: do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba/Brasil, do Laboratório de Análise Ambiental do Vietname, do Laboratório do Instituto de Tecnologia de Elementos Radioativos e Raros do Vietname e do Laboratório do Centro de análise experimental de Elementos Radioativos Raros do Vietname, que graças a colaboração deles, foi possível realizar as medições das minhas amostras.

Aos professores do Vietname, que facilitaram o contato, Dr. Nguyen Nguyen Phong, Dr. Vu Tien Ha e toda a sua Staff.

Agradeço também ao Instituto Nacional de Gestão de Bolsas de Estudo (INAGBE), pela bolsa que foi concedida e graças a ela eu pude fazer e concluir o meu mestrado. O meu muito obrigada!

E por fim, mas não menos importante, agradeço à todos da UNESP/Sorocaba, a experiência vivida durante esse período, me fez melhor como pessoa e acadêmica. Obrigada à coordenação, professores e em especial a Lilian Mathilde que sempre foi tão atenciosa e dedicada.

RESUMO

A mineração é uma atividade que gera receitas para alavancar a economia de um país, mas também gera resíduos. Os resíduos são considerados uma ameaça para o meio ambiente, mas podem ser reaproveitados. A lama vermelha, resíduo gerado no beneficiamento da bauxita, é rica em ferro, alumínio, silício e tem potencial como fonte secundária de terras raras. Porém, há pouca informação sobre a presença de terras raras e radionuclideos naturais nesse resíduo gerado no Brasil. Sendo assim esse trabalho teve como objetivo avaliar a concentração de radionuclídeos de origem natural (NORM) e terras raras em amostras de lama vermelha geradas nos Estados de São Paulo e do Pará. Para a avaliação dos NORMs da lama vermelha foi utilizado a técnica de Espectrometria gama e para a quantificação das terras raras, as amostras de lama vermelha foram analisadas no ICP-AES *(do inglês: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry)* e ICP-MS *(do inglês: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)*. A avaliação dos radionuclídeos naturais (NORM) presente nas lamas vermelhas brasileiras aqui estudadas mostram que a média da atividade específica do ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K correspondem respectivamente a (5,70 ± 1,61) Bq/kg, (436,58 ± 12,02) Bq/kg e (52,15 ± 10,59) Bq/kg, para amostras de lama vermelha obtida no estado do Pará, e (2,72 ± 0,62) Bq/kg, (58,30 ± 6,10) Bq/kg e (47.98 ± 8.40) Bq/kg, para as amostras do estado de São Paulo. Comparativamente, as amostras de lama vermelha produzidas no Estado do Pará apresentam maior atividade para os elementos ^{238}U e ^{232}Th do que as amostras provenientes do Estado de São Paulo, porém ambas encontram-se abaixo dos limites recomendados pela Basic Safety Standard. A dose absorvida e a dose equivalente apresentaram valores respectivamente, 42,05 nGy/h e 51,57 µSv/ano para as amostras de São Paulo e de 242,55 nGy/h e 297,46 µSv/ano para as amostras do Pará. O índice de concentração da atividade gama das amostras de São Paulo e do Pará correspondem respectivamente aos valores de 0,31 e 1,81 mostrando que do ponto de vista de Proteção Radiológica, as amostras de lama vermelha apresentam baixos valores de dose de radiação gama e exposição humana. Quanto a presença de terras raras, através da técnica de ICP-MS, o ∑ETR quantificado foi de 841,20 ppm e um ∑ETR de 489,13 ppm para a técnica de ICP-AES. Com o diagrama de normalização, as amostras apresentaram um enriquecimento dos ETR em relação ao padrão de referência (condrito), e ambas as amostras apresentam um enriquecimento dos ETRL em relação aos ETRP. A razão La_N/Lu_N, mostra que há um enriquecimento do ETRL em relação aos ETRP, sendo que esse valor é cerca de 10 vezes maior para as amostras do estado de São Paulo em relação as amostras do estado do Pará. Portanto, pode-se concluir que o resíduo de lama vermelha gerado nesses dois estados brasileiros apresentam níveis de radioatividade abaixo dos limites recomendados e estão isentas de qualquer caracterização radiológica, podendo então ser utilizadas como matéria-prima para a obtenção de novos materiais. Conclui-se também que a lama vermelha brasileira é claramente um depósito de ETR e que pode ser reaproveitada se tiver a técnica de extração adequada.

Palavra Chave: Lama Vermelha. Elementos Terras Raras (ETR). Radionuclídeos de Origem Natural (NORM). Espectrometria Gama. ICP-AES. ICP-MS.

ABSTRACT

Mining is an activity that generates income to boost a country's economy, but it also generates waste. Waste is considered a threat to the environment, but it can be reused. Red mud, a waste generated in bauxite processing, is rich in iron, aluminum and silicon and has potential as a secondary source of rare earths. However, there is little information about the presence of rare earths and natural radionuclides in this waste generated in Brazil. Therefore, this work aimed to evaluate the concentration of radionuclides of natural origin (NORM) and rare earths in red mud samples generated in the States of São Paulo and Pará. gamma and for the quantification of rare earths, the red mud samples were analyzed in ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) and ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry). The evaluation of natural radionuclides (NORM) present in the Brazilian red muds studied here show that the mean specific activity of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K correspond respectively to (5.70 ± 1.61) Bq/kg, (436.58 ± 12 .02) Bq/kg and (52.15 ± 10.59) Bq/kg, for samples of red mud obtained in the state of Pará, and (2.72 ± 0.62) Bq/kg, (58.30 ± 6.10) Bq/kg and (47.98 ± 8.40) Bq/kg, for samples from the state of São Paulo. Comparatively, the red mud samples produced in the State of Pará have greater activity for the 238U and 232Th elements than the samples from the State of São Paulo, but both are below the limits recommended by the Basic Safety Standard. The absorbed dose and the equivalent dose presented values, respectively, 42.05 nGy/h and 51.57 µSv/year for samples from São Paulo and 242.55 nGy/h and 297.46 µSv/year for samples from Pará. gamma activity concentration index of the samples from São Paulo and Pará correspond respectively to the values of 0.31 and 1.81 showing that from the point of view of Radiological Protection, the red mud samples have low gamma and radiation dose values. human exposure. As for the presence of rare earths, through the ICP-MS technique, the ∑ETR quantified was 841.20 ppm and a ∑ETR of 489.13 ppm for the ICP-AES technique. With the normalization diagram, the samples presented an enrichment of the ETR in relation to the reference standard (chondrite), and both samples presented an enrichment of the ETRL in relation to the ETRP. The La_N/Lu_N ratio shows that there is an enrichment of the ETRL in relation to the ETRP, and this value is about 10 times higher for the samples from the state of São Paulo compared to the samples from the state of Pará. conclude that the red mud waste generated in these two Brazilian states have radioactivity levels below the recommended limits and are exempt from any radiological characterization and can then be used as raw material for obtaining new materials. It is also concluded that the Brazilian red mud is clearly an ETR deposit and that it can be reused if it has the proper extraction technique.

Keyword: Red Mud. Rare Earth Elements (ETR). Naturally Originated Radionuclides (NORM). Gamma Spectrometry. ICP-AES. ICP-MS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais e descendentes nos vários compartimentos do ecossistema. 23
Figura 2: Diagrama do decaimento das séries do ^{238}U, ^{235}U e ^{232}Th. 24
Figura 3: Dose individual média anual decorrente das radiações naturais. 27
Figura 4: Esquema do Processo Bayer para obtenção da alumina. 31
Figura 5: Esquema do Processo eletrolítico para obtenção de alumínio primário. 32
Figura 6: Abundância dos ETR na crosta continental superior da Terra em relação ao número atômico. Dados de abundância na crosta, segundo Taylor, 1964. 42
Figura 7: Fluxograma da metodologia 45
Figura 8: Amostras do resíduo de lama vermelha. A - Lama vermelha do Estado do Pará e B - Lama vermelha do Estado de São Paulo. 46
Figura 9: Esquema do espectrômetro de medição da radiação gama de baixo nível. 49
Figura 10: Micrografia das amostras de lama vermelha do Estados de São Paulo e do Pará. . 59
Figura 11: Curva de difração de Raio-X das amostras do Estado de São Paulo: LVS2011 (a) e LVS2015 (b) e do Estado do Pará: LVP2017 (c) e LVP2019 (d). 61
Figura 12: Atividades do 238U, 232Th e 40K das amostras de lama vermelha brasileiras. 64
Figura 13: Padrões de abundância em escala logarítmica dos elementos de terras raras (ETR) das amostras de lama vermelha em relação à média dos condritos (WAKITA et. al. 1971). .. 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Radionucídeos primordiais formados antes da consolidação do planeta. 22
Tabela 2: Os radionuclídeos emissores de raios gama mais significativos na série de decaimento natural.....25
Tabela 3: Produção de Bauxita e Alumina, e das reservas de bauxita no mundo. 30
Tabela 4: Medidas da concentração de radionuclídeos na lama vermelha.....33
Tabela 5: Radioatividade natural na bauxita e lama vermelha na Austrália. 34
Tabela 6: Limites de dose devida a radiação natural em alguns países da Europa. 36
Tabela 7: Teores de ETR (ppm) em amostras de lama vermelha da Turquia e Grécia.....40
Tabela 8: Abundância dos ETR na costa terrestre.....41
Tabela 9: Valores do condrito usados para a normalização dos ETR (concentrações em ppm). 44
Tabela 10: Nomenclatura das diferentes amostras de lama vermelha.....46
Tabela 11: Amostras padrão para análise de calibração do HPGe. 50
Tabela 12: Soluções padrões e respectivas concentrações. 56
Tabela 13: Valores de Limite de Deteção (ppm).....56
Tabela 14: Resultados da caracterização das amostras de lama vermelha. 58
Tabela 15: Porcentagem (%) em massa dos elementos encontrados pelo EDS das amostras de lama vermelha.....59
Tabela 16: Composição química das amostras de lama vermelha e respectivas porcentagens (%). 60
Tabela 17: Concentração de radionuclídeos nas amostras de lama vermelha LVS2015 e LVP2019 obtido por espectroscopia gama. 62
Tabela 18: Concentração de radionuclídeos nas amostras de lama vermelha obtido por ICP-MS. 63
Tabela 19: Concentração elementar dos radionuclídeos de U-238 e Th-232 de ppm para Bq/kg. 63
Tabela 20: Valores de dose absorvida, equivalente efetiva e índice de concentração da atividade da radiação gama, nas amostras de lama vermelha.....65
Tabela 21: Concentração representativa e parâmetros estatísticos dos elementos de terras raras estudados nas amostras de lama vermelha do Estado de São Paulo e do Pará, medidos pela técnica de ICP-MS (ETR em ppm).....67
Tabela 22: Concentração representativa e parâmetros estatísticos dos elementos de terras raras estudados nas amostras de lama vermelha do Estado de São Paulo e do Pará, medidos pela técnica de ICP-AES (ETR em ppm).....68
Tabela 23: Total dos elementos de terras raras medido por cada técnica.....69
Tabela 24: Total dos elementos de terras raras leves medidos por cada técnica.....70
Tabela 25: Total dos elementos de terras raras pesados medido por cada técnica.....70
Tabela 26: Razão entre o La e o Lu nas amostras de lama vermelha.....73
Tabela 27: Estimativa de geração de lama vermelha no estado de São Paulo e do Pará, nos anos de 2016, 2017 e 2018. 74

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Atividade específica em (Bq/kg) de um radionuclídeo emissor de gama em uma amostra……..51
Equação 2: Fator de correção para o decaimento dos nuclídeos desde o tempo de amostragem até o tempo de medição…….52
Equação 3: Taxa de dose de absorvida devido a radiação gama presente na lama vermelha...53
Equação 4: Taxa de dose equivalente devido a radiação gama presente na lama vermelha….53
Equação 5: Índice de concentração de atividade gama…….54
Equação 6: Limite de Deteção……..56
Equação 7: Limite de Quantificação…….56

LISTA DE ABREVIAÇÕES

A – Atividade específica
ABAL – Associação Brasileira De Alumínio
ANM – Agência Nacional De Mineração
BGS – British Geological Survey
BSS – Basic Safety Standards
CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
D – Taxa de dose de Absorção
DRX – Difração de Raio-X
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPA – Environmental Protection Agency
ETR – Elementos de Terras Raras
ETRL – Elementos de Terras Raras Leves
ETRP – Elementos de Terras Raras Pesados
H – Taxa de dose efetiva
HPGe – High Purity Germanium
I – Índice de Concentração da Radiação Gama
IAEA – International Atomic Energy Agency
IAI – International Aluminum Institute
ICP-AES – Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICRP – International Commission on Radiological Protection
ICRU – International Commission on Radiological Units and Measurements
IRSN – Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
LVP – Lama Vermelha do Estado de São Paulo
LVS – Lama Vermelha do Estado do Pará
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NORM – Naturally Occurring Radioactive Materials
SECEX/MDIC – Secretaria de Comércio Exterior / Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
TENORM – Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials
UNEP – United Nations Environment Program
UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
USGS – United States Geological Survey

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS 6

RESUMO 7

ABSTRACT 8

LISTA DE FIGURAS 9

LISTA DE TABELAS 10

LISTA DE EQUAÇÕES 11

LISTA DE ABREVIAÇÕES 12

SUMÁRIO 13

1. INTRODUÇÃO 16

2. OBJETIVOS 19

2.1. Objetivo Geral 19

2.2 Objetivos Específicos 19

3. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA 21

3.1. Radioatividade ambiental 21

3.1.1. Fontes naturais de radiação 21

3.1.2. Equilibrio Radioativo das séries do U e Th 23

3.1.3. Dose de radiação 26

3.2. Estudo dos Norms/Tenorms nas indústrias não nucleares 28

3.2.1. Bauxita, alumina e lama vermelha 29

3.2.2. Estudos dos NORMs/TENORMs na lama vermelha 33

3.3. Proteção radiológica ambiental e legislação 34

3.3.1. Legislação Internacional 35

3.3.2. Legislação Brasileira 36

3.4. Formas alternativas de aproveitamento da Lama vermelha 38

3.4.1. Aproveitamento dos elementos de terras raras na lama vermelha 39

3.4.2. Geoquímica dos elementos de terras raras 41

4. MATERIAIS E MÉTODOS 45

4.1. Caracterização das amostras de lama vermelha 45

4.1.1. Medição do pH e da condutividade elétrica 46

4.1.2. Caracterização por Microscópico Eletrônico de Varredura (MEV) 47

4.1.3. Caracterização mineralógica através da Difração de Raios-X (DRX) 47

4.2. Determinação das concentrações da atividade de radionuclídeos naturais (NORMs) nas amostras de lama vermelha brasileira 48

4.2.1. Espectrometria gama com detector de germânio hiperpuro (HPGe) 49

4.2.2. Preparo das amostras e determinação da concentração da atividade de ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K na lama vermelha por espectroscopia gama (com detector HPGe) 50

4.2.3. Limite de deteção e controlo de qualidade do sistema 52

4.3. Cálculo da estimativa da dose absorvida e dose equivalente efetiva devido a radiação gama natural da lama vermelha, e do índice de concentração de atividade gama 52

4.3.1. Cálculo da taxa de dose absorvida devido a radiação gama presente na lama vermelha 52

4.3.2. Cálculo da taxa de dose equivalente efetiva devido a radiação gama presente na lama vermelha 53

4.3.3. Cálculo do índice de concentração de atividade gama. 53

4.4. Quantificação de elementos de terras raras nas amostras de lama vermelha 54

4.4.1. Espectrometria por plasma acoplado indutivamente – ICP 54

4.4.2. Preparação da amostra de lama vermelha para análise por ICP 55

4.4.3. Preparação da curva de calibração para o ICP 55

4.4.4. Limite de deteção e quantificação 56

4.4.5. Estudos geoquímicos dos elementos de terras raras 57

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 58

5.1. Caracterização das amostras de lama vermelha 58

5.1.1. Medição do pH e da Condutividade elétrica da lama vermelha 58

5.1.2. Caracterização da Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .. 58

5.1.3. Caracterização Mineralógica por Difração de Raio-X (DRX) 60

5.2. Determinação das concentrações da atividade de radionuclídeos naturais (NORMs) nas amostras de lama vermelha brasileira 62

5.2.1. Cálculo da estimativa da dose absorvida e dose equivalente efetiva da radiação gama da lama vermelha, e do índice de concentração de atividade gama 65

5.3. Concentração de elementos terras raras na lama vermelha 66

5.3.1. Avaliação do potencial de aproveitamento da lama vermelha para as terras raras . 73

CONCLUSÕES 76

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

ANEXOS 93

1. INTRODUÇÃO

A atividade dos radionuclídeos em rochas e solo são variáveis, mas geralmente baixas (0,01 – 20 Bq/g). Certos minerais, incluindo alguns que são explorados comercialmente pelas indústrias não nucleares (exemplo: ferro, alumínio, zinco, cobre e níquel) contêm radionuclídeos das séries de urânio e tório em concentrações de atividade não elevadas, na faixa de 0,1 – 2 Bq/g para o Urânio- 238 e na faixa de 140 – 250 Bq/g para o Tório-232, sendo conhecido como material radioativo de ocorrência natural (do inglês: *NORM – Naturally Occurring Radioactive Materials*). (IAEA, 2006)

Durante a extração desses minerais e subsequente processamento e beneficiamento, estes radionuclídeos podem se distribuir desigualmente nos seus produtos finais, subprodutos e resíduos e consequentemente, a mobilização desses radionuclídeos pode resultar em aumentos significativos na concentração da atividade, originando os chamados de *NORM* tecnologicamente aprimorado (do inglês: *TENORM – Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*), causando assim a exposição aos trabalhadores e a população circunvizinha de tais indústrias. (IAEA, 2006)

As indústrias de mineração têm sido consideradas no mundo, como uma das maiores fontes de crescimento econômico de alguns países, e junto com elas são produzidos os resíduos que têm sido um problema ambiental. Esses resíduos constituem passivos ambientais, porém pouca preocupação tem sido dada à existência dos NORMs. Essas indústrias podem ser classificadas como potencialmente geradoras de NORM e dependendo dos níveis de radioatividade podem requerer um controle radiológico ocupacional e ambiental adequado às suas características. Dependendo dos níveis de radioatividade, estas indústrias são passíveis de controle pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), no Brasil. (MAZZILLI, 2011)

O Brasil é um país de grande potencial mineral, sendo grande produtor de nióbio, ferro, alumínio, manganês, cobre, vanádio, níquel, estranho, cromo, ouro e zinco. Dentre as substâncias minerais comercializadas pelo Brasil, aquelas com cotações elevadas na balança comercial destacam-se o minério de ferro, bauxita, caulim, magnesita e o manganês. (ANM, 2020)

A bauxita é o principal minério utilizado para a obtenção do alumínio. Ocorre principalmente em zonas tropicais e subtropicais e normalmente se encontra numa camada fina próxima ou a superfície (tipicamente 2 a 5 metros) (CETEM, 2005). A bauxita é uma mistura de minerais que contem várias concentrações de óxidos de alumínio hidratados, impurezas e também pode apresentar material radioativo de ocorrência natural (NORM) e elementos de

terras raras. Vale destacar, que o processo de beneficiamento da bauxita, para a obtenção da alumina, gera uma grande quantidade de resíduo, denominado de lama vermelha. (KANASHIRO, 2018)

No mundo, países como Austrália, China, Grécia, Hungria, que geram grandes quantidades de resíduo de bauxita, têm monitorado os NORM presentes nesse resíduo, visando a criação de normas para o aproveitamento e reuso do resíduo. No Brasil existem poucos estudos sobre a concentração da atividade de NORMs no resíduo de bauxita (CUCCIA, 2006, 2007, 2011; PÍRES do RIO, 2002; MAGALHÃES, 2016), mesmo sendo o quarto maior produtor de bauxita, com uma reserva estimada em 2.700.000 milhões de toneladas, respondendo por 9% na produção mundial. (USGS, 2021)

Atualmente o resíduo da lama vermelha pode ser também considerado como uma das fontes secundárias para o aproveitamento de elementos de terras raras (ETR). Algumas literaturas mostram a presença de elementos terras raras nas lamas vermelhas produzidas na Europa, abrindo a possibilidade de se investigar esses elementos também nas lamas vermelhas brasileiras. Binnemans et. al. (2013) mostra que as concentrações de terras raras, podem chegar até 1700 ppm, dependendo da fonte mineral da bauxita, sendo um valor quase centena de vezes maior que a concentração média de ETR na crosta terrestre, cerca de 22 ppm. (CETEM, 2015)

É crescente nas últimas décadas, os estudos e possibilidades de aproveitamento do resíduo lama vermelha, podendo-se destacar o seu uso como: meio para a remoção e tratamento de água e gases (CONCEIÇÃO et al., 2021; BOTELHO JUNIOR et al., 2020; SILVA et al., 2019; PICHINELLI et al., 2017; LOPES et al., 2017; MORENO et al., 2016), produção de revestimentos cerâmicos em liga de alumínio (SOTTOVIA et al., 2014), materiais de construção com tijolo, cimento e concreto (MOREIRA et al., 2020; DERELI & TOSUN, 2020; CHENG et al., 2019; ALEKSEEV et al., 2019; YATHISH et al., 2020; GORONOVSKI et al., 2018, 2019, 2021; OZDEN et al., 2019; HEGEDUS et al., 2019; GU et al., 2017), matéria-prima para o desenvolvimento de cerâmica (SUN et. al., 2021; Xu et. al., 2020; LOPES et. al., 2020; WANG et al., 2020), aplicações catalizadoras (NISHANTH & RAJANIKANTH, 2021; CHEN et al., 2021; DAS et al., 2019), fabricação de agregados (SONG et al., 2020; SOUZA et al., 2019; DOS SANTOS & SOUZA, 2019; LIU, et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2014; QUARESMA et al., 2013), recuperação de metais (Fe, Al, Ti, Ga, V, Sc) (SAMAL, 2021; AHAMED et. al., 2020; YUAN et al., 2020; MATTHAIOU et. al., 2018), recuperação de solos (DI CARLO et. al., 2020), potencial fonte secundária e extração de ETR (ARCHAMBO et al., 2021; GAUSTAD et al., 2021; CHAIKIN et al., 2020; NARAYANAN et al., 2019; BOTELHO JUNIOR et al., 2019, 2021; ZHANG et al. 2019, 2021; GAMALETSOS et al., 2019; SINGH

et al., 2019; RIVERA et al., 2019; ANAWATI & AZIMI, 2019), entre outros. Isso faz com que se torne importante estudar a presença dos NORMs e de elementos de terras raras no resíduo de bauxita, em especial na lama vermelha brasileira.

Portanto, devido ao número muito reduzido de literaturas disponíveis que abordem sobre a presença dos NORM e de ETR na lama vermelha brasileira, surgiu a ideia deste trabalho. Desta maneira, analisar a atividade dos radionuclídeos naturais e quantificar os ETR que também contribuem para o aumento da concentração dos NORMs, presentes nas lamas vermelhas, permitirá estimar a exposição dos trabalhadores e público ao redor da indústria, e também contribuir com informações e documentos para o uso e a aplicabilidade deste resíduo no setor cimentício, cerâmico, no reaproveitamento dos ETR e outros, minimizando assim os impactos ambientais e radiológicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo da concentração da atividade dos radionuclídeos de origem natural (NORM) existentes no resíduo de lama vermelha brasileira, para avaliar o impacto radiológico e a exposição humana em relação à essas fontes de radiação natural, bem como, seu impacto quando da utilização desse resíduo como matéria prima para produção de novos materiais. Além disso, tem-se o objetivo de analisar e quantificar a presença de elementos de terras raras na lama vermelha brasileira, para que se possa verificar a viabilidade da recuperação de terras raras a partir desse resíduo.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos para a elaboração deste trabalho são:

- Caracterizar o resíduo de Lama Vermelha (do Estado de São Paulo e do Estado do Pará) quanto as suas propriedades físico-químicas, quanto a sua morfologia, por Microscopia Eletrônica de Varredura e quanto a sua mineralogia, por Difração de Raios-X;
- Determinar a concentração de atividade do ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K pela técnica de espectromeria gama (HPGe);
- Quantificar os elementos radioativos das séries do ^{238}U, ^{232}Th nas amostras de lama vermelha pela técnica de espectrometria de massa por fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS);
- Comparar as concentrações de NORM da lama vermelha brasileira com valores determinados em estudos feitos no mundo;
- Estimar a dose absorvida e equivalente da radiação gama e o índice de concentração de atividade gama;
- Avaliar o potencial de exposição do resíduo de lama vermelha, como matéria-prima no desenvolvimento de novos materiais;
- Quantificar os elementos de terras raras nas amostras de lama vermelha pelas técnicas de espectrometria de emissão óptica por fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e espectrometria de massa por fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS);

- Avaliar o potencial de aproveitamento da lama vermelha para as terras raras.

3. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

3.1. Radioatividade ambiental

3.1.1. Fontes naturais de radiação

Os acidentes nucleares que ocorreram desde os anos 1960 e o uso das armas nucleares, sempre estiveram associados ao temor que o público tem sobre as radiações. De fato, as pessoas são muito mais expostas diariamente à radiação a partir de fontes naturais presentes no ambiente, do que por aquelas que são de fontes artificiais. Mais de 80% da nossa exposição provém de fontes naturais e apenas 20% de fontes artificiais, principalmente de aplicações da radiação na medicina e na indústria. (UNEP, 2016)

As fontes naturais de radiação podem ser agrupadas em três tipos, de acordo com sua origem:

- Radiação cósmica (de origem extraterrestre);
- Radiação cosmogênica (proveniente da interação da radiação cósmica com os atómos presentes na atmosfera); e
- Radiação terrestre (proveniente dos radionuclídeos naturais existentes na crosta da terra). (FELICIANO, 2016)

A radiação cósmica é a radiação produzida pelos raios cósmicos, que são gerados pelo sol durante as erupções solares e certos eventos celestes, e é uma das principais fontes de radiação de fundo na terra ou seja, aquela que esta constantemente presente no meio ambiente, e que são consideravelmente menos perigosas e não prejudicam significativamente os organismos na superfície da terra. (ICRP, 2007)

Durante a interação dos raios cósmicos com os átomos e moléculas da atmosfera, são produzidos radionuclídeos como o carbono-14, trítio e berílio-7, que constituem a radiação cosmogênica. (AQUINO&AQUINO, 2016).

Os radionuclídeos cosmogênicos contribuem pouco para a exposição do homem à radiação natural, sendo utilizados, principalmente, como traçadores nos sistemas hidrológicos e atmosféricos, bem como em estudos de datação de fósseis e rochas. Alguns outros radionuclídeos cosmogênicos são ^{10}Be, ^{26}Al, ^{36}Cl, ^{80}Kr, ^{14}C, ^{32}Si, ^{39}Ar, ^{22}Na, ^{35}S, ^{37}Ar, ^{33}P, ^{32}P, ^{38}Mg, ^{24}Na, ^{38}S, ^{31}Si, ^{18}F, ^{39}Cl, ^{38}Cl, ^{34m}Cl. (FELICIANO, 2016)

A radiação terrestre está espalhada por todo meio ambiente e em vários níveis, dependendo da concentração da atividade presente nas rochas, solos, águas, alimentos e até mesmo no corpo humano. As fontes de radiação terrestre mais importantes são o ^{40}K, o ^{87}Rb e

as duas séries de elementos radioativos que tem sua origem no decaimento do ^{238}U e ^{232}Th, entre outros radionuclídeos perterncentes ao grupo dos elementos de terras raras, as quais contribuem com cerca de 70% da dose anual por pessoa, devido à exposição à radiação natural (tabela 1). (MAZZILLI, 2011)

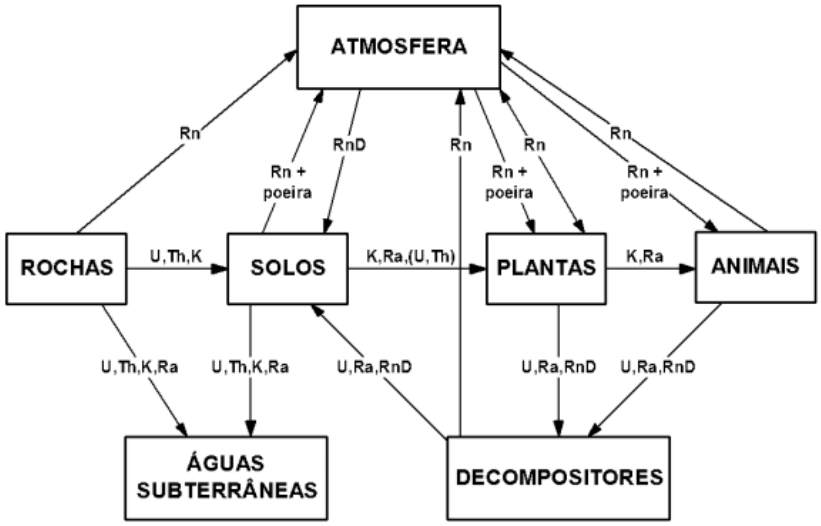
Tabela 1: Radionucídeos primordiais formados antes da consolidação do planeta.

Radionuclídeo	Meia-vida (anos)	Radiação
^{40}K	$1{,}26\times10^{9}$	β, γ
^{50}V	6×10^{15}	β, γ
^{87}Rb	$4{,}8\times10^{10}$	β
^{115}In	6×10^{14}	β
^{123}Te	$1{,}2\times10^{13}$	Captura electrônica
^{138}La	$1{,}1\times10^{11}$	α
^{142}Ce	$>5\times10^{16}$	α
^{144}Nd	$2{,}4\times10^{15}$	α
^{147}Sm	$1{,}1\times10^{11}$	α
^{149}Sm	$>1\times10^{15}$	α
^{152}Gd	$1{,}1\times10^{14}$	α
^{174}Hf	2×10^{15}	α
^{176}Lu	$2{,}2\times10^{10}$	β, γ
^{180}Ta	$>1\times10^{12}$	β
^{187}Re	$4{,}3\times10^{10}$	β
^{190}Pt	$6{,}9\times10^{11}$	α

Fonte: Extraída de Eisenbud, M., Environmental Radioactivity, 2ª ed., Nova York, 1973. Adaptada por: Mazzilli, 2011.

Além dos radionuclídeos primordiais terem a sua origem nas rochas, ao longo do tempo vão se espalhando no meio ambiente, através dos diferentes compartimentos do ecossistema até atingirem um estado de equilíbrio, através das vias de transferências mostradas num exemplo simplificado na Figura 1. Essas vias de transferência são utilizadas com frequência para calcular as doses de radiação devidas a determinadas fontes.

Figura 1: Principais vias de transferência dos radionuclídeos primordiais e descendentes nos vários compartimentos do ecossistema.



Fonte: Mazzilli, 2011.

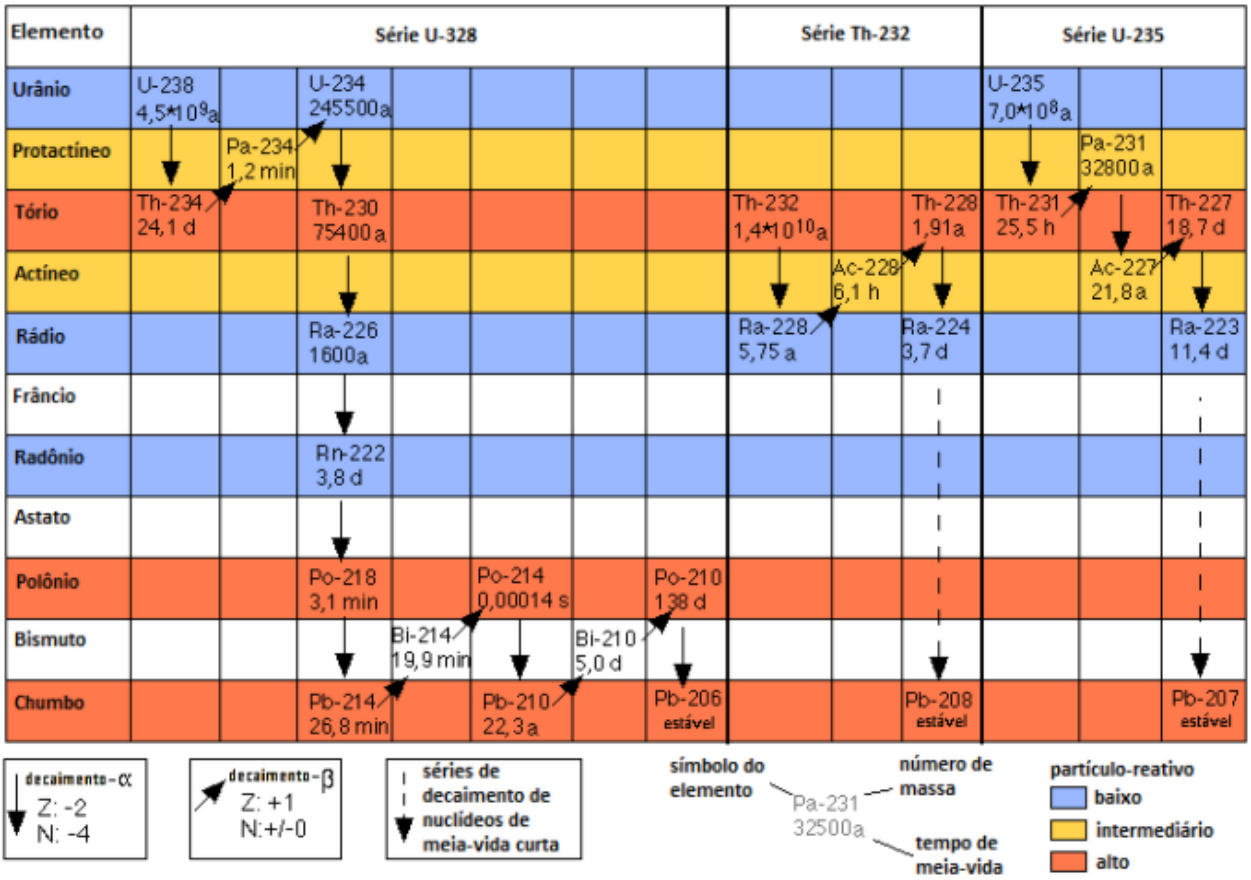
Segundo Mazzilli (2011), o radionuclídeo após ser introduzido no meio ambiente através do ar ou pela água da chuva, ele se dispersa e é diluido, acumulando-se nos vários compartimentos do ecossistema, sendo o seu comportamento, dependendo de uma série de factores físicos, químicos e biológicos.

Quando os radionuclídeos são liberados no meio ambiente, o material se dispersa, concentrando-se em quantidades consideráveis nos compartimentos que podem ser constituidos de organismos vivos (plantas, animais e homem) ou materiais inertes (rochas, solo, água). A quantidade acumulada em cada compartimento, depende dos processos de transporte envolvidos, sendo eles: dispersão, assimilação, lixiviação, inalação, ingestão, deposição, etc. (MAZZILLI, 2011)

3.1.2. Equilibrio Radioativo das séries do U e Th

O equilíbrio radioativo é um processo muito importante para a quantificação radiométrica dos radionuclídeos das series ^{238}U, ^{235}U e o ^{232}Th, que são esquematizadas na figura 2.

Figura 2: Diagrama do decaimento das séries do ^{238}U, ^{235}U e ^{232}Th.



Fonte: Extraído de Ivanovich & Harmon, 1992. Modificado por Rutgers Van Der Loeff, 2001, e por Joseline De Oliveira et al., 2015.

Os elementos de cada uma destas séries estão em equilíbrio radioativo, denomindo equilíbrio secular, isto é, à medida que um elemento se desintegra (denominado Pai), formando outro, esse segundo elemento (denominado Filho), também tem sua quantidade diminuida pela própria desintegação, resultando em uma que seja igual à quantidade de isótopos naturais por um longo tempo e terminam com um nuclídeo estável de chumbo. (FELICIANO, 2016)

A maioria dos sistemas geológicos está em equilíbrio radioativo secular, ou seja, as atividades radioativas são constantes para todos os radionuclídeos de cada série envolvida. Por exemplo na série do urânio, o radionuclídeo de maior meia-vida, excluindo o elemento urânio-238, é o urânio-234 com meia-vida de 250.000 anos, assim o equilíbrio secular da série é atingido após 1.700.000 anos. (FELICIANO, 2016; SILVA, 2018)

Esperar centenas de milhares de anos pelo equilíbrio secular de uma série não é viável, mas há a possiblidade de se considerar apenas alguns trechos desta série. O tório-234, por exemplo, possui meia-vida curta e entra em equilíbrio secular com o 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 os seus produtos de decaimento) (DOS SANTOS et al., 2000).

3.1.2.1. Desequilíbrio radioativo das séries de U e Th

A transformação dos radionuclídeos primários de vida longa em elementos estáveis envolve uma série de decaimentos radioativos com diferentes meias-vidas. No entanto, se os processos naturais no ambiente, como a mobilização de elementos solúveis ou a precipitação de minerais em um ambiente aquático, causam o fracionamento químico entre os diferentes elementos (U, Th, Ra), as séries de decaimento são colocadas em um estado de desequilíbrio radioativo entre o nuclídeo pai e as suas filhas. (IVANOVICH E HARMON, 1992; ABDUALHADI, 2016)

Na tabela 2, é mostrada a lista dos radionuclídeos emissores de raios gama mais significativos que podem ser detectados usando detectores de raios gama HPGe de alta resolução, nas séries de decaimento de ^{238}U e ^{232}Th.

Tabela 2: Os radionuclídeos emissores de raios gama mais significativos na série de decaimento natural.

Série de decaimento do ^{238}U

Radionuclídeo	**Tempo de Meia-Vida**	**Energia γ (keV)**	**Probabilidade de Emissão (%)**
^{234}Th	24,1 dias	62,9 – 63,3	0,02 – 3,7
		92,4 – 92,8	2,1 – 2,1
^{234}mPa	6,7 horas	766,4	0,32
		1001,0	0,84
^{226}Ra	1600 anos	186,2	3,6
^{214}Pb	26,8 minutos	242,0	7,3
		295,2	18,4
		352,0	35,6
^{214}Bi	20 minutos	609,3	45,5
		1120,3	14,9

		1238,1	5,8
		1764,5	15,3
^{210}Pb	22 anos	46,5	4,2
Série de decaimento do ^{232}Th			
Radionuclídeo	**Tempo de Meia-Vida**	**Energia γ (keV)**	**Probabilidade de Emissão (%)**
^{228}Ac	6,15 horas	209,3	3,9
		338,3	11,3
		911,2	25,8
		969,0	15,8
^{212}Pb	10,6 horas	238.6	43,6
		300,1	3,3
^{212}Bi	60,6 minutos	727,3	6.7
^{208}Tl	3,1 minutos	583,2	85,0
		860,6	12,5
		2614,5	99,8

Fonte: Extraída de National Nuclear Data Centre (NNDC), 2012. Adaptada por Sumia Abdualhadi, 2016.

Portanto conhecendo os radionuclídeos emissores de raios gama mais significativos nas séries de decaimento natural do ^{238}U e ^{232}Th, e sabendo das suas meia-vida, podemos inferir se estas séries se encontram ou não em desequilíbrio radioativo.

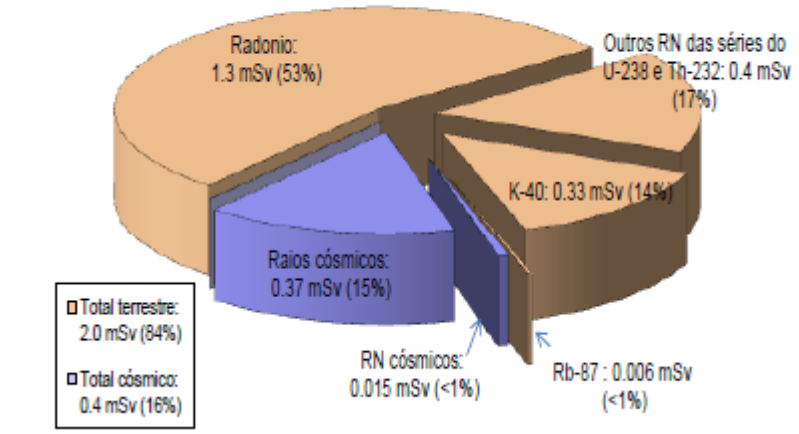
3.1.3. Dose de radiação

As radiações terrestres são responsáveis pela maior parte da dose recebida pelo homem decorrente da radiação natural. Em condições normais produzem mais de 5/6 das doses efetivas individuais, sendo a maioria por irradiação interna, como pode ser visto na Figura 3. (MAZZILLI, 2011)

Os níveis específicos de radionuclídeos estão relacionados aos tipos de rochas das quais os solos se originam. Rochas ígneas, como granito, geralmente apresentam níveis mais altos de radiação quando comparadas com rochas sedimentares. No entanto, algumas rochas de xisto e fosfato têm um teor relativamente alto de radionuclídeos (EI-TAHER et al, 2014).

A avaliação da dose de radiação gama de fontes naturais é de particular importância, pois a radiação natural é o maior contribuinte para a dose externa da população mundial, sendo que em média o ser humano recebe mais de 2,3 mSv de dose equivalente efetiva por ano. (SINGH, 2005; UNSCEAR, 2008)

Figura 3: Dose individual média anual decorrente das radiações naturais.



*RN-Radionuclídeo.

Fonte: Mazzilli, 2011.

Do ponto de vista dosimétrico, as séries radioativas do ^{238}U e do ^{232}Th, bem como seus descendentes em conjunto, são as que mais contribuem para a taxa de dose equivalente efetiva proveniente de fontes naturais, com participação média de 1,33 mSv/a (56% da dose total) e 0,33 mSv/a (14% da dose total), respectivamente, totalizando ambas cerca de 70% da dose total (UNEP, 2016; DAMASCENA, 2015).

Em todo o mundo, onde foram encontrados níveis de radiação de alta intensidade, as doses radiação podem ser centenas de vezes acima do valor médio (0,08 mSv/a). Além das minas de urânio, o alto nível de radiação é devido principalmente à areia mineral costeira contendo Ilmenita - Zircão - Monazita, comumente conhecida como areia preta. A monazita contém muito tório, elementos de terras raras e uma pequena quantidade de urânio. O nível mais alto de radiação encontrado em algumas regiões com monazita é no Brasil, Índia e China. Em algumas linhas costeiras do Brasil, as doses de radiação são de até 50 µSv/h, cerca de 400 vezes maior que a linha de base normal. Nas costas do sudoeste da Índia, a areia preta contendo Monazita causa a dose média de radiação de cerca de 0,62 µSv/h, algumas até 3,7 µSv/h. Em algumas áreas da China, pelo minério Monazite, a dose de radiação é de cerca de 0,40 µSv/h. (MAZZILLI et al., 2016)

3.2. Estudo dos Norms/Tenorms nas indústrias não nucleares

Todos os minerais e matérias-primas contêm radionuclídeos de origem natural, dos quais os mais importantes para fins de proteção contra radiação, são os radionuclídeos das séries de decaimento ^{238}U e ^{232}Th. Para a maioria das atividades humanas que envolvem minerais e matérias-primas, os níveis de exposição a esses radionuclídeos não são significativamente maiores que os níveis normais de fundo. Tais exposições não preocupam a proteção contra radiação, no entanto, certas atividades de trabalho podem gerar exposições significativamente aprimoradas que podem precisar ser controladas por regulamentação. (IAEA, 2018)

Várias indústrias não nucleares utilizam minerais e matérias-primas que contêm baixa concentração de atividade de radionuclídeos naturais, sendo conhecidos como material radioativo de ocorrência natural (do inglês: *NORM – Naturally Occurring Radioactive Materials*). (MAZZILLI, 2011)

Durante o processo de extração desses minerais e subsequente processamento e beneficiamento, os radionuclídeos podem se distribuir desigualmente nos seus produtos finais, subprodutos e resíduos e consequentemente, a mobilização desses radionuclídeos pode resultar em aumentos significativos na concentração da atividade. Desta forma, se originam os chamados de NORM tecnologicamente aprimorado (do inglês: *TENORM – Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*), causando assim a exposição aos trabalhadores e a população circunvizinhança de tais indústrias (IAEA, 2006).

Segundo SPACOV (2016), no processo associado à extração e ao processamento de rochas e minérios que contenham urânio e/ou tório associados ao bem mineral principal, normalmente o risco à saúde decorrente da radiação é considerado pequeno. Por este motivo, não se costuma realizar o monitoramento radiológico nessas minas, tão pouco uma avaliação de seu impacto ambiental, uma vez que não existe uma percepção clara do risco radiológico, nem regulamentação que exija tal acompanhamento sistemático.

Somente nas últimas três décadas é que se intensificaram os estudos sobre o nível de exposição às radiações as quais os seres vivos podem estar sujeitos, passando a ser de interesse dos pesquisadores determinar e avaliar as concentracões e distribuições de radionuclídeos naturais nos resíduos das industrias de mineração, uma vez que são produzidas anualmente milhões de toneladas.

Um exemplo típico é a mineração e processamento da bauxita para obtenção da alumina (matéria-prima para obtenção do alumínio), gerando um resíduo contendo TENORM, a lama vermelha, que segundo a WORD ALUMINIUM (2018), é produzido principalmente em paises

como EUA, Venezuela, França, Alemanha, Grécia, Ucrânia, Russia, China, Jamaica, Vietname, Austrália, Hungria e no Brasil.

Segundo ROCHEDO (2017), foram identificadas pela IAEA como suscetíveis de necessitarem regulamentação sobre preteção radiológica devido a presença de NORM, às atividades econômicas reconhecidas internacionalmente como indústrias potencialmente geradoras de NORM:

a) Extração de elementos de terras raras;

b) Produção e uso de tório e seus compostos;

c) Produção de nióbio e ferro-nióbio;

d) Mineração com outros minerais diferentes dos minerais de urânio e tório;

e) Produção de óleo e Gás;

f) Produção de pigmentos de dioxido de titânio;

g) Indústria do fosfato;

h) Indústria da zirconita e zircão;

i) Produção de estanho, cobre, aluminio, zinco, chumbo, ferro e aço;

j) Tratamento de águas do processamento das indústrias NORM.

Sendo o Brasil um grande produtor mineral, estas indústrias requerem um controle radiológico ocupacional e ambiental adequado às suas características, e dependendo dos níveis de radioatividade, estas indústrias são passíveis de controle pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), o que inclui adequação aos seus regulamentos de proteção radiológica. (MAZZILLI, 2011)

Atualmente, existe também no país essa tendência mundial do reúso dos resíduos gerados pelas industrias não nucleares, e neste caso, também se torna necessário avaliar os impactos radiológicos que podem advir desta prática. (MAZZILLI, 2011)

3.2.1. Bauxita, alumina e lama vermelha

Desde a década de 1950, foi instalada no Brasil a indústria de alumínio e está presente em todo o país. Se trata de uma indústria estratégica, pois atende aos principais segmentos econômicos em que é utilizado como: embalagens, transportes, eletricidade, construção civil, bens de consumo, etc. A qualidade de produtos de alumínio por suas características de leveza, durabilidade, resistência à corrosão e a intemperies, oferece soluções importantes de

sustentabilidade, além de participar do mercado internacional como exportador, incluindo alumina e bauxita, gerando riqueza para o país (ABAL, 2017).

A bauxita é o minério a partir do qual se obtém o alumínio, que é o terceiro elemento de maior abundância na crosta terrestre, depois do oxigénio e o silício. É formada principalmente por óxidos de alumínio (Al_2O_3) e outros elementos em menores quantidades como sílica (SiO_2), dioxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3) e silicatos de alumínio (Al_2SiO_5). Para que a bauxita seja considerada de boa qualidade, é necessário que apresente no mínimo 30% de Al_2O_3, para a obtenção da alumina, matéria-prima para a produção do alumínio. (CETEM, 2008)

De acordo com o Resumo de Comodidades Mineral elaborado pela USGS, 2021, o Brasil em 2020, teve um aumento na sua produção de bauxita e alumina em comparação com o ano de 2019. A reserva mundial de bauxita é da ordem de 30.000.000 milhões de toneladas.

A produção mundial de bauxita, em 2020, foi de 371.000 milhões de toneladas, cerca de 3,68% superior à produção de 2019. O Brasil produziu 35.000 milhões de toneladas em 2020 e se consolidou como o quarto maior produtor mundial de bauxita, respondendo por 9,43% e como terceiro maior produtor mundial de alumina, respondendo por 7,06%, tal como indicado na tabela 3. (USGS, 2021)

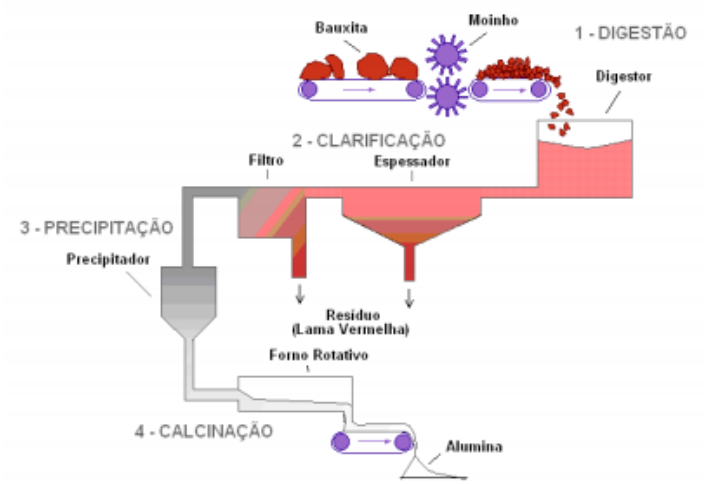
Tabela 3: Produção de Bauxita e Alumina, e das reservas de bauxita no mundo.

Países	**Bauxita (Mt)**		**Alumina (Mt)**		**Reservas de Bauxita (Mt)**
	Ano				
	2019	2020[e]	2019	2020 [e]	
Arábia Saudita	4.050	4.000	1.840	1.800	190.000
Austrália	105.000	110.000	20.200	21.000	5.100.000
Brasil	34.000	35.000	8.700	9.600	2.700.000
Canadá	---	---	1.520	1.500	---
China	70.000	60.000	72.500	74.000	1.000.000
EUA	R	R	1.410	1.300	20.000
Guiné	67.000	82.000	368	460	7.400.000
Índia	23.000	22.000	6.690	6.700	660.000
Indonésia	17.000	23.000	1.000	1.000	1.200.000
Jamaica	9.020	7.700	2.170	1.700	2.000.000
Kasaquistão	5.800	5.800	1.500	1.500	160.000
Malásia	900	500	---	---	170.000
Rússia	5.570	6.100	2.760	2.800	190.000
Vietname	4.000	4.000	1.370	1.400	3.700.000
Outros Países	12.000	11.000	10.900	12.000	4.900.000
Total no Mundo	358.000[*]	371.000[*]	133.000	136.000	30.000.000

Fonte: USGS, 2021.
e: Estimada
R: Retido para evitar a divulgação de dados proprietários da empresa
*: Exclui a produção dos EUA.
---: Zero.

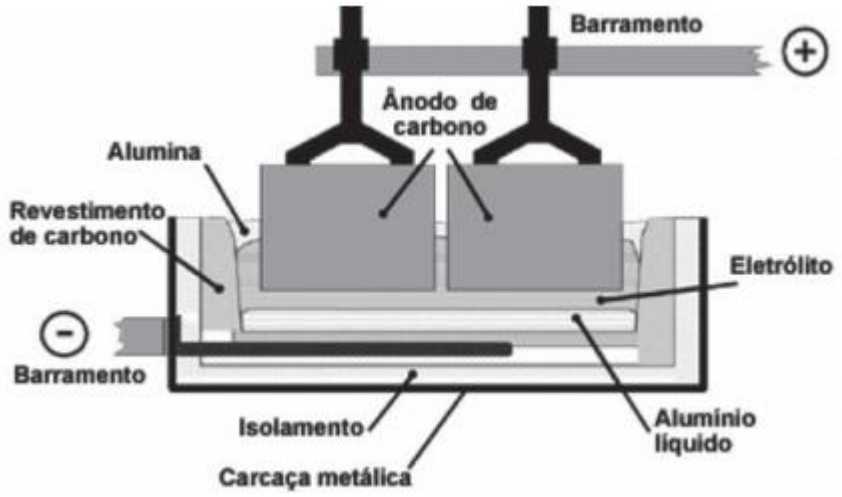
A obtenção da alumina dá-se através de um processo conhecido como Processo Bayer, na qual são precisos cerca de 5 a 7 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina (Figura 4). A bauxita é misturada, a quente, em uma solução de soda cáustica até ocorrer a dissolução da alumina, que é então precipitada por resfriamento na forma de hidrato e enviada a um forno de calcinação para se transformar em alumina calcinada. Obtém-se, dessa forma, um pó branco que é a matéria-prima para a produção de alumínio primário. O alumínio primário é obtido pela redução da alumina calcinada em cubas eletrolíticas, a altas temperaturas, no processo conhecido como Hall-Héroult (Figura 5). São necessárias duas toneladas de alumina para produzir uma tonelada de metal primário pelo processo de Redução. (ABAL, 2017)

Figura 4: Esquema do Processo Bayer para obtenção da alumina.



Fonte: SILVA FILHO, 2007

Figura 5: Esquema do Processo eletrolítico para obtenção de alumínio primário.



Fonte: ABAL, 2017.

Embora o processo de obtenção do alumínio não contribui de forma agressiva para o ambiente, o maior problema ambiental de que se trara é o residuo produzido na obtenção da materia-prima, denominado lama vermelha, resíduo produzido durante o beneficiamento da bauxita para a obtenção da alumina.

A lama vermelha apresenta uma composição mineral e química que depende principalmente qualidade da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer. Normalmente, a lama vermelha é composta por óxidos de ferro como a hematita (Fe_2O_3) e goethita (FeOOH), óxido de alumínio como os hidróxidos gibbsita ($Al(OH)_3$) e boemita (AlOOH), óxidos de cálcio, óxidos de titânio (anatase e rutilo) e minerais aluminossilicatos (sodalita). (ANTUNES, 2011)

Segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2005 – *do Inglês: Environmental Protection Agency*) não é classificada como um resíduo perigoso. Devido a sua elevada alcalinidade (pH de 10 a 13), pode constituir um perigo para as populações vizinhas, devido à presença de elevados valores de cálcio e hidróxido de sódio. (SILVA FILHO, 2007)

Diante do fato de que a lama vermelha poder ser considerado um passivo ambiental importante para a indústria de beneficiamento de alumínio e os custos associados ao seu manejo e disposição serem muito altos, tem sido utilizada como matéria-prima principalmente nas industrias de construção civil e cerâmica e muitos estudos já foram feitos sobre a presença dos NORM nos materiais de construção provenientes da reutilização da lama vermelha em diversos paises.

3.2.2. Estudos dos NORMs/TENORMs na lama vermelha

Tendo em vista os inúmeros estudos que têm sido realizados para a valorização da lama vermelha, é importante considerar as possíveis limitações, sendo uma delas, a radioatividade do resíduo.

Juhász et al. (2005) investigaram sobre TENORM na lama vermelha da Hungria e determinaram concentrações de atividades de 200-400 Bq/kg, com taxa de dose nos depósitos de lama vermelha de 200-400 nSv/h, o que equivale a 1,75 mSv/ano. (CUCCIA, 2006)

Ibrahirm et al (1999) utilizando a técnica de espectroscopia gama, determinaram a concentração da atividade da lama vermelha proveniente do processamneto de três bauxitas egípcias e da bauxita utilizada industrialmente na Austrália. As lamas vermelhas do processamento da bauxita egípcia apresentaram altas concentrações para o ^{238}U, cerca de 120 Bq/kg. As concentrações de ^{40}K variaram de 289 a 575 Bq/kg e os valores foram menores para o ^{232}Th. Já a lama vermelha proveniente da bauxita utilizada industrialmente na Austrália apresentou concentrações de radionuclídeos muito baixas, podendo ser considerada um resíduo de baixo nível radioativo e assim utilizadas como matéria-prima para as industrias de construção civil e cerâmica. (CUCCIA, 2006)

Na Grécia, a lama vermelha produzida pela fábrica de Alumínio da Grécia, foi distribuída entre os pesquisadores que trabalham na valorização do resíduo, cujo conteúdo em radionuclídeos é apresentado na Tabela 4. Após a recuperação de metais valiosos, os resíduos secundários foram analisados quanto a concentração de atividade dos radionuclídeos das séries de ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K, comparados com o resíduo inicial e se observou um aumento dos radionuclídeos após a recuperação dos metais valiosos da lama vermelha. A concentração dos radionuclídeos não excedeu o nível de isenção de 1 kBq/kg para o urânio e tório e de 10 kBq/kg para o potássio-40, definido pela Norma Europeia Básica de Segurança (BSS, 2014 – *do Inglês: Basic Safety Standards*). (GORONOVSKI et al., 2018)

Tabela 4: Medidas da concentração de radionuclídeos na lama vermelha.

Séries isotópicas	**Isótopos**	**Concentração (Bq/kg)**
^{238}U	^{238}U	152±5
	^{226}Ra	174±1
^{232}Th	^{228}Ra	435±6
	^{228}Th	425±10
^{40}K	^{40}K	22±3

Fonte: GORONOVSKI et al., 2018. Assessment of NORM in bauxite residue to facilitate valorization.

Cooper (2003), estudou a lama vermelha proveniente da bauxita da Austrália e afirmou que a concentração de radionuclídeos foi cerca de três vezes maior que os encontrados na bauxita original. As bauxitas da Austrália, em geral, contêm níveis significativos de radioatividade natural devido ao ^{238}U, ^{232}Th e seus produtos de decaimento, e a radioatividade pode estar associada a traços de minerais como ilmenita ou monazita. Os níveis de ^{238}U e ^{232}Th podem variar de 10-9000 Bq/kg e 35-1400 Bq/kg, respectivamente, dependendo da fonte do minério, tal como é mostrado na tabela 5. (CUCCIA, 2006)

Tabela 5: Radioatividade natural na bauxita e lama vermelha na Austrália.

Radionuclídeos	**Concentração da Atividade (Bq/Kg)**	
	Bauxita	**Lama Vermelha**
Série do Urânio-238	120 (10-9000)	350 (100-3000)
Série do Tório-232	500 (34-1400)	1300 (100-3000)
Série do Urânio-235	120-130	-
Potássio-40	740 (10-600)	150 (10-100)

Fonte: COOPER, 2003 & IAEA, 2003. Adaptado por CUCCIA, 2006.

Segundo Cuccia (2006), as concentrações de NORMs na lama vermelha brasileira apresentam valores duas vezes maiores do que nas bauxitas. Na Austrália, reservas de bauxita podem ser identificadas em locais em que a atividade seja de três à quatro vezes maior que o fundo radiactivo local. Bauxitas de outros depósitos podem ter níveis de atividade bem mais altos.

De acordo com a *EPA – Environmental Protection Agency* (2005a), a lama vermelha possui baixos níveis de radioatividade, usualmente originados por urânio, tório, rádio e seus produtos de decaimento, que varia entre 144 e 207 Bq/kg, dependendo da bauxita original e do processo de beneficiamento empregue. Embora o ^{238}U se dissolve no processo Bayer e está associado à fração mais grossa de resíduos de bauxita, o ^{232}Th é mais frequentemente associado à fração fina, motivo pela qual, a concentração do ^{232}Th ser maior que a do ^{238}U. (CUCCIA, 2006).

3.3. Proteção radiológica ambiental e legislação

Durante décadas, as instalações contendo minérios e matérias-primas com ^{238}U e ^{232}Th associados, só eram controladas sob o ponto de vista do comércio mineral, não tendo sido contemplados os aspectos de segurança e proteção radiológica. Entre outras dificuldades, havia o entendimento jurídico à época que somente instalações nucleares estavam sujeitas ao processo

de licenciamento e, se as instalações mínero-industriais fossem consideradas nucleares, deveriam ser estatizadas, em função do exercício do monopólio da União. (MAGALHÃES, 2016)

Em 2006, a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) antecipou a atualização dos padrões internacionais básicos de segurança em proteção contra radiação, a fim de incorporar recomendações futuras emitidas pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP). Em particular, o Princípio 7 dos Princípios Fundamentais de Segurança publicado em 2006 pela IAEA, foi adicionado para incluir a proteção das pessoas e do meio ambiente contra a radiação ionizante para as gerações presentes e futuras. (IRSN, 2016)

Dentro do contexto de preservação ambiental e proteção radiológica, a preocupação global quanto à questão dos resíduos contendo NORM evoluiu consideravelmente nas últimas décadas, principalmente devido às grandes quantidades de resíduos que são geradas, riscos potenciais de longa duração (radionuclídeos de meia-vida longa) e exposição das pessoas à resíduos e produtos radioativos, mais que a outras fontes de radiação. (CUCCIA, 2006)

Atualmente, os conceitos e procedimentos em proteção radiológica são baseadas nas publicações:

- ✓ United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, UN-SCEAR;
- ✓ International Commission on Radiological Protection, ICRP;
- ✓ International Commission on Radiation Units and Measurements, ICRU;
- ✓ International Atomic Energy Agency, IAEA.

A AIEA tem como função estabelecer normas de sergurança e providenciar a sua aplicação, baseando-se nas recomendações da ICRP. (DIOGO, 2017)

3.3.1. Legislação Internacional

De acordo com a Norma Europeia Básica de Segurança (BSS, 2014 – *do Inglês: Basic Safety Standards*), materiais contendo ^{238}U e ^{232}Th (e seus produtos de decomposição) abaixo de 1 kBq/kg e ^{40}K abaixo de 10 kBq/kg estão isentos de qualquer caracterização radiológica, pois é improvável que causem aumento exposição radiológica.

Lopez et al (2004) com a finalidade de conhecer sobre a proteção de radiológica quanto a exposição a radiação natural nos países da Europa, realizou uma pesquisa. Segundo o autor, a ICRP e o Council of the European Union, recomenda que os países tomem ações para lidar com a questão de radônio e outras fontes de radiação natural em locais de trabalho. Os limites,

entretanto, variam para cada país. Na tabela 6 são apresentados os limites estabelecidos por alguns países pesquisados. (CUCCIA, 2006)

Tabela 6: Limites de dose devida a radiação natural em alguns países da Europa.

País	**Nível de Referência (mSv.ano^{-1})**		
	Minas	**Outros Locais Subterraneos**	**Indústrias**
Bélgica	1	1	1
Dinamarca			5
Estônia			20
Finlândia	1	1	1
Alemanha			6
Grécia	1	1	1
Hungria	20	20	20
Irlanda	1	1	1
Itália	1		1
Lituânia	50	50	50
Noruega	20	20	20
Polônia	1	1	1
Portugal	50	20	
República Tcheca	6	6	6

Fonte: Lopes et al, 2004, adaptado de CUCCIA, 2006.

A UNSCEAR (2000), afirma que materiais com atividade entre 1000 e 10.000 Bq/kg dos radionuclídeos ^{238}U e ^{323}Th, podem resultar em doses anuais efetivas de 1 à 2 mSv por exposição interna e externa. A ICRP 60 (1990), recomenda um limite de dose efetiva anual de 20 mSv/ano, média de cinco anos, para indivíduos ocupacionalmente expostos e para o público, um limite de dose efetiva de 1 mSv/ano.

3.3.2. Legislação Brasileira

No Brasil, diversas indústrias podem ser classificadas como potencialmente geradoras de NORM e sua operação pode requerer um controle radiológico ocupacional e ambiental adequado às suas características. Dependendo dos níveis de radioatividade, estas indústrias são passíveis de controle pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Tais indústrias encontram-se dispersas em todo território brasileiro e, portanto, as características regionais têm um papel primordial na exposição da população aos possíveis poluentes libertados pelas instalações. (DIOGO, 2017)

Em 2004, foi aprovada a Norma CNEN-NN-4.01 “Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-Industriais”, por meio da Resolução CNEN No 028, de 17 de dezembro de 2004, na qual não ficou regulamentado o processo de licenciamento, envolvendo atos como aprovação do local, licença de construção, autorização para operação, etc., mas foi estabelecido um processo de certificação, pela CNEN, do atendimento, pelas empresas de mineração, aos requisitos de segurança e proteção radiológica pertinentes à atividade de mineração e beneficiamento de minérios com U e Th associados. (MAGALHÃES, 2016)

De acordo com o Art. 4º da Resolução CNEN/CD nº 167, de 30 de abril de 2014, “Toda instalação radiativa, instalação nuclear, instalação mínero-industrial, instalação de extração e exploração de petróleo ou depósito de rejeitos radioativos deve dispor de plano de gerência de rejeitos radioativos, dentro do contexto dos respectivos processos de licenciamento e controle”. (BRASIL, 2014)

Segundo Pires do Rio (2002), no ano da publicação de seu trabalho ainda não havia, no Brasil, legislação a respeito dos níveis de TENORM, embora os órgãos competentes já tivessem reconhecido que indústrias não nucleares poderiam gerar problemas radiológicos e deveriam ser investigadas quanto a isso. Paschoa e Godoy (2002) afirmaram que, no Brasil, uma legislação específica deveria ser criada e refoçada, para que as indústrias extrativas pudessem destinar os recursos necessários para lidar com o problema de TENORM. (CUCCIA, 2006)

Mediante a esta preocupação, em 26 de Dezembro de 2016, a CNEN publicou a Norma CNEN NN- 4.01, Resolução CNEN nº 208, referente a Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-Industrial. A presente Norma estabelece “os requisitos de segurança e proteção radiológica de instalações mínero-industriais que manipulam, processam e armazenam minérios, matérias-primas, estéreis, resíduos, escórias e rejeitos contendo radionuclídeos das séries naturais do urânio e tório, simultaneamente ou em separado, e que possam a qualquer momento do seu funcionamento ou da sua fase pós-operacional causar exposições indevidas de indivíduos do público e de trabalhadores à radiação ionizante.” Adverte também que estão “isentas do cumprimento dos requisitos desta Norma as instalações que apresentem concentração de atividade das substâncias radioativas sólidas naturais ou concentradas: não superior a 10 Bq/kg num período de três anos e que a dose efectiva anual a que possam estar submetidos os seus trabalhadores não ultrapasse a 1 mSv e a dose anual a que esteja submetido o grupo crítico ou o indivíduo representativo não ultrapasse 0,3 mSv. (BRASIL, 2016)

3.4. Formas alternativas de aproveitamento da Lama vermelha

Durante muito tempo a lama vermelha foi considerada um resíduo inaproveitável para a indústria do alumínio (CHAVES, 1962). Para o reaproveitamento das lamas vermelhas vários studos têm sido realizados para aplicação na construção civil. A Kaiser Aluminium & Chemical Company utilizou a lama vermelha como material para recobrimento de aterros e pavimentação (KIRKPATRICK, 1996). A utilização da lama vermelha como insumo para produção de cimentos especiais, também foi pesquisada, mas esta aplicação encontra problemas devido à alcalinidade da lama vermelha (SHIMANO & KOGA, 1979; SINGH et al., 1997; TSAKIRIDIS et al., 2004; PAN et al., 2003).

Em 2016, o Instituto Internacional do Alumínio realizou uma revisão das oportunidades para resíduos de bauxita em todos os aspectos da produção e uso de cimento. Este artigo aborda os antecedentes do uso de resíduo de bauxita em cimentos de sulfoaluminato de cálcio / especiais / sulfobelita; papéis separados cobrem o uso na produção de clínquer de cimento Portland e trabalhos exploratórios e possível uso em materiais cimentícios suplementares. (IAI, 2020)

A revisão destacou que as perspectivas de utilização em larga escala de resíduos de bauxita no cimento são muito promissoras. Primeiro, porque os componentes de ferro e alumínio do resíduo de bauxita são adições valiosas na produção de clínquer de cimento Portland e de cimento especial; e segundo, foi demonstrado em escala laboratorial por vários grupos de pesquisa que o resíduo de bauxita pode substituir com sucesso o clínquer em cimentos misturados em dosagens entre 10 e 20% em peso. Se usado como produzido, isso teria um impacto significativo nas emissões de CO_2 da indústria de cimento, uma vez que a produção de clínquer é responsável por 85% do total de emissões em uma fábrica de cimento integrada. (IAI, 2020)

A empresa Norsk Hydro em parceria com a Universidae Federal do Pará, tem realizado pesquisas desde 2019 sobre a viabilidade de produção de cimento de baixo carbaono a partir do resíduo de bauxita, com a perspetiva de até 2030 gerar novos produtos. (HYDRO, 2020)

Na indústria cerâmica as pesquisas sobre a aplicação da lama vermelha, na produção de revestimentos cerâmicos (porcelanas, vítricos e eletroporcelanas), também tem sido realizada (SUN et al., 2021; Xu et. al., 2020; LOPES et al., 2020; WANG et al., 2020). Outros pesquisadores propõem a utilização da lama vermelha na confecção de tijolos, telhas, isolantes, etc. (MOREIRA et al., 2020; DERELI et al., 2020; CHENG et al., 2019; ALEKSEEV et al., 2019; GORONOVSKI et al., 2018). Outras alternativas para a utilização deste resíduo, vêm

sendo estudada como potencial fonte secundária e extração de elementos de terras raras (ARCHAMBO et al., 2021; GAUSTAD et al., 2021; CHAIKIN et al., 2020; NARAYANAN et al., 2019; BOTELHO JUNIOR et al., 2019; ZHANG et. al. 2019, 2021; GAMALETSOS et. al., 2019; SINGH et. al., 2019).

No Brasil exsitem já varias trabalhos sobre as aplicaçoes do resíduo da lama vermelha tais como: Adsorventes para tratamento de agua e gases, produçao de filmes finos, materiais de construçao com tijolo, cimento e concreto, aplicaçoes catalizadoras (suporte ou catalizador), recuperaçao de metais (Fe, Al, Ti, Ga, V, Sc), pigmentos e tintas, correção de solos entre outras (CONCEIÇÃO et al., 2021; LOPES et al., 2020; BOTELHO JUNIOR et al., 2020, 2019; SILVA et al., 2019; PICHINELLI et al., 2017; MORENO et al., 2016; ANTUNES, et al., 2014; SOTTOVIA et al., 2014; CUCCIA et al., 2011).

Dentre estas e outras inúmeras formas do uso do resíduo de lama vermelha, que têm sido estudadas para diversas aplicações, torna-se de extrema importância conhecer a concentração destes radionuclídeos de origem natural nesses resíduos, para assim assegurar a possibilidade de uso do mesmo.

3.4.1. Aproveitamento dos elementos de terras raras na lama vermelha

Os elementos de terras raras (ETR) são classificados pela Comissão Europeia (BSS, 2014) e pela Pesquisa Geológica Britânica (BGS, 2010) como "metais críticos" de todas as matérias-primas, ou seja, aqueles com distribuição global de produção limitada, sem substitutos conhecidos, aplicações altamente especializadas e com alto significado econômico (GRAEDEL et al., 2014). Eles são geralmente divididos em ETR leve (ETRL), que corresponde aos elementos da tabela periódica do lantânio (Z = 57) ao európio (Z = 63) e ETR pesado (ETRP) correspondente aos elementos do galdolínio (Z = 64) ao lutécio (Z = 71). Na lista dos elementos terras raras, o ítrio e o escandio também são listados por se comportarem como ETRP devido às suas propriedades físicas e químicas similares (DE SOUSA FILHO et al., 2019).

Materiais constituídos de ETR são cruciais em muitas tecnologias modernas, como smartphones, televisores e monitores, discos rígidos, veículos híbridos e elétricos e muitos outros. A indústria de ETR beneficia a economia em todo o mundo com sua extensa cadeia de fornecimento e aplicações. Suas propriedades magnéticas, catalíticas, e ópticas, as tornam aplicáveis em diferentes e variados campos. O número crescente de aplicações industriais com elementos de terras raras despertou o interesse em novas tecnologias de extração via fontes alternativas. (DE SOUSA FILHO et al., 2019)

Os recursos primários do ETR foram identificados e explorados em toda a Europa nas últimas décadas (GOODENOUGH et al., 2016), como na Norra Kärr, Suécia; Fen, Noruega; os depósitos de Kvanefjeld e Kringlerne na Groenlândia; e o depósito de Aksu Diamas na Turquia. No entanto, nenhum até agora entrou em produção. A atenção também se voltou para fontes secundárias, principalmente a partir da reciclagem ou processamento de materiais residuais, como é o caso da lama vermelha.

Estudos sobre o potencial de ETR das lamas vermelhas, já começaram a ser realizados, temos os casos de Seydisehir, na Turquia e Parnassus-Giona, na Grécia, onde as bauxites cársticas-mãe foram identificadas como tendo ETR (OCHSENKÜHN et al., 1994; LASKOU & ANDREOU, 2003; KARADAĞ et al., 2009), nas lamas vermelhas armazenadas em pilhas "secas" acessíveis ou lagoas de rejeitos. (Tabela 7)

Tabela 7: Teores de ETR (ppm) em amostras de lama vermelha da Turquia e Grécia.

AMOSTRAS	**13/GR/A**	**13/GR/B**	**13/GR/Z**	**14/T/15**	**14/T/16**	**14/T/18**	**14/T/19**
	PARNASSUS-GIONA RED MUD, GREECE, ppm			**SEYDISEHIR RED MUD, TURKEY, ppm**			
La	134,9	117,2	129,3	19,2	185,9	356,2	114,8
Ce	416,9	391,3	421	76,1	543,2	728,5	576
Pr	29,6	27	28,3	4,7	49	102,7	33,9
Nd	107,4	99	104	16,2	169	346,7	113,5
Sm	20,5	19,1	20,5	3,3	34,1	67,9	24,7
Eu	4,5	4,3	4,4	0,7	6,9	13,8	4,9
Gd	19,3	17,8	19,6	0,5	4,8	8,2	3,7
Tb	3,1	2,8	3	2,9	28,5	52	20,6
Dy	19,7	18,2	19,9	3,3	27	42,9	22,7
Ho	4,1	3,6	3,9	0,7	5,3	8,2	4,8
Er	12,4	11	11,8	2	15,7	21,9	14,8
Tm	2	1,7	1,9	0,3	2,4	3,3	2,3
Yb	13,3	12,2	13,5	2,2	16,4	21,9	17
Lu	2,1	1,8	2,1	0,3	2,5	3,3	2,7
TOTAL LANTANÍDEOS	790	727,5	783,2	132,5	1090,6	1777,4	956,2
Y	106,2	95,4	95,2	18,4	141,3	180,2	112,7
TOTAL DE ETR	896,2	822,8	878,4	150,9	1231,9	1957,5	1068,9

Fonte: OCHSENKÜHN et al., 1994, 1995.

Há no Brasil algumas pesquisas desenvolvidas no que concerne a determinação da concentração de ETR em fertilizantes, como é o estudo de caso realizado em Cubatão (SP) no Sul do Brasil, que foram determinadas concentrações de ETR, Ba, Zr e Th em sedimentos superficiais do Rio Mogi, provenientes do Fosfogesso, que é produzudo pelas Fábricas de Fertilizantes da região de Cubatão. (CALADO, 2008)

Estudos sobre a existência e concentração destes elementos nas lamas vemelhas do Estado do Pará e de São Paulo ainda não foram realizados.

3.4.2. Geoquímica dos elementos de terras raras

Na crosta terrestre, os elementos de terras raras totalizam cerca de 250 ppm, sendo mais abundantes que vários outros elementos considerados “Elementos Comuns”. O cério é o mais abundante dentre os ETR, com 60 ppm, e tão frequente quanto, por exemplo, o zinco (70 ppm) e o cobre (55 ppm). Entretanto, há alguns ETR, mais raros, como o túlio (0,5 ppm), porém que ocorre em maior concentração que elementos como a prata e o mercúrio (<0,5 ppm). A exceção é o promécio, que por ser um isótopo radioativo e muito raro a sua quantidade estimada existente na Terra é cerca de 600g. (ANTONIASSI, 2017; TAKEHARA et al., 2015; CHAKHMOURADIAN & WALL, 2012)

A abundância dos ETR na crosta terrestre é apresentada na tabela 8.

Tabela 8: Abundância dos ETR na costa terrestre.

Elementos de Terras Raras	**Simbolo**	**Número atómico**	**Abundância na crosta terrestre (ppm)**
Escândio	Sc	21	8
Ítrio	Y	39	30
ETR Leves			
Lantáneo	La	57	30
Cério	Ce	58	60
Praseodémio	Pr	59	7
Neodémio	Nd	60	25
Prométio	Pm	61	----
Samário	Sm	62	5
Európio	Eu	63	1
ETR Pesados			
Gadolénio	Gd	64	4
Térbio	Tb	65	0,7
Dispósio	Dy	66	3,5
Hólmio	Ho	67	0,8
Érbio	Er	68	2,3
Túlio	Tm	69	0,32
Itérbio	Yb	70	2,2

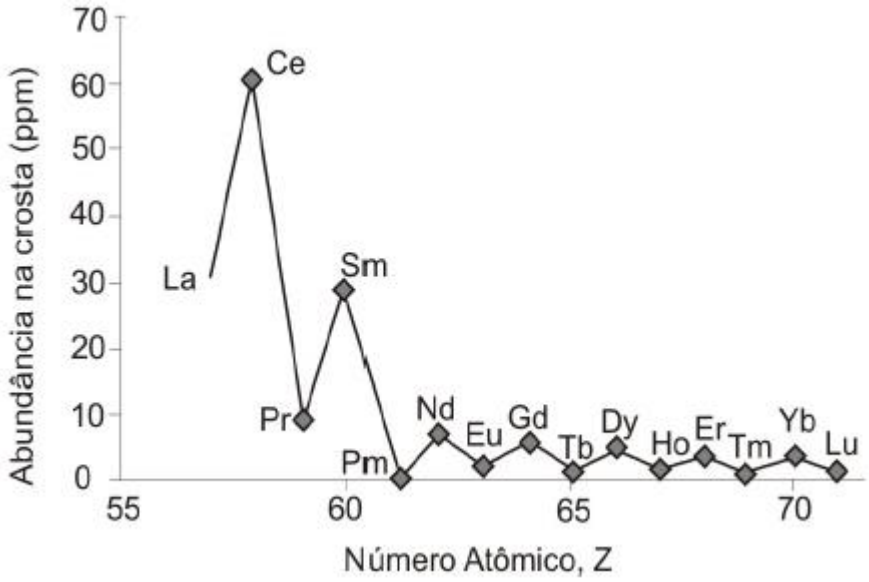
Lutécio	Lu	71	0,4

Fonte: Dados de CHRISTIE et al., (1998). Adaptado por TAKEHADA et al., 2015.

As abundâncias dos ETR individuais na crosta continental superior da Terra são diferenciadas devido a dois efeitos que ocorrem associados: efeito nuclear e efeito geoquímico. O primeiro é relacionado à maior abundância cósmica e terrestre dos ETR pares em relação aos impares, gerado pelo processo de nucleossíntese. E o segundo, corresponde aos ETRL que são mais incompatíveis (devido a seu maior raio iônico) e são mais fortemente concentrados na crosta continental do que os ETRP. (TAKEHARA et al., 2015)

Na figura 6 é mostrado o gráfico de abundância de ETR em função do seu número atômico, na qual os ETR são distribuídos na forma de zig-zag.

Figura 6: Abundância dos ETR na crosta continental superior da Terra em relação ao número atômico. Dados de abundância na crosta, segundo Taylor, 1964.



Fonte: TAKEHADA et al., 2015.

Esta tendência de abundância dos ETR em forma de zig-zag é chamado de Efeito de Oddo-Harkins ou Regra de Oddo-Harkins, que sustenta que um elemento com um número atômico par, é mais abundante do que os elementos com os números atômicos ímpares adjacentemente maiores e menores (WIKIPEDIA, 2021). Este efeito de zig zag só é eliminado quando os ETR são normalizados por padrões de valores de referência de ETR. (FORMOSO et al. 2016)

A normalização é de grande importância na análise das concentrações dos ETR pois permite eliminar o efeito Oddo-Harkins comum dos ETR devido a abundância variável entre os elementos de números atômicos par ou ímpar, e também permitir a identificação de qualquer fracionamento dos ETR. (SOUSA, 2017)

Os valores de referência utilizados normalmente para a normalização são: manto primitivo e/ou meteorito condrito.

O condrito são meteoritos rochosos caracterizados por apresentarem textura de côndrulos, objetos de tamanho milimétrico ricos em silicatos minerais como a olivina e a piroxena. Os condritos representam um dos materiais sólidos mais antigos dentro do Sistema solar e são considerados os blocos de construção do planetário sistema, que não foram modificados devido a fusão do corpo de origem. (WIKIPEDIA, 2021)

A maior parte dos meteoritos terrestres (>80%) são condríticos (ALLABY & ALLABY, 1999), que podem ser, meteoritos condríticos carbonáceos tipo C1, rochas crustais, entre outros. (WIKIPEDIA, 2021)

A composição do meteorito condrito (Tabela 9) é um dos mais utilizados para normalização dos dados de ETR, isto porque esta rocha não mostra fracionamento entre os ETRL e ETRP. (TAKEHARA et al., 2015)

Neste trabalho optou-se em utilizar as composições do condrito, e os valores sugeridos por Wakita (1971).

Tabela 9: Valores do condrito usados para a normalização dos ETR (concentrações em ppm).

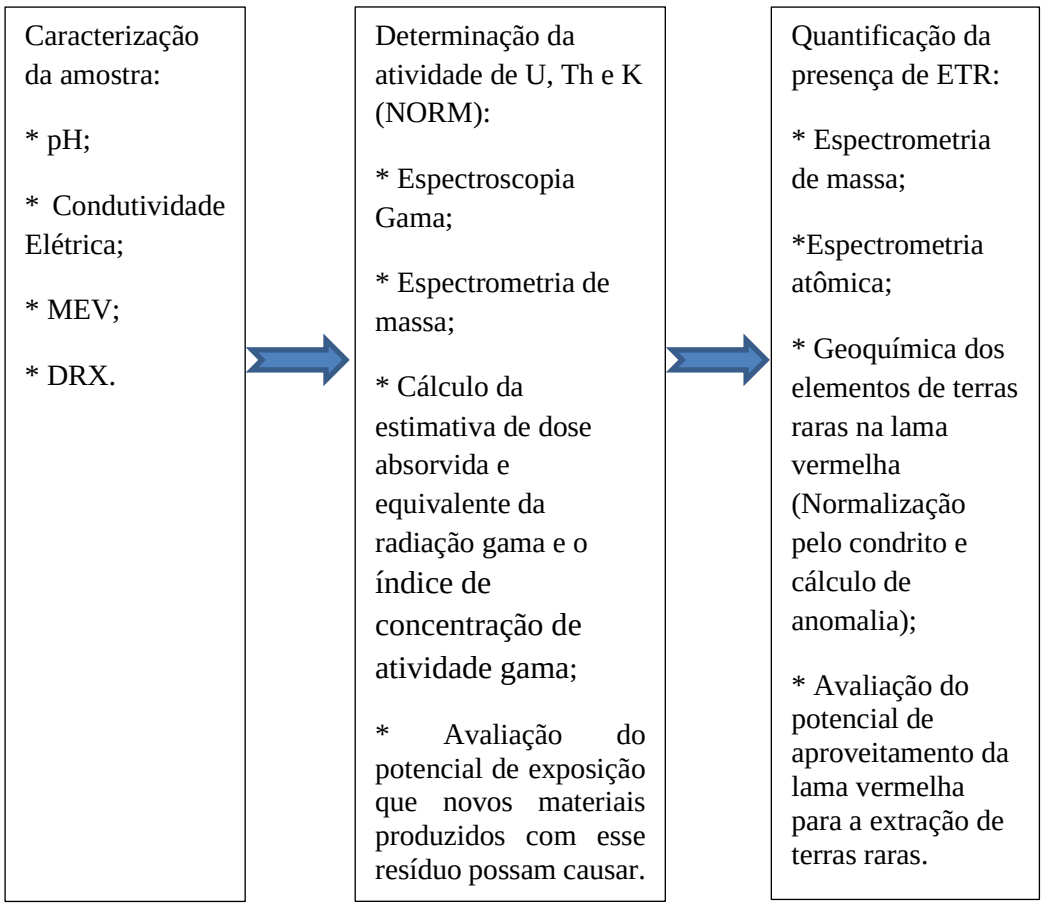
	WAKITA	**HASKIN**	**MASUDA**	**NAKAMURA**	**EVENSEN**	**BOYNTON**	**T&M**	**Valores do Manto Primitivo**
Método Analítico	NAA	NAA	IDMS	IDMS	IDMS	IDMS	IDMS	
Condritos Analisados (Ref.)	Composição (1)	Composição (2)	Leedey	Composição (4)	Avg.C1 ou Cl (5)	Avg. C1 ou Cl (6)	Avg. C1/Cl (7)	(8)
La	0,340	0,330	0,3780	0,3290	0,24460	0,3100	0,3670	0,7080
Ce	0,910	0,880	0,9760	0,8650	0,63790	0,8080	0,9570	1,8330
Pr	0,121	0,112			0,09637	0,1220	0,1370	0,2780
Nd	0,640	0,600	0,7160	0,6300	0,47380	0,6000	0,7110	1,3660
Sm	0,195	0,181	0,2300	0,2030	0,15400	0,1950	0,2310	0,4440
Eu	0,073	0,069	0,0866	0,0770	0,05802	0,0735	0,0870	0,1680
Gd	0,260	0,249	0,3110	0,2760	0,20430	0,2590	0,3060	0,5950
Tb	0,047	0,047			0,03745	0,0474	0.0580	0,1080
Dy	0,300		0,3900	0,3430	0,25410	0,3220	0,3810	0,7370
Ho	0,078	0,070			0,05670	0,0718	0,0810	0,1630
Er	0,200	0,200	0,2550	0,2550	0,16600	0,2100	0,2490	0,4790
Tm	0,032	0,030			0,02561	0,0324	0,0356	0,0740
Yb	0,220	0,200	0,2490	0,2490	0,16510	0,2090	0,2480	0,4800
Lu	0,034	0,034	0,0387	0,0387	0,02539	0,0322	0,0381	0,0737
Y							2.1000	

(1) Wakita et. al. (1971): Composição de 12 condritos. (2) Haskin et. al. (1968): Composição de 9 condritos. (3) Masuda et. al. (1973); Leedey condrito. (4) Nakamura (1974). (5) Evensen et. al. (1978): Média do C1 do condrito (6) Boyntom (1985). (7) Taylor e McLennan (1985): 1,5 x valores de Evensen (coluna 5) (8) McDonough e Frey (1989)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 7, é apresentado um fluxograma para resumidamente mostrar a metodologia utilizada neste trabalho.

Figura 7: Fluxograma da metodologia



Fonte: Autora, 2021.

4.1. Caracterização das amostras de lama vermelha

As amostras de lama vermelha brasileiras utilizadas neste trabalho, foram fornecidas por indústrias de refino da bauxita, localizadas no Estado do Pará e no Estado de São Paulo. A Tabela 10, apresenta a origem das amostras e o ano de coleta, bem como a nomenclaturas que foram utilizadas no decorrer deste trabalho para indicar as amostras.

Tabela 10: Nomenclatura das diferentes amostras de lama vermelha.

Origem da amostra	Ano de coleta	Nomenclatura utilizada
Estado de São Paulo	2015	LVS2015
Estado de São Paulo	2011	LVS2011
Estado do Pará	2019	LVP2019
Estado do Pará	2017	LVP2017

Fonte: Autora, 2020.

Para as análises e caracterização, as amostras foram previamente secadas, na estufa á uma temperatura de 70 ºC, durante 24 horas, para eliminação de sua umidade. Após a secagem, as amostras foram maceradas para as devidas caracterização química e mineralógica, análise da concentração de radionuclídeos e quantificação de elementos de terras raras.

A figura 8 apresenta uma imagem das amostras após secagem para a caracterização da lama vermelha quanto a condutividade elétrica e o pH.

Figura 8: Amostras do resíduo de lama vermelha. A - Lama vermelha do Estado do Pará e B - Lama vermelha do Estado de São Paulo.



Fonte: Autora, 2020.

4.1.1. Medição do pH e da condutividade elétrica

Para a medição do pH e da condutividade elétrica foram utilizadas as metodologias do ISSN 1414-8153 de Outubro de 1998, Análises Químicas para avaliação da fertilidade do solo, da Embrapa.

As medições do pH foram realizadas utilizando um pHmetro da marca Instrutherm, modelo pH-1900 que foi calibrado utilizando soluções padrões comerciais de pH 4 e pH 7,

segundo a metologia do ISSN 1414-8153 da Embrapa. Foram usadas 5g de cada amostra seca em 25 ml de água ultra pura com pH 7 e em seguida agitamos por 15 minutos. Após a agitação deixamos decantar por meia hora e logo em seguida medimos o pH.

Para a análise da condutividade elétricas, as amostras foram colocada em Elmers e acrescentou-se a essas, 35 ml de água ultra pura, foram utilizadas massas das amostras variando de 3,5g a 14g e as medidas foram realizadas em triplicata.

Essas amostras foram agitadas por duas horas, utilizando uma mesa agitadora. Em seguida, foi feita a medida de condutividade elétrica, com um condutivimetro da marca Instrutherm, modelo CD-860, calibrado com uma solução padrão de 1413 mS/cm.

4.1.2. Caracterização por Microscópico Eletrônico de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas das amostras foi analisada por micrografias obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e a composição elementar foi determinada através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS/MEV), estando esse sistema acoplado ao microscópio eletrônico utilizado.

Para isso, foi utilizado um MEV JEOL JSM-6010LA do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba. Ambas as análises (microscopia e espectroscopia) foram realizadas com a mesma amostra. As imagens foram obtidas por eletróns secundários de baixa energia.

A preparação das amostras para serem analisada ao MEV foi obtida colocando-se diretamente a amostra de lama dissolvida em água ultra pura sobre uma lâmina de vidro e deixada secar. Em seguida essas amostras foram metalizada com ouro, para que as imagens não ficassem carregadas e assim pudessem produzir imagens de qualidade.

A análise elementar das amostras de lama vermelha foi feita pelo mapeamento dos elementos: carbono (C), oxigénio (O), sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca) e ferro (Fe). Para a realização das análises foram escolhidas duas regiões diferentes de cada amostra, com os aumentos de 950 e 2000 vezes, utilizando um SS de 70 e uma energia de resolução de 5 KeV.

4.1.3. Caracterização mineralógica através da Difração de Raios-X (DRX)

A cristalinidade das amostras foi avaliada pela técnica de difração de raios-X, a fim de identificar as fases minerais presentes. Para isso, foi utilizado um difratômetro Panalytical

X'Pert Pro do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP de Sorocaba, que usa radiação de Cu-Kα (λ= 1,54 nm). As análises foram feitas no modo 2Theta-Theta, nas condições de 45 kV, 40 mA, fenda divergente fixa de 1º a 2º e varredura dos ângulos de 10º a 80º. As amostras de lama vermelha na forma de pó, foram compactadas em um suporte e analisadas com um passo de 0,01º e tempo de 35 segundos.

Para a análise das fases mineralógicas presentes e a composição química, foi utilizado o software X'Pert HighScore Plus.

4.2. Determinação das concentrações da atividade de radionuclídeos naturais (NORMs) nas amostras de lama vermelha brasileira

Para a determinação da atividade dos radionuclídeos naturais (NORMs) foram utilizadas duas técnicas nomeadamente, espectrometria de raios gama com detector de germânio hiperpuro (HPGe) para a determinação do ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K, e espectrometria de massa com fonte de plama acoplado indutivamente (ICP-MS) para a determinação do ^{238}U e ^{232}Th nas amostras de lama vermelha.

Foram feitas medidas nas amostras de lama vermelha coletadas no Estado de São Paulo (LVS2015) e no Estado do Pará (LVP2019).

Com a técnica de espectroscopia gama (utilizando detector HPGe), os radionuclídeos de urânio e tório não foram medidos diretamente. Para avaliar a concentração de ^{238}U foram utilizadas as emissões gama na região de 63,29 keV e 92,38 keV (correspondente aos gamas emitidos pelo ^{234}Th), do decaimento ^{232}Th. Já para a determinação da concentração de ^{232}Th, foram utilizadas as emissões γ nas regiões de 911,21 keV que acompanham o decaimento do ^{228}Ac, bem como de 583 keV do ^{208}Tl. A concentração de ^{40}K foi determinada diretamente da amostra, através da medida da intensidade do pico correspondente a energia de 1460,83 keV.

Uma vez que o Urânio e o Tório não são medidos diretamente ou seja, foram medidos através dos seus produtos de decaimento, foi importante neste trabalho considerar que o equlíbrio tenha sido interompido nestas duas séries, devido ao processo de beneficiamento da bauxita (IVANOVICH E HARMON, 1992; ABDUALHADI, 2016). Para isso utilizou a técnica de ICP-MS para quantificar o ^{238}U e o ^{232}Th e comparar este valores com o os medidos por espectrometria gama, afim de verificar se ocorreu ou não um desequilíbrio nestas séries.

Um maior detalhamento sobre essa técnica de ICP-MS e preparação das amostras é apresentado no item 4.4. deste trabalho.

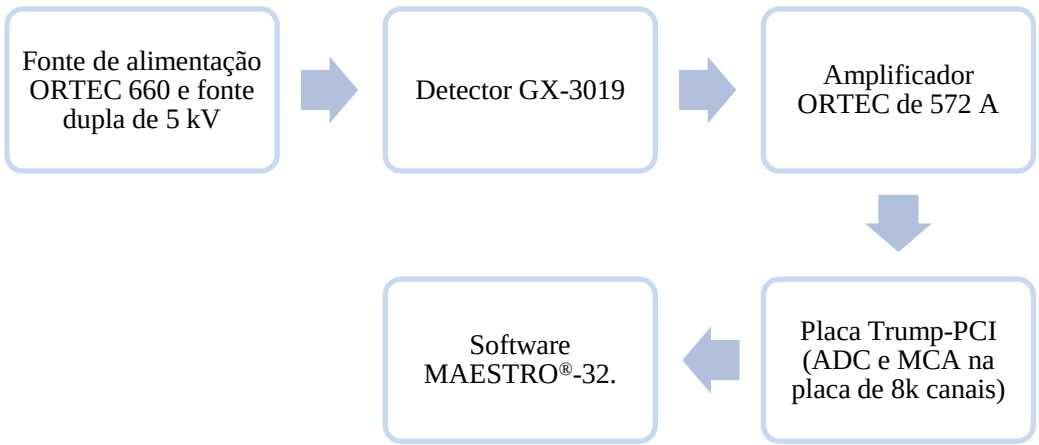
As medidas de espectrometria gama foram realizadas no Laboratório de Análise Ambiental, do Centro de Pesquisa e Monitoramento Ambiental, do Instituto de Pesquisa Nuclear do Vietname, de acordo com os critérios ISO / IEC 17025: 2017, e as medidas de ICP-MS foram realizadas pelo Laboratório do Centro de Análise Experimental de Elementos Radioativos Raros, também do Vietmane, de acordo com os critérios ISO / IEC 17025: 2005.

4.2.1. Espectrometria gama com detector de germânio hiperpuro (HPGe)

O princípio desta metodologia de análise são as radiações gama que interagem com os materiais detectores de semicondutores para criar sinais, que são amplificados e definidos como pulsos. As magnitudes desses pulsos estão diretamente relacionadas e proporcionais às energias absorvidas pelos raios gama característicos de cada nuclídeo. Os pulsos analógicos são convertidos em formato digital por um conversor ADC. Um esquema dos dispositivos utilizados para a coleta e obtenção do espectro é apresentado na figura 9. O software utilizado para a leitura das amostras foi o MAESTRO®-32.

O espectro é analisado para identificar os picos distintivos correspondentes a cada radionuclídeo na amostra. Com base nas radioatividades conhecidas dos materiais de referência padrão, são calculadas as radioatividades específicas dos radionuclídeos na amostra.

Figura 9: Esquema do espectrômetro de medição da radiação gama de baixo nível.



Fonte: Autora, 2020.

No anexo A é apresentado de forma resumida as características técnicas do equipamento apresentados na figura 9.

4.2.2. Preparo das amostras e determinação da concentração da atividade de ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K na lama vermelha por espectroscopia gama (com detector HPGe)

As amostras antes da análise foram fragmentadas (Φ <1 cm), espalhadas uniformente sobre bandejas, secas a uma temperatura de 50 ºC, moidas, peneiradas com peneiras de malha de 2 mm para eliminar os granulos maiores e não interferir nas medidas.

Para se certificar da granulometria fina, foi usada outra peneira de 1 mm e em seguida, foram separadas as quantidades de cerca de 2 – 5 g das amostras espalhadas em copos de peso, com uma camada <0,5 cm e secas à temperatura de 105 ºC por aproximadamente 24 horas. A seguir foram colocadas em copos de Marinelli (3π), seladas como material impermiablizador de radónio e mantidas por 21 dias antes da medição para o decaimemto dos elementos das séries radioactivas.

4.2.2.1. Procedimento para estabelecer a curva de calibração de energia

As amostras padrão são medidas primeiramente (Tabela 11, apresenta características das amostras padrão utilizadas para a calibração), estabelecendo uma relação entre energia e canal de acordo com expressões matemáticas pelo método de aproximação de funções (Anexo B). Este procedimento foi repitido durante 2 semanas para o estabelecimento da curva de calibração de energia.

Tabela 11: Amostras padrão para análise de calibração do HPGe.

Radionuclide	**Energy (keV)**	**Radionuclide**	**Energy (keV)**
^{241}Am	59.54	^{85}Sr	513.99
^{109}Cd	88.04	^{137}Cs	661.62
^{57}Co	122.07	^{88}Y	898.02
^{139}Ce	165.85	^{60}Co	1173.23
^{203}Hg	279.17	^{60}Co	1332.51
^{113}Sn	397.71	^{88}Y	1836.01

Fonte: Autora, 2020.

É importante antes de cada medição após a obtenção da curva de calibração, verificar a energia (<1keV) e medir o background (fundo) do sistema.

Os procedimentos para a calibração de eficiência e o gráfico da curva de eficiência versus energia típico do detector usado nas medições dos radionuclídeos da amostra, estão descritos no anexo C.

4.2.2.2. Procedimento para medição de amostra

As amostras foram medidas de 12 à 24 horas (para garantir suficientemente a incerteza estatística relativa de 15%) e se obteve um espectro de medição.

A atividade específica A (Bq/kg) de um radionuclídeo emissor de gama em uma amostra é calculada utilizando a equação 1.

$$A = \frac{\frac{C_s\left({}^{A}X, E_\gamma\right)}{t_s} - \frac{C_b\left({}^{A}X, E_\gamma\right)}{t_b}}{\varepsilon\left(E_\gamma\right) \times I\left({}^{A}X, E_\gamma\right) \times m \times K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times K_5} \quad (1)$$

Onde: $C_s\left({}^{A}X, E_\gamma\right)$: a área líquida do raio gama correspondente ao pico E_γ do isótopo ^{A}X no espectro da amostra, contagem;

$C_b\left({}^{A}X, E_\gamma\right)$: a área líquida do raio gama correspondente ao pico E_γ do isótopo ^{A}X no espectro do fundo, contagem;

$\varepsilon\left(E_\gamma\right)$: a eficiência do raio gama correspondente ao pico E_γ;

$I\left({}^{A}X, E_\gamma\right)$: a transição de emissão do raio gama correspondente ao pico E_γ do isótopo ^{A}X;

t_s: o tempo ao vivo do espectro da amostra, s

t_b: o tempo ao vivo do espectro de fundo, s

m: a massa da amostra, kg

K_1: o fator de correção para o decaimento dos nuclídeos desde o tempo de amostragem até o tempo de medição e é calculado pela equação 2.

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\ln 2 \times \Delta t}{T_{1/2}}\right) \quad (2)$$

Δt : o tempo decorrido desde o tempo de amostragem até o início da medição, s

$T_{1/2}$: a meia-vida do radionuclídeo ^{A}X, s

K_2: o fator de correção do decaimento nuclídico durante o período de contagem:

$$K_2 = \frac{T_{1/2}}{\ln 2 \times t_m}\left(1 - \exp\left(-\frac{\ln 2 \times t_m}{T_{1/2}}\right)\right)$$

t_m: o tempo decorrido do relógio real durante a medição, s

K_3: o fator de correção para uma auto-atenuação na amostra medida em comparação com a amostra de calibração. O fator de auto-atenuação, K_3, é definido como a razão entre a eficiência de pico de energia total E_γ para uma amostra com coeficiente de atenuação linear μ e a eficiência de pico de energia total E_γ for para uma amostra com atenuação linear, μ_{ref}.

$K_3 = \frac{\varepsilon(\mu, E_\gamma)}{\varepsilon(\mu_{ref}, E_\gamma)}$, evidentemente, se a matriz da amostra de calibração e da amostra medida for a mesma, então $K_3 = 1$.

K_4: o fator de correção para a perda de pulsos devido à soma aleatória:

$K_4 = \exp(-2R\tau)$

τ: o tempo de resolução do sistema de medição, s

R: a taxa média de contagem, contagens / s

Para baixa atividade, esse fator de correção K_4 pode ser tomado como 1,

K_5: o fator de correção de coincidência para os nuclídeos em decomposição através de um cas-cade de emissões sucessivas de fótons. Se o nuclídeo não possui cascata de raios gama, então $K_5 = 1$. Esse fator depende do esquema de decaimento dos nuclídeos, da geometria e composição da amostra e dos parâmetros do detector.

4.2.3. Limite de deteção e controlo de qualidade do sistema

Os limites de deteção de ^{40}K, ^{238}U e ^{232}Th em amostras de solo ou sedimentos são de 3,0 Bq/kg, 0,2 Bq/kg e 0,6 Bq / kg, respectivamente, com nível de confiança de 95%.

Anualmente, os materiais de referência padrão são analisados para avaliar a validade do método.

Os calculos de incerteza estão descritos no anexo D.

4.3. Cálculo da estimativa da dose absorvida e dose equivalente efetiva devido a radiação gama natural da lama vermelha, e do índice de concentração de atividade gama

4.3.1. Cálculo da taxa de dose absorvida devido a radiação gama presente na lama vermelha

A taxa de dose absorvida devido a radiação gama presente na lama vermelha, representada na equação 3 pela letra D, foi calculada usando os fatores de conversão de doses

estabelecidas pela UNSCEAR em 1988 (SELVASEKARAPANDIAN et al., 2000; KANNAN et al., 2002):

$$D = (0{,}662 \times A_{Th} + 0{,}427 \times A_U + 0{,}043 \times A_K)\ nGy/h \quad (3)$$

Onde: A_{Th}, A_U e A_K, são as atividades médias do ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K, obtidas para as amostras de lama vermelha, em Bq/kg.

4.3.2. Cálculo da taxa de dose equivalente efetiva devido a radiação gama presente na lama vermelha

Na área de proteção radiológica, é empregada a dose equivalente efetiva (H), grandeza fornecida na unidade de Sv/a (Sievert por ano), desta maneira, esta grandeza também foi calculada neste trabalho. Para o cálculo da dose equivalente (H) para os dados obtidos com as amostras de lama vermelha utilizando a equação (4), considerando um período de exposição de 1 ano, (UNSCEAR, 2008; TZORTZIS et al., 2003):

$$H = (D \times 24h \times 365d \times 0{,}2 \times 0{,}7Sv/Gy \times 10^{-3})\ \mu Sv/a \quad (4)$$

Onde: 0,2 é o fator de ocupação parcial;

0,7 é o coeficiente de conversão da taxa de dose absorvida, para taxa de equivalencia efetiva;

10^{-3} é o fator que transforma a unidade "nSv/a para μSv/a.

Estes valores obtidos, serão comparados com os limites de dose recomendados pela Agência internacional de Energia Atômica (AIEA).

4.3.3. Cálculo do índice de concentração de atividade gama.

Segundo a UNSCEAR (2008), assumindo um fator de ocupação de 2000 h/a para trabalhadores e o fator de conversão 0,7 foi um excedente de dose de no máximo 0,036 mSv/a,o que é insignificante quando comparado ao ambiente natural de radiação de aproximadamente 2,4 mSv/a e ao limite de dose de 1 mSv/a referente à população.

Um outro parâmero que também é utilizado para avaliar o potencial de exposição a radiação gama natural das amostras de lama vermelha, foi o Índice de concentração de atividade gama (I). Para a avaliação, utilizou-se a seguinte relação: Os valores de I ≤ 2, correspondem a uma dose equivalente efetiva de 0,3 mSv/ano; valores de I ≤ 6, correspondem a uma dose equivalente efetiva de até 1 mSv/ano, que é o limite recomendado internacionalmente para a população em geral. Para valores de I maiores que 6, indicam um material que poderá provocar uma taxa de dose equivalente efetiva acima do recomendado. (ICRP, 1990; UNSCEAR, 1993)

O índice de concentração foi calculado usando a equação 5. (ICRP, 1999)

$$I = \frac{A_U}{300} + \frac{A_{Th}}{200} + \frac{A_K}{3000} \quad (5)$$

Na qual, A_{Th}, A_U e A_K, são as atividades médias do ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K, obtidas para as amostras de lama vermelha, em Bq/kg.

4.4. Quantificação de elementos de terras raras nas amostras de lama vermelha

Para a quantificação dos elementos de terras raras nas amostras de lama vermelha, foram empregadas as técnicas de ICP-MS e ICP-AES.

Essas medidas foram realizadas no Laboratórios do Instituto de Tecnologia de elementos Radioactiuvos e Raros e no Laboratório do Centro de Análise Experimental de Elementos Radioativos Raros, ambos do Vietmane, estão de acordo com os critérios ISO / IEC 17025: 2005.

4.4.1. Espectrometria por plasma acoplado indutivamente – ICP

Na técnica de espectrometria por plasma indutivamente acoplado (ICP) ocorre a vaporização, atomização e ionização do aerossol da amostra, o qual permite a análise de soluções aquosas, empregando-se nebulizadores convencionais. O plasma consiste em um gás ionizado, contendo elétrons livres, íons, átomos e moléculas. Os instrumentos mais comuns hoje são plasma acoplado indutivamente - espectrômetros de emissão atômica (ICP-AES) e plasma acoplado indutivamente - espectrômetros de massa (ICP-MS).

O ICP-AES é uma técnica de análise de múltiplos elementos que usa uma fonte de plasma acoplado indutivamente para dissociar a amostra em seus átomos ou íons constituintes,

excitando-os a um nível onde eles emitem luz de um comprimento de onda característico. Um detector mede a intensidade da luz emitida e calcula a concentração desse elemento particular na amostra.

O ICP-MS é uma técnica analítica de múltiplos elementos que ioniza espécies químicas e classifica os íons com base a razão massa-carga por um analisador de quadrupolo, capaz de detectar metais e vários não metais em concentrações muito baixas quanto partes por bilhão (ppb).

As amostras foram analizadas em ICP-MS da marca Agilent Technologies, da série 7700 e em ICP-AES da marca Horiba, modelo Ultima 2. Ambas amostras foram medidas em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados e calculos dos erros experimentais.

No anexo E, são apresentadas detalhadamente algumas das características relevantes do ICP-MS em relação o ICP-AES.

4.4.2. Preparação da amostra de lama vermelha para análise por ICP

Inicialmente as amostras foram homogenizadas e em seguida colocadas em bequeres, cerca de 3g de cada amostra. Foi adicionado aos bequeres água destilada para compactar a amostra (formar uma pasta), para o processo de digestão.

Para a digestão das amostras no ICP-MS, foi adicionado uma mistura de HCl (1:1) e H2SO4 (1:1), cerca de 15 mL de H_2SO_4 e em seguida colocadas na chapa a uma temperatura de 550 – 600 ºC, até eliminar toda a matéria orgânica das amostras, durante 2h.

Já no ICP-AES, na digestão das amostras foi adicionado cerca de 2 mL de H_2SO_4 (98%, d = 1,84g / ml) e em seguida colocadas na chapa à 355 ºC, até eliminar toda a matéria orgânica das amostras, isso para ambas técnicas.

Após a destilação completa das amostras, foi adicionado 2 mL de HNO_3 (65%; d = 1,3 g/ml) e 2 mL de HCl (37%, d = 1,19 g/ml), para a diluição da amostra e posterior filtragem do líquido com papel filtro (ø11 cm), para a análise no ICP-AES e ICP-MS.

4.4.3. Preparação da curva de calibração para o ICP

Para a curva de calibração no ICP-AES, foram preparados 5 soluções padrões mais o branco com concentrações diferentes e misturadas com HNO_3 (2%) diluido em água millipore para completar o volume do balao de 100 ml. A concentração dos padrões variou entre 0 até

200 ppb para o ICP-MS e para o ICP-AES, variou entre 0 à 25 ppm, como indicado na tabela 12.

Tabela 12: Soluções padrões e respectivas concentrações.

ICP-MS		ICP-AES	
Soluções Padrão	**Concentração (ppb)**	**Soluções Padrão**	**Concentração (ppm)**
STD	0	STD	0
STD1	10	STD1	0,25
STD2	25	STD2	0,5
STD3	50	STD3	2,5
STD4	100	STD4	10
STD5	200	STD5	25

Fonte: Autora, 2020.

4.4.4. Limite de deteção e quantificação

Para determinar os limites de deteção e de quantificação, foram medidas 10 vezes o padrão STD e calculou-se utilizando as equações 6 e 7. (Tabela 13)

$$LoD = 3\times\sigma \quad (6) \qquad LoQ = 10\times\sigma \quad (7)$$

Onde:

LoD – Limite de Deteção;

LoQ – Limite de Quantificação;

σ – Desvio padrão do STD medido 10 vezes.

Tabela 13: Valores de Limite de Deteção (ppm).

ETR	ICP-MS	ICP-AES
	LoD	**LoD**
Sc	1	0,19
Y	0,1	0,39
La	0,1	0,78
Ce	0,1	2,07
Pr	0,02	0,15
Nd	0,3	0,42
Sm	0,05	0,35
Eu	0,02	0,09
Gd	0,05	0,05
Tb	0,01	0,04

Dy	0,05	0,32
Ho	0,02	0,23
Er	0,03	0,30
Tm	0,01	0,12
Yb	0,05	0,30
Lu	0,01	0,09

Fonte: Autora, 2020.

4.4.5. Estudos geoquímicos dos elementos de terras raras

Para a normalização das amostras de lama vermelha, foi utilizado o condrito e os valores gerados por Wakita (1971), que fez o estudo de 12 condritos.

Por norma, pelas amostras serem um resíduo proveniente do beneficiamento da bauxita, deveriamos normaliza-las pelos valores de ETR da bauxita que lhes deu origem. Mas por não terem sido analizados os ETR na bauxita de Minas Gerais, que dá origem ao resíduo de São Paulo e da bauxita do Pará, que dá origem ao resíduo de lama vermelha do Pará, e também não existirem dados publicados sobre a concentração desses elementos nas bauxitas dos dois estados, tivemos que usar o condrito para normalizarmos as amostras e desta forma obtermos uma discussão de resultados mais coerente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das amostras de lama vermelha

5.1.1. Medição do pH e da Condutividade elétrica da lama vermelha

Para o estudo das propriedades físico-químicas, foram medidos os parâmetros de pH e condutividade das amostras de lama do Estado do Pará e São Paulo. A Tabela 14 mostra esses resultados.

Os resultados mostram que o pH das amostras encontra-se em torno de 10 e a condutividade elétrica varia entre 2553 a 9531 mS/cm, sendo as amostras do Estado de São Paulo apresentam os maiores valores de em comparação com as do Estado do Pará. (Tabela 14)

Tabela 14: Resultados da caracterização das amostras de lama vermelha.

Amostras	pH	Condutividade Elétrica (mS/cm) Esc. 2 mS
LVS2015	10,49±0,04	9531,66±32,53
LVS2011	10,48±0,03	5546,66±30,55
LVP2019	10,48±0,03	3711,66±10,40
LVP2017	10,51±0,04	2553,33±25,16

Fonte: Autora, 2020.

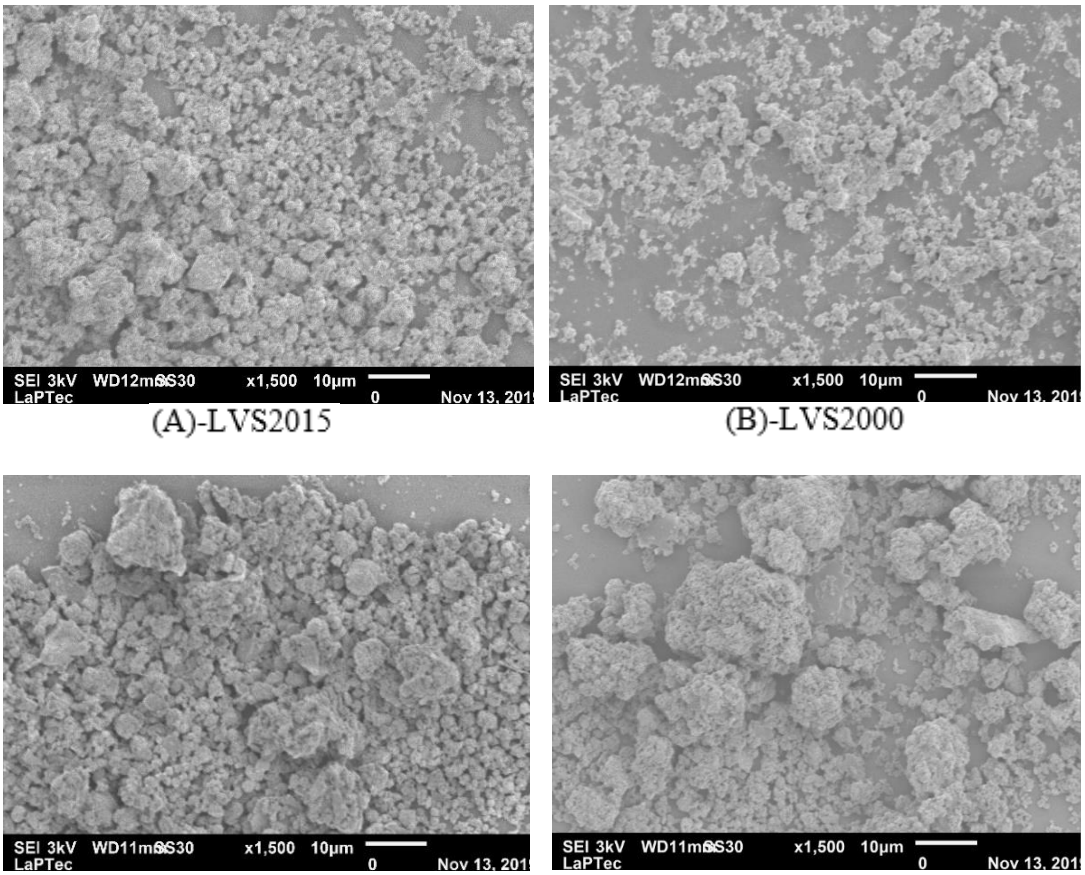
De acordo com Antunes et al., (2012), o pH da lama do Estado de São Paulo esta em torno de 10, o que confirma a alta alcalinidade, que é atribuida à presença de NaOH do processo Bayer.

5.1.2. Caracterização da Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica por MEV (Figura 10), mostra a constituição das lamas por partículas de variedade granular e de heterogeneidade, contendo partículas desde valores maiores que 10 µm até partículas de frações menores a 1µm.

Comparando as micrografias das lamas vermelhas do Estado de São Paulo (Figura 10A e 10B) com as lamas vermelhas do Estado do Pará (Figura 10C e 10D), é notável que os grão das lamas do Estado de São Paulo apresentam tamanho menor (< 5 µm) em relação aos da lama do Estado do Pará, que apresentam partículas de tamanho maior (> 10 µm), ambas sem algum padrão regular.

Figura 10: Micrografia das amostras de lama vermelha do Estados de São Paulo e do Pará.



Fonte: Autora, 2020.

Com as análises por EDS, foram identificadas a composição química elementar de algumas partículas das amostras de lama vermelha (Tabela 15) e os seus respectivos óxidos (Tabela 16).

Tabela 15: Porcentagem (%) em massa dos elementos encontrados pelo EDS das amostras de lama vermelha.

Amostras	**Composição Química Elementar (%)**								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Total
LVS2011	11,38	58,43	7,08	1,61	2,14	17,17	0,17	2,03	100,01
LVS2015	25,52	47,66	9,63	1,07	1,50	12,13	0,58	1,91	100,00
LVP2017	11,37	55,14	6,77	1,50	2,66	17,60	0,16	4,79	99,99
LVP2019	8,88	55,41	8,47	1,34	3,42	17,24	0,43	4,81	100,00

Fonte: Autora, 2020.

Tabela 16: Composição química das amostras de lama vermelha e respectivas porcentagens (%).

Amostras	Composição Química (%)				
	Al_2O_3	**Fe_2O_3**	**$CaCO_3$**	**SiO_2**	**Total**
LVS2011	17,00	21,00	35,00	27,00	100,00
LVS2015	18,00	20,00	36,00	26,00	100,00
LVP2017	24,00	58,00	13,00	5,00	100,00
LVP2019	18,00	64,00	12,00	6,00	100,00

Fonte: Autora, 2021.

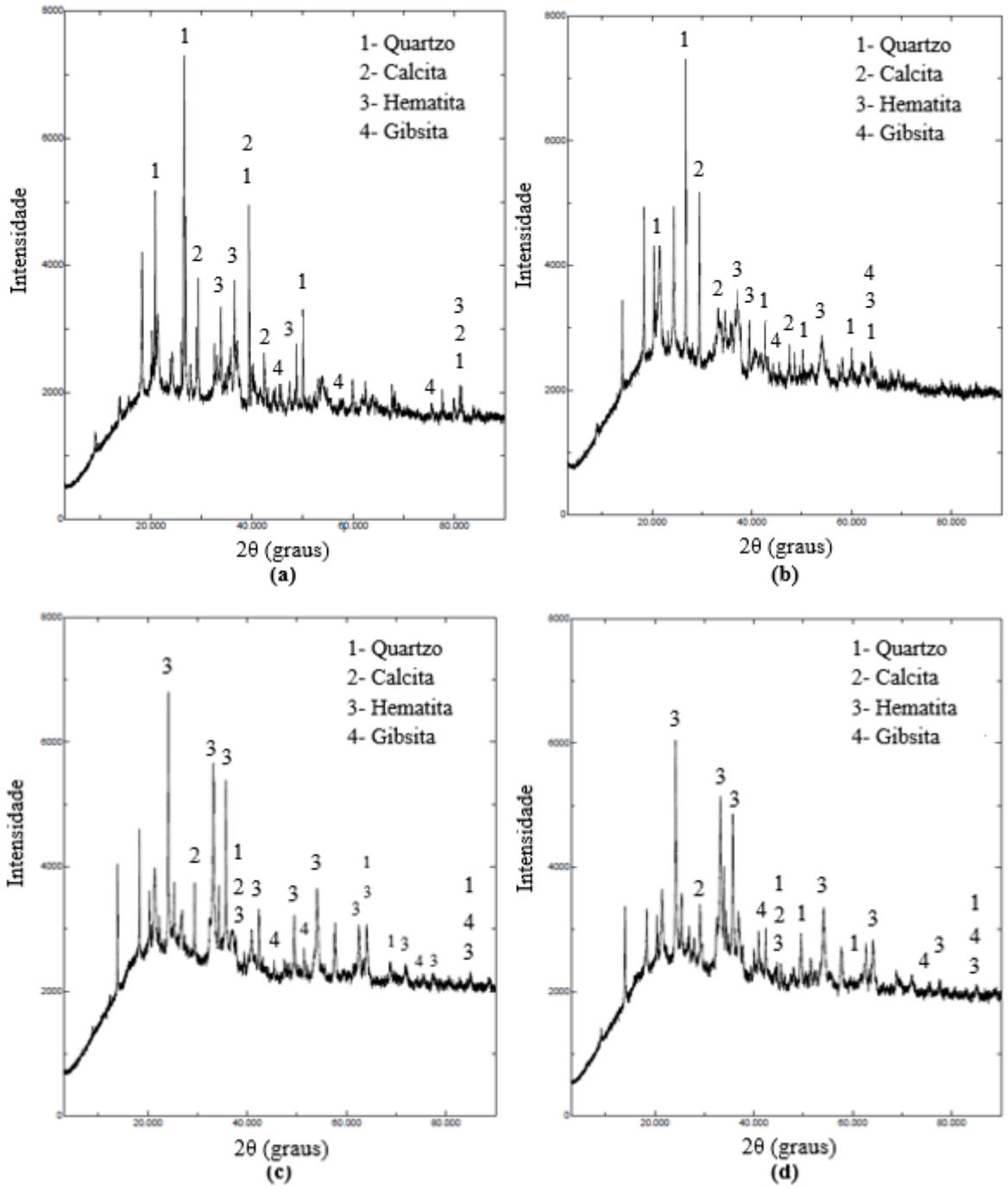
Estes resultados mostram óxidos de algumas partículas das amostras de lama vermelha dos dois estados como sendo Al_2O_3 , Fe_2O_3, $CaCO_3$ e SiO_2.

5.1.3. Caracterização Mineralógica por Difração de Raio-X (DRX)

Segundo estudos realizados por Antunes et al. (2012), as lamas vermelhas do Estado de São Paulo, apresentam como fases cristalinas: hematita, Gohetita, Gibsita, Boehmita, Quartzo, Calcita, Soldalita, Caulinita, Rutilo e silicatos de sódio e alumínio.

Na figura 11, são apresentados, os diagramas de difração de raio-X das amostras de lama vermelhas dos dois estados.

Figura 11: Curva de difração de Raio-X das amostras do Estado de São Paulo: LVS2011 (a) e LVS2015 (b) e do Estado do Pará: LVP2017 (c) e LVP2019 (d).



Fonte: Autora, 2021.

Tal como é mostrado na Figura 11, podem ser observados picos correspondentes a hematita (Fe_2O_3), gibsita ($Al(OH)_3$), calcita ($CaCO_3$) e o quartzo (SiO_2). A hematita é um dos componentes principais da lama vermelha.

5.2. Determinação das concentrações da atividade de radionuclídeos naturais (NORMs) nas amostras de lama vermelha brasileira

No anexo F é apresentado um espectro característico das medidas obtidas com as amostras de lama vermelha. A partir do cálculo da área sob o pico de interesse e utilizando a equação 1, foi possível calcular a concentração de atividade dos radionuclídeos: Urânio, Torio e potássio nas amostras. Esses resultados são apresentados na tabela 17.

Tabela 17: Concentração de radionuclídeos nas amostras de lama vermelha LVS2015 e LVP2019 obtido por espectroscopia gama.

Amostras	**^{238}U (Bq/kg)**	**^{232}Th (Bq/kg)**	**^{40}K (Bq/kg)**
LVS2015	51,15 ± 6,28	58,30 ± 6,10	47,98 ± 8,40
LVP2019	163,68 ± 17,76	436,58 ± 12,02	52,15 ± 10,59

Fonte: Autora, 2020.

Vale destacar que nos resultados da Tabela 17, para o caso do Urânio e Tório, não foi utilizado os picos de raios gama emitido diretamente por esses radinuclideos, devido ao fato da intensidade de energia desses radionuclídeos e do procedimento experimental do laboratório, resultar em picos de baixa contagem. Sendo assim a atividade desses radionuclideos foram medidos de forma indireta, assumindo-se o equilíbrio secular. Porém durante o processo de geração do resíduo de lama vermelha (Processo Bayer), a bauxita é submetida a diversos ataques químicos e a altas temperaturas para a separação do mineral, causando o fracionamento isotópico dos elementos (^{238}U e ^{232}Th) e resultando em um desequilíbrio entre o nuclídeo pai e seu núcleo filho na cadeia.

Portanto conhecendo os radionuclídeos emissores de raios gama mais significativos nas séries de decaimento natural do ^{238}U e ^{232}Th (ver tabela 2 da síntese bibliográfica), e sabendo das suas meia-vida, podemos inferir se estas séries se encontram ou não em desequilíbrio radioativo.

Sendo assim, em função do tempo de meia-vida e sabendo que o comportamento dos radionuclídeos (equilíbrio radioativo), durante as operações de mineração e processamento mineral, é interrompido, podemos dizer que o decaimento do urânio-238 esta em desequilíbrio radioativo. Na série de urânio, o desequilíbrio se origina como resultado da perturbação do sistema pelo fracionamento de alguns dos núcleos filhos, ^{226}Ra e ^{210}Pb. Devido as altas temperaturas e a calcinação à que a bauxita é exposta para a extração da alumina, estes radionuclídeos possuem baixo ponto de ebulição e tornam-se volatilizados. (AIEA, 2013)

A série de decaimento do Th-232 se encontra em equilíbrio porque o tório é um elemento imóvel e menos fracionado em comparação com o urânio e o rádio, e o equilíbrio é facilmente estabelecido, devido às meias-vidas relativamente curtas dos radionuclídeos filhos. (ABDUALHADI, 2016; BOURDON, et al., 2003; OLLEY et al., 1997)

Uma vez que o equilíbrio nas séries de decaimento de urânio e tório varia consideravelmente no resíduo de lama vermelha, foi usada a técnica de ICP-MS para medir a abundância isotópica do ^{238}U e ^{232}Th, e dessa forma ser possível estimar o potencial de exposição deste resíduo.

A Tabela 18 apresenta os resultados da concentração de uranio e tório medido por ICP-MS para as amostras de lama vermelha.

Tabela 18: Concentração de radionuclídeos nas amostras de lama vermelha obtido por ICP-MS.

Amostras	**^{238}U (ppm)**	**^{232} Th (ppm)**
LVS2015	0,22 ± 0,05	14,45 ± 1,69
LVP2019	0,46 ± 0,13	107,51 ± 3,61
LVS2011	0,64 ± 0,08	50,39 ± 1,71
LVP2017	0,77 ± 0,05	129,29 ± 3,22

Fonte: Autora, 2021.

A partir da concentração elementar de ^{238}U e ^{232}Th em parte por milhão (ppm) apresentada na Tabela 18 foram calculado as atividades em Bq/kg, usando os fatores de conversão de 12,4 para o ^{238}U e 4,06 para o ^{232}Th (WONG, 1998; YOUSUF & ABULLAH, 2013). A Tabela 19 apresenta esse resultado.

Tabela 19: Concentração elementar dos radionuclídeos de U-238 e Th-232 de ppm para Bq/kg.

Amostras	**^{238}U (ppm)**	**^{238}U (Bq/kg)**	**^{232} Th (ppm)**	**^{232}Th (Bq/kg)**
LVS2015	0,22 ± 0,05	2,72 ± 0,62	14,45 ± 1,69	58,66 ± 6,86
LVP2019	0,46 ± 0,13	5,70 ± 1,61	107,51 ± 3,61	436,49 ± 8,24
LVS2011	0,64 ± 0,08	7,93 ± 0,99	50,39 ± 1,71	204,58 ± 6,94
LVP2017	0,77 ± 0,05	9,55 ± 0,62	129,29 ± 3,22	524,92 ± 13,07

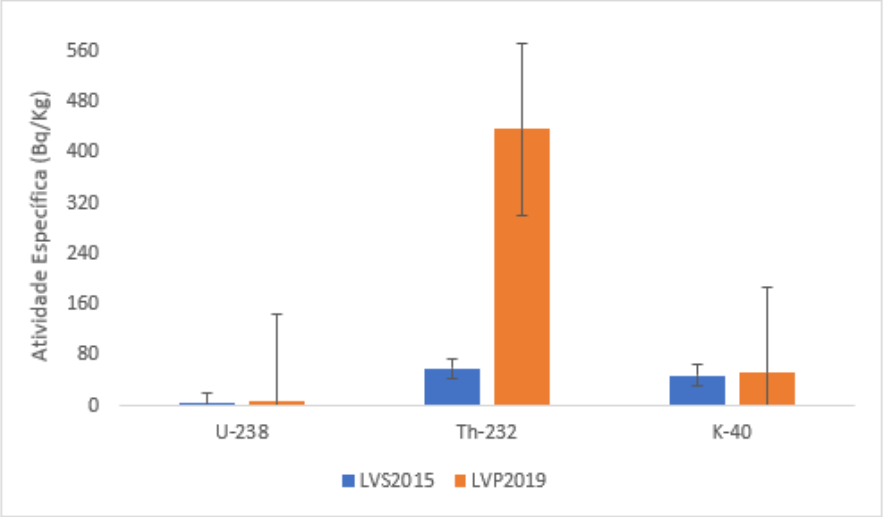
Fonte: Autora, 2021.

Os resultados de ICP-MS mostram que a técnica deu concentrações consistentes para o elemento tório com aquelas deduzidas pelo HPGe. Já em relação ao elemento urânio, os resultados de ICP-MS foram inconsistentes como do HPGe, isso devido ao estado de desequilibrio encontrado na série de ^{238}U.

Isso indica que o procedimento usado por HPGe no presente trabalho é confiável e o desequilíbrio na série de urânio-238 é confirmado.

Sendo assim, comparando-se com os resultados do ^{238}U (ICP-MS), ^{232}Th (HPGe) e ^{40}K (HPGe), observa-se que a atividade da amostra de lama vermelha do Estado de São Paulo são inferiores que as do Estado do Pará. Apenas, para a atividade de ^{40}K é que os valores são da mesma ordem. Já as amostras da região do Pará apresentam valores sempre superiores. A Figura 12 mostra uma comparação entre as atividades das amostras do Pará e de São Paulo.

Figura 12: Atividades do ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K das amostras de lama vermelha brasileiras.



Fonte: Autora, 2021.

De acordo com a figura 12, se consegue notar uma discrepância muito alta nos valores de atividade das amostras de lama vermelha geradas no estado do Pará, para o ^{232}Th, em relação as amostras geradas no estado de São Paulo, quase dez vezes superior e para o ^{238}U, duas vezes superior. Isso pode ocorrer devido a geologia das regiões onde a bauxita original é obtida e precisa ser melhor investigado. Já em relação ao ^{40}K, os valores para as duas amostras se manteve praticamente igual.

Segundo Cardoso (1978) e Mckee et al. (1987), a mobilidade do urânio reduz muito em meio básico e com excesso de íons carbonatados. Ao contrário do ^{232}Th, que apresenta uma alta mobilidade em meios de valor do pH excepcionalmente alto (pH~12) e pela presença de óxidos e hidróxidos de ferro no meio, são os principais responsáveis pelo enriquecimento do tório nas amostras. (SHORT et al., 1989)

Através dos resultados de EDS/MEV das amostras de lama vermelha neste trabalho verificou-se o mesmo, que para as amostras de São Paulo que têm porcentagens maiores de íons

carbonatados, concentrações de ^{238}U inferiores as do Pará, e para o elemento ^{232}Th, as amostras do Pará que apresentam maiores porcentagens de óxidos de férro têm as maiores concentrações deste radionuclídeo.

Comparando os valores das lama vermelha do Estado do Pará (Brasil), com as lamas vermelhas da Grécia, estudadas por Goronovski em 2018 (ver tabela 4 da sintese bibliográfica), notou-se que os valores de concentração do radionuclídeo ^{232}Th da lama do Estado do Pará não variou muito, mas já a concentração do ^{40}K na lama vermelha do Estado do Pará, e quase 3 vezes maior do que na lama da Grécia. Com relação ao ^{328}U, a lama da Grécia apresenta valores muito maiores comparando com as lamas do Estado de São Paulo, ou seja, 76 vezes maior.

Segundo a BSS (2014), materiais contendo concentrações ^{238}U, ^{232}Th abaixo de 1 kBq/kg e concentrações de ^{40}K abaixo de 10 kBq/kg, estão isentos de qualquer caracterização radiológica, pois é improvável que causem aumento na exposição radiológica. Os resultados apresentados aqui mostram que as lamas vermelhas brasileiras apresentam valores inferiores, indicando que as mesmas possam ser utilizadas como matéria prima para outros produtos.

5.2.1. Cálculo da estimativa da dose absorvida e dose equivalente efetiva da radiação gama da lama vermelha, e do índice de concentração de atividade gama

Para a estimativa da dose absorvida (D) e equivalente efetiva (H) e o índice de concentração de atividade gama (I) neste trabalho, foram utilizadas os valores de tório-232 e potássio-40 obtidos pelo HPGe e os valores de urânio obtidos pelo ICP-MS e utilizando as equações 3, 4 e 5 respectivamente, foi possível calculalos. Estes valores são apresentados na tabela 20.

Tabela 20: Valores de dose absorvida, equivalente efetiva e índice de concentração da atividade da radiação gama, nas amostras de lama vermelha.

Amostras	**Dose absorvida (nGy/h)**	**Dose equivalente efetiva (µSv/ano)**	**Índice de concentração da atividade gama**
LVS2015	42,05	51,57	0,31
LVP2019	242,55	297,46	1,81
Limites recomendados	**55***	**1000**	**I ≤ 2 a I ≤ 6** **300 a 1000 (µSv/ano)**
Fonte	**UNSCEAR, 1993**	**ICRP, 1990**	**ICRP, 1999**

***Limite recomendado de dose absorvida para recuperação de solos.**
Fonte: Autora, 2021.

Ambos valores de dose absorvida, dose equivalente efetiva e índice de concentração de atividade gama, foram maiores para as amostras do Estado do Pará, mas não ultrapassaram o limite internacional recomendado pela ICRP (1990), que é de 1000 μSv/ano ou 1 mSv/ano para membros do público. A Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão orientador e fiscalizador de atividades nucleares no Brasil, estabelece os mesmos limites de dose efetiva no país, por meio da norma CNEN-NN-3.01 (2006).

Desta forma, as amostras de lama vermelha do estado do Pará e de São Paulo, pode ser consideradas de baixa exposição radiológica e serem reaproveitadas para as industrias de construção civil, não apresentando riscos a população em geral e aos trabalhadores.

O resíduo de bauxita estudado pode, do ponto de vista radiológico a partir dos valores do índice de concentração da atividade gama, ser utilizado no concreto para materiais de construção e na construção de estradas. Segundo Croymans (2017) num estudo com o resíduo de lama vermelha da Ucrânia, utilizando um percentual de 90 de massa do residuo durante a construção de edifícios, e verificou valores abaixo dos critérios de dose recomendaveis (0,3 mSv/a). Em relação a construção de estradas, não foi observada nenhuma restrição para o uso desse residuo, na avaliação da dose efetiva total para os trabalhadores.

5.3. Concentração de elementos terras raras na lama vermelha

As concentrações dos elementos terras raras nas amostras de lama vermelha foram determinadas através da técnica de ICP. Esses resultados estão apresentados na tabela 21 (obtidos por ICP-AES) e tabela 22 (obtidos por ICP-MS). Os resultados das medidas feitas em triplicata encontra-se apresentados no Anexo G desta dissertação.

Tabela 21: Concentração representativa e parâmetros estatísticos dos elementos de terras raras estudados nas amostras de lama vermelha do Estado de São Paulo e do Pará, medidos pela técnica de ICP-MS (ETR em ppm).

ICP-MS (ppm)

ETR	LVP2017				LVS2011				LVS2015				LVP2019			
	Média	**SD**	**Máx.**	**Min.**	**Média**	**SD**	**Máx.**	**Min.**	**Média**	**SD**	**Máx.**	**Min.**	**Média**	**SD**	**Máx.**	**Min.**
Sc	35,10	1,23	36,50	34,21	41,52	2,41	44,45	38,55	72,15	4,01	76,43	68,48	21,84	3,08	24,93	18,78
Y	68,41	8,36	77,78	61,72	12,39	0,92	13,07	11,09	19,79	1,73	21,79	18,79	37,94	5,52	43,30	32,27
La	129,58	14,72	146,22	118,26	165,40	6,80	172,07	156,06	142,53	21,91	167,73	127,93	70,80	2,89	72,47	67,47
Ce	145,53	29,44	177,50	119,53	451,27	62,02	534,08	384,84	390,50	37,44	431,08	357,31	88,69	3,16	91,12	85,12
Pr	18,26	3,02	21,27	15,23	27,90	0,84	28,76	26,76	28,18	2,22	30,33	25,89	7,83	0,43	8,27	7,41
Nd	35,29	2,28	36,65	32,65	108,68	9,28	121,34	99,36	132,69	25,91	156,87	105,35	17,93	1,82	19,26	15,85
Sm	5,30	0,63	5,95	4,69	13,30	1,19	14,66	11,76	14,37	3,35	18,17	11,82	2,80	0,35	3,13	2,43
Eu	2,43	0,35	2,76	2,07	1,84	0,21	2,11	1,60	6,82	0,40	7,21	6,41	0,78	0,12	0,89	0,65
Gd	6,89	0,84	7,83	6,22	10,54	0,84	11,59	9,52	11,99	2,11	13,70	9,64	4,36	0,33	4,73	4,08
Tb	2,32	0,29	2,66	2,16	0,87	0,06	0,95	0,79	1,42	0,26	1,67	1,15	0,77	0,11	0,86	0,64
Dy	9,65	1,85	11,55	7,84	2,86	0,33	3,26	2,46	7,81	0,21	8,05	7,65	5,81	0,27	6,13	5,63
Ho	3,46	0,23	3,72	3,32	0,67	0,12	0,84	0,57	0,98	0,16	1,15	0,84	1,71	0,36	2,13	1,47
Er	11,33	2,00	13,59	9,80	1,71	0,09	1,84	1,64	2,67	0,17	2,83	2,50	4,61	0,65	5,33	4,06
Tm	2,72	0,46	3,12	2,21	0,31	0,08	0,39	0,20	0,36	0,08	0,44	0,27	1,11	0,26	1,39	0,89
Yb	10,12	1,55	11,89	8,99	1,63	0,12	1,73	1,46	2,72	0,38	3,16	2,49	6,14	0,40	6,54	5,74
Lu	2,75	0,40	3,19	2,39	0,31	0,05	0,38	0,25	0,29	0,04	0,32	0,25	1,35	0,31	1,62	1,01
∑ETR	489,13	67,66	562,18	431,29	841,18	85,36	951,50	746,92	835,27	100,37	940,91	746,77	274,47	20,07	292,11	253,52
Th	129,29	3,22	131,63	125,62	50,39	1,71	52,08	48,05	14,45	1,69	15,88	12,58	107,51	0,89	108,53	106,85
U	0,77	0,05	0,82	0,71	0,64	0,08	0,73	0,53	0,22	0,05	0,26	0,16	0,46	0,13	0,57	0,32

Fonte: Autora, 2021.

SD: Standard Deviation.

Tabela 22: Concentração representativa e parâmetros estatísticos dos elementos de terras raras estudados nas amostras de lama vermelha do Estado de São Paulo e do Pará, medidos pela técnica de ICP-AES (ETR em ppm).

ICP-AES
(ppm)

	LVP2017				LVS2011				LVS2015				LVP2019			
ETR	**Média**	**SD**	**Máx.**	**Min.**	**Média**	**SD**	**Máx.**	**Min.**	**Média**	**SD**	**Máx.**	**Min.**	**Média**	**SD**	**Máx.**	**Min.**
Sc	19,38	0,84	20,34	18,88	28,38	0,69	29,12	27,77	57,40	1,62	58,99	55,74	15,29	0,31	15,48	14,93
Y	46,39	2,92	49,74	44,38	4,26	0,25	4,54	4,11	3,63	0,50	4,17	3,17	28,32	1,42	29,74	26,91
La	116,39	5,88	121,88	110,18	99,56	1,49	100,60	97,85	156,00	8,63	165,50	148,63	62,06	3,01	64,67	58,76
Ce	130,96	3,31	134,71	128,46	447,08	14,91	463,84	435,31	249,69	13,16	263,91	237,94	74,95	2,70	77,92	72,65
Pr	11,30	0,78	11,93	10,43	25,39	0,81	26,32	24,87	50,00	2,35	52,35	47,64	8,77	0,68	9,48	8,14
Nd	49,11	5,35	54,81	44,18	93,02	3,32	96,09	89,49	163,43	4,91	168,09	158,31	43,30	3,82	46,18	38,96
Sm	31,93	1,88	33,21	29,77	32,78	1,41	34,20	31,38	17,45	0,72	18,24	16,83	29,99	1,28	31,30	28,74
Eu	0,48	0,05	0,52	0,43	0,86	0,16	1,04	0,73	3,02	0,20	3,24	2,87	0,02	0,00	0,03	0,02
Gd	5,90	0,37	6,27	5,53	4,26	0,37	4,64	3,90	3,85	0,45	4,31	3,41	4,50	0,25	4,77	4,26
Tb	7,45	0,76	8,18	6,66	5,67	0,25	5,91	5,42	5,72	0,41	6,12	5,30	7,03	0,22	7,28	6,88
Dy	11,45	1,22	12,82	10,49	2,93	0,13	3,08	2,83	3,29	0,46	3,75	2,83	7,69	0,40	8,06	7,26
Ho	1,63	0,12	1,73	1,49	0,01	0,00	0,01	0,00	0,06	0,01	0,06	0,05	0,80	0,04	0,84	0,77
Er	10,74	0,83	11,53	9,87	3,52	0,41	3,92	3,10	3,41	0,22	3,63	3,18	8,94	0,74	9,69	8,21
Tm	1,44	0,08	1,52	1,37	0,32	0,03	0,34	0,29	0,26	0,06	0,32	0,21	1,11	0,18	1,29	0,94
Yb	7,17	0,69	7,89	6,51	0,75	0,07	0,82	0,67	0,22	0,03	0,25	0,19	5,22	0,40	5,59	4,79
Lu	2,58	0,18	2,73	2,39	3,27	0,38	3,67	2,92	0,86	0,11	0,98	0,77	3,82	0,33	4,12	3,47
∑ETR	454,29	25,26	479,80	431,02	752,04	24,68	778,16	730,63	718,27	33,85	753,91	687,07	301,80	15,77	316,44	285,70

Fonte: Autora, 2021.

SD: Standard Deviation.

Em todas as amostras observa-se que o La, Ce e Nd apresentam maiores concentrações em relação aos demais ETR. O Tm e o Eu, apresentam as concentrações mais baixas.

Como se observa nos resultados apresentados na Tabela 23, lama vermelha proveniente do Estado de São Paulo apresenta um enriquecimento no ∑ETR de até 2 vezes maior, em relação a lama do Estado do Pará. Embora um estudo feito por Gamaletsos et al. (2019), que relaciona a concentração de ETR com o elemento Fe, sendo, essa concentração maior em bauxitas ricas em Fe (bauxita vermelha), em comparação com bauxitas empobrecidas em Fe (bauxita branca), os resultados do presente trabalho mostram o inverso. O mesmo acontece com o elemento Sc, na qual apresenta maior concentração para amostras com depletação em Fe em relação as ricas em Fe. O elemento que está de acordo com o estudo feito por este autor, é o elemento Y, que apresenta maiores concentrações nas amostras ricas em Fe. (GAMALETSOS et al., 2019)

Outros autores como Reinhardt et al. (2018), descobriram que a formação de óxidos de Fe é incompatível com o enriquecimento de ETR. Vind et al. (2018), relatam que em algumas bauxitas da Grécia o Sc está hospedado principalmente na hematita, enquanto que nas lamas vermelhas a goetita acumula Sc com uma concentração de cerca de duas vezes mais do que a hematita. (GAMALETSOS et al., 2019; TÓTH et al., 2019)

As amostras de lama vermelha apresentam teores de ETR variáveis com ∑ETR (incluindo o Sc e o Y) na faixa de 274,47 a 841,20 ppm. (Tabela 23).

Tabela 23: Total dos elementos de terras raras medido por cada técnica.

Amostras	ΣETR (ICP-AES) (ppm)	ΣETR (ICP-MS) (ppm)
LVP2017	454,29 ± 25,26	489,13 ± 67,66
LVP2019	301,80 ± 15,77	274,47 ± 20,07
LVS2011	752,04 ± 24,68	841,18 ± 85,36
LVS2015	718,27 ± 33,85	835,27 ± 100,37

Fonte: Autora, 2021.

Segundo estudos realizados por Ochsenkuhn-Petropoulou et. al. (1991), as técnicas de ICP-MS e ICP-AES são eficientes para determinar a concentração dos ETR. Embora a técnica de ICP-MS apresente um poder de deteção mais sensível que a técnica de ICP-AES (tabela 13 da seção 4.4.4.), ao comparar os dois métodos com base na possibilidade de detetar ETR em uma amostra de 1 g sem procedimentos de enriquecimento, as duas técnicas apresentam limites de detecção semelhantes. (OCHSENKUHN-PETROPOULOU et al., 1991)

A autora afirma também que ao fazer uma comparação dos desvios padrões calculados para as duas técnicas, é correto analisar os desvios padrões do somatório de ETR para ambas técnicas, do que os desvios padrões para cada elemento individualmente (OCHSENKUHN-PETROPOULOU et al., 1991). Neste contexto, dentro do erro experimental os valores de ∑ETR para as medidas obtidas por ICP-MS e ICP-OES deste trabalho (Tabela 23) são praticamente iguais, independente da técnica utilizada.

O ∑ETR para as amostras de lama vermelha do Estado de São Paulo são superiores as das amostras do Estado do Pará. Na Tabela 24 são apresentados os resultados da soma dos ETR leves (ETRL) e na Tabela 25 da soma dos ETR pesados (ETRP), para as amostras de lama vermelha de São Paulo e do Pará. Nota-se que os ETRL são relativamente mais enrequecidos em comparação com os ETRP para todas as amostras. O somatório dos ETRL e ETRP mostra um ∑ETRL que varia de 188,39 – 768,39 ppm, e um ∑ETRP que varia de 18,90 – 49,24 ppm. (Tabela 24 e 25)

Tabela 24: Total dos elementos de terras raras leves medidos por cada técnica.

Amostras	ΣETRL (ICP-AES) (ppm)	ΣETRL (ICP-MS) (ppm)
LVP2017	340,17 ± 54,72	336,39 ± 64,38
LVP2019	219,09 ± 29,39	188,83 ± 38,28
LVS2011	698,69 ± 166,62	768,39 ± 170,51
LVS2015	639,59 ± 98,00	715,09 ± 145,76

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 25: Total dos elementos de terras raras pesados medido por cada técnica.

Amostras	ΣETRP (ICP-AES) (ppm)	ΣETRP (ICP-MS) (ppm)
LVP2017	48,36 ± 3,91	49,24 ± 3,79
LVP2019	39,11 ± 2,96	25,89 ± 2,23
LVS2011	20,73 ± 2,03	18,90 ± 3,41
LVS2015	17,67 ± 2,13	28,24 ± 4,19

Fonte: Autora, 2021.

As amostras do estado do Pará apresentam as maiores concentrações de ETRP em relação as amostras de São Paulo. Sendo que no caso dos ETRL, as amostras do estado de São Paulo apresentam os maiores valores.

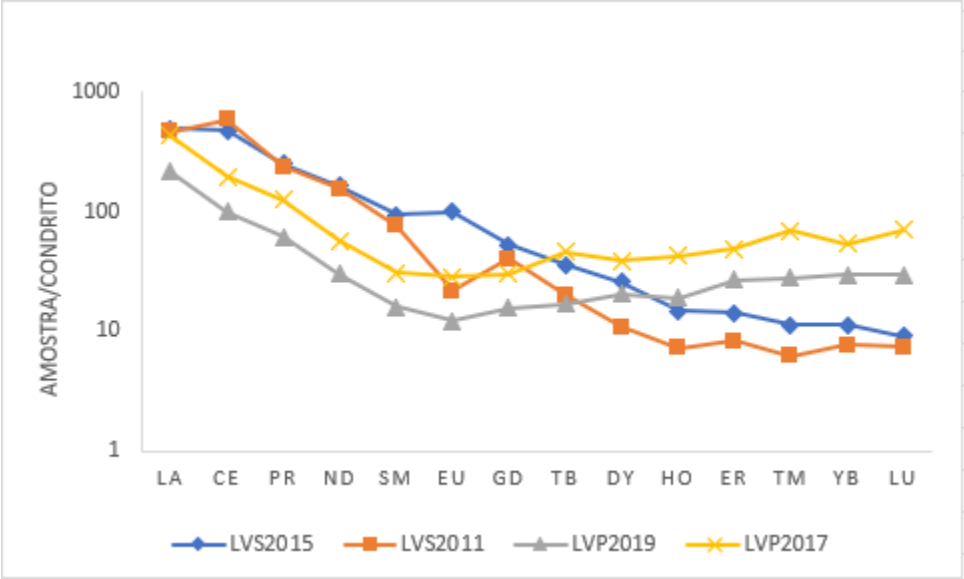
Com base nos dados mineralógicos, os principais acumuladores do grupo de ETRP devem ser as fases de Fe, goethita e hematita. Esses dois minerais e especialmente a goethita, comumente

têm um papel proeminente na fixação do ETRP, o que concide com a investigação neste trabalho. (LAVEUF E CORNU, 2009; BONI et al., 2013). Como se verifica nos resultados de EDS/MEV, as amostras de lama vermelha do Pará apresentam uma maior concentração dos óxidos contendo Fe, o que seria coerente com este fato.

Como verificou-se que dentro do erro experimental ambas as técnicas (ICP-AES e ICP-MS) deram praticamente o mesmo resultado para a soma dos ETRs. Porém quando se quer comparar cada ETR individualmente a técnica mais utilizada na literatura é o ICP-MS (OCHSENKUHN-PETROPOULOU et al., 1991) e uma vez que essa técnica apresenta os melhores limites de deteção em relação ao ICP-AES. Sendo assim as analises a seguir foram feitas utilizando os resultados de ETR das lamas vermelha brasileiras, obtidas neste trabalho, por essa técnica.

Um método adicional para avaliar a precisão analítica e a qualidade dos dados obtidos em análise de ETR é construindo os diagramas de normalização. As concentrações de ETR são geralmente normalizadas por um padrão comum de referência e neste trabalho utilizamos as concentrações de ETR do condrito, sugeridos por Wakita et al. (1971), que são exibidos na tabela 9 da seção 3.4.2. (Figuras 13)

Figura 13: Padrões de abundância em escala logarítmica dos elementos de terras raras (ETR) das amostras de lama vermelha em relação à média dos condritos (WAKITA et. al. 1971).



Fonte: Autora, 2021.

Na figura 13 é mostrada a relação em ppm de ETR no condrito contra os números atômicos dos ETR respectivos. Os valores normalizados estão dispostos em uma linha reta levemente descendente que vai do La até ao Lu, indicando um enriquecimento dos ETR da lama vermelha em relação ao padrão de referência que é o condrito.

Com o diagrama de normalização, é possível também notar que todas as amostras apresentam um enriquecimento maior dos ETRL em relação aos ETRP. A partir da razão La_N/Lu_N, observa-se que esta diferença de enriquecimento do ETRL em relação aos ETRP é maior para nas amostras do estado de São Paulo em relação ao estado do Pará. Estes resultados são apresentados na tabela 26.

Tabela 26: Razão entre o La e o Lu nas amostras de lama vermelha.

Amostras	La_N/Lu_N*
LVS2015	49,15
LVS2011	53,35
LVP2019	5,24
LVP2017	4,71

Fonte: Autora, 2021.

*LaN e LuN: são os valores de La e Lu normalizados pelo condrito.

Os valores da tabela 26 mostram o fator de enriquecimento das ETRL em relação aos ETRP nas amostras de lama vermelha e é notável que este enriquecimento é cerca de 10 vezes maior nas amostras de São Paulo em relação as amostras do Pará.

Sendo assim, podemos considerar que a lama vermelha é uma fonte de ETRL.

5.3.1. Avaliação do potencial de aproveitamento da lama vermelha para as terras raras

Segundo Binnemans et al. (2015), para a lama vermelha representar um potencial recurso para as ETR, depende não só da técnica escolhida para a extração eficiente destes elementos, mas também de uma estimativa clara do volume de lamas vermelhas, para avaliar se esse recurso é viável. (DEADY et al., 2016)

Segundo Komnitsas et al. (2004), dependendo da quantidade de bauxita, a faixa de geração de resíduo pode variar entre 0,3 toneladas para bauxitas de alta qualidade (alto teor de alumínio) e 2,5 para bauxitas de baixa qualidade (baixo teor de alumínio). Outros autores consideram valores entre 1 - 2 toneladas de resíduo por 1 tonelada de alumina produzida.

Para estimar o volume de lama vermelha gerada, utilizou-se a relação de 1 tonelada de alumina produzida, gerar 2,5 toneladas de lama vermelha, proposta por Komnistsas et al. (2004). Os dados da produção de alumina, foram tirados do relatório da SECEX/MDIC (2019), e são apresentados na tabela 27.

Para estimar o total médio de ETR nas lamas vermelhas dos estado do Pará e de São Paulo, considerou-se um valor médio de 800 ppm de ETR na lama vermelha para o estado de São Paulo

e um valor médio de 400 ppm para o estado do Pará, para assim conseguirmos fornecer uma estimativa aproximada do potencial deste resíduo.

Tabela 27: Estimativa de geração de lama vermelha no estado de São Paulo e do Pará, nos anos de 2016, 2017 e 2018.

Ano	**Produção de Alumina (Mt)***		**Lama Vermelha Gerada (Mt)**	
	Estado de São Paulo	Estado do Pará	Estado de São Paulo	Estado do Pará
2016	667,0	6340,9	1667,50	15.852,25
2017	741,8	6396,8	1854,50	15.992
2018	752,7	3712,2	1881,75	9280,5
Total	2161,5	16.449,9	5403,75	41.124,75
Média	720,5	5483,3	1801,25	13.708,25

Fonte: Autora, 2021.

*Dados das empresas do setor. SISCOMEX – Sistema de Comércio Exterior – SECEX/MDIC, 2019.

Segundo os dados da tabela 28, chegou-se neste trabalho a um cálculo aproximado de cerca 1801,25 Mt/ano de lama vermelha que estão secas e empilhadas na empresa CBA, no Estado de São Paulo, enquanto que pelo menos 13.708,25 Mt/ano de lama vermelha estão contidas nas lagoas de rejeitos na empresa Paragominas, no Estado do Pará, com resíduos sendo produzidos ao longo do ano.

O total de ETR estimado para o Estado de São Paulo com assumindo uma média de 800 ppm de ETR foi de 1441×10^3 t/ano e para os Estado do Pará, assumindo uma média de 400 ppm de ETR foi de $5583{,}3\times10^3$ t/ano de ETR contidos na lama vermelha.

Supondo que haja uma recuperação de 80% deste elementos (BORRA et al., 2015), o total de ETR extraídos da lama vermelha seria de $1152{,}8\times10^3$ t/ano para as lamas vermelhas de São Paulo, e um total de $4466{,}6\times10^3$ t/ano de ETR extraídos para nas lamas do Pará.

Um outro cenário foi montado, supondo uma recuperação de até 50% (OCHSENKUHN-PETROPOULOU et al., 1996), para este cenário o total de ETR extraído nas lamas vermelhas do estado do de São Paulo e do Pará seria de $720{,}5\times10^3$ t/ano e $2791{,}7\times10^3$ t/ano, respectivamente.

Se olharmos para aquilo que são as reservas de ETR no Brasil que estão estimadas em 21 Mt e para a produção dos últimos dois anos, 2019 e 2020, que foi de 710 Mt e 1000 Mt, respectivamente (USGS, 2021), chegaremos a conclusão que este resíduo não constitui um potencial comparando com este valores, mas compararmos o resíduo brasileiro com o de outro país, teremos a uma análise mais confiável.

Deady et al. (2016), fez um estudo do potencial de aproveitamento de ETR na lama vermelha da Grécia. Segundo os autores, assumindo um total de 1000 ppm de ETR na lama e um total de lama gerada de aproximadamente 5 Mt, obteve-se um valor de 1500 t/ano de ETR na lama vermelha. Portanto, comparando o que foi estimado para as lamas brasileiras com o que foi estudo nas lamas da Grécia, podemos dizer que há um potencial para as lamas vermelhas darem um contributo substancial para o fornecimento de ETR.

Ainda segundo Deady et al. (2016), compreender o conteúdo dos ETR na lama vermelha é essencial para uma estimativa vigorosa deste recurso. Há dois fatores que podem servir para monitorar a concentração e a distribuição de ETR na lama vermelha: 1) a concentração de ETR e a minerologia da bauxita original; e 2) a mineralogia dos ETR em lagoas de lama vermelha.

Além disso, saber claramente o volume de lama vermelha presente nas barragens de rejeito, ajuda a avaliar se esses elementos são viáveis ou não (BINNEMANS et al., 2015). No entanto, deve-se fazer também um estudo qualitativo para saber aonde se encontram estes elementos, uma vez que a lama vermelha é composta por muitos minerais.

Neste contexto, podemos ver que a lama vermelha é claramente um depósito de ETR e que podem ser reaporveitados se tiver a técnica de extração adequada.

*Os dados da produção de alunima utilizados para a estimativa de lama vermelha para os estados de São Paulo e Pará são referentes aos anos de 2016 à 2018, pois não há dados mais recentes nos anuários de minaração.

CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização das lamas vermelhas mostram que as amostras de São Paulo e do Pará têm valores de pH em torno de 10, a condutividade elétrica variando entre 2553 a 9531 mS/cm, sendo que as amostras do Estado de São Paulo apresentam os maiores valores em comparação com as do Estado do Pará. Os resultados de DRX mostraram picos de hematita, gibsita calcita e quartzo para todas as amostras, o que corresponde aos minerais em geral encontrado nas lamas vermelhas brasileiras.

Nas análises de ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K, obtivemos valores de 2,72 ± 0,62 Bq/kg, 58,66 ± 6,86 Bq/kg e 47,98 ± 8,40 Bq/kg, respectivamente para as amostras de lama de São Paulo e valores de 5,70 ± 1,61 Bq/kg, 436,49 ± 8,24 Bq/kg e 52,15 ± 10,59 Bq/kg, respectivamente para as amostras do Pará. Concluí-se com estes resultados que as amostras do estado do Pará apresentam maiores concentrações de radioactividade em relação as amostras de São Paulo, mas que estes valores não excedem o limites propostos pela BSS, 2014 e que este resíduo está isento de qualquer caracterização radiológica, pois é improvável que cause aumento na exposição radiológica.

Ao quantificarmos os elementos das séries de ^{238}U e ^{232}Th nas amostras de lama vermelha obtidos por ICP-MS e ao compararmos com os valores obtidos por espectrometria gama, foi possível verificar e concluir que a série de urânio está em desequilibrio radioativo nas amostras.

Ao compararmos os valores obtidos de ^{328}U, ^{232}Th e ^{40}K das lamas brasileiras com as lamas estudadas na Grécia, pode-se concluir que os valores de ^{232}Th são praticamente iguais para as lamas dos dois países. Quanto a concentração do ^{40}K, na lama vermelha brasileira é quase 3 vezes maior do que na lama da Grécia, e o ^{328}U, apresenta valores muito maiores na lama da Grécia comparando com as lamas brasileiras, ou seja, 76 vezes maior. Concernente as lamas dos dois estados brasileiros, pode-se concluir que, as lamas do estado do Pará para o ^{232}Th apresenta valores quase dez vezes maior e para o ^{238}U duas vezes maior, em relação a lama do estado de São Paulo. Para o ^{40}K, os valores das lamas dos dois estados se manteve praticamente igual.

Do ponto de vista de Proteção Radiológica, conclui-se que as amostras de lama vermelha brasileiras apresentam valores baixos de dose de radiação gama (amostras de São Paulo: D = 42,05 nGy/h; amostras do Pará: D = 242,55 nGy/h), dose efetiva (amostras de São Paulo: H = 51,57 µSv/ano; amostras do Pará: H = 297,56 µSv/ano) e índice de concentração de atividade gama (amostras de São Paulo: I = 0,31; amostras do Pará: I = 1,81).

Com relação ao potencial de exposição do resíduo de lama vermelha, a partir destes valores podemos concluir que este resíduo pode ser utilizado como matéria prima para os vários tipos de materiais de construção, mas é importante ter em consideração que a exposição total devido a soma da contribuição de cada material, deve ser avaliada.

Na quantificação dos elementos terras raras pelas técnicas de ICP-OES e ICP-MS, conseguimos concluir que, as amostras de lama apresentaram teores de ETR variáveis com um ∑ETR (incluindo o Sc e o Y) na faixa de 274,47 a 841,20 ppm, tendo as amostras de São Paulo as maiores concentrações em relação as amostras do Pará. Conclui-se também que os ETR leves (ETRL) são relativamente mais enriquecidos em comparação com os ETR pesados (ETRP) para as amostras de lama vermelha de São Paulo e do Pará.

A partir dos diagramas de normalização pelo condrito, foi possível concluir que as amostras de lamas vermelhas são mais enriquecidas em relação ao condrito e que a razão La_N/Lu_N nas amostras de São Paulo (La_N/Lu_N = 49,15 e 53,35) é cerca de 10 vezes maior do que nas amostras do Pará (La_N/Lu_N = 4,71 e 5,24).

Outra analíse importante que foi possível obter com a quantificação do ∑ETR nas lamas brasileiras, foi de estimar o potencial de aproveitamento do resíduo de lama vermelha para as terras raras. Neste trabalho foi possível estimar um total de 1441×10^3 t por ano de terras raras (ETR) contidas nas lamas vermelhas do estado de São Paulo e um total de $5583{,}3\times10^3$ t por ano de terras raras contidas nas lamas vermelhas do Pará. Com esses resultados concluiu-se que apesar da lama brasileira não apresentar quantidades de uma reserva de ETR brasileira, mas comparando o total de ETR contidas nas lamas da Grécia, a lama brasileira é claramente um depósito de ETR e que pode ser reaproveitada se tiver a técnica de extração adequada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUALHADI, S. Quantifying Disequilibrium in U-Series Decay using High-Purity Germanium Spectrometry, 2016. Disponível em: https://core.ac.uk/download/pdf/80779313.pdf. Acessado em Maio de 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – ANM. Anuário Mineral Brasileiro/Principais substâncias Metálicas, 2020. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2020_ano_base_2019_revisada2_28_09.pdf. Acessado em Junho de 2020.

AHAMED, A. M; PONS, M; RICOUX, Q; GOETTMANN, F; LAPICQUE, F. Production of electrolytic iron from red mud in alkaline media. Journal of Environmental Management, 2020. Volume 266, 110547.

ALEKSEEV, K.; MYMRIN, V.; AVANCI, M. A.; KLITZKE, W.; MAGALHÃES, W. E. E.; SILVA, P. R.; CATAI, R. E.; SILVA, D. A.; FERRAZ, F. A. Environmentally clean construction materials from hazardous bauxite waste red mud and spent foundry sand. Construction and building materials, 2019. Volume 229, 116860.

ALLABY, A.; ALLABY, M. 1999. A Dictionary of Earth Sciences. 2nd Edition; Oxford University Press.

ANAWATI, J.& AZIMI, G. Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching. Waste Management, 2019. Volume 95, pag. 549-559.

ANAWATI, J.& AZIMI, G. Technospheric Mining of Rare Earth Elements and Refractory Metals from Bauxite Residue. Waste Management, 2019. Conference: Light Metals Symposium at the 148th TMS Annual Meeting Location: San Antonio, TX Date: Mar 10-12, 2019. Book Series: Minerals Metals & Materials Series , pag. 101-105.

ANTONIASSI, J. L. Caracterização Tecnológica de Recursos Minerais de Terras Raras em Complexos Alcalinos e Alcalinos-Carbonatíticos do Brasil, 13p., 2017. Tese de Doutorado – Escola Politécnica. USP.

ANTUNES, M. L. P.; COUPERTHWAITE, S. J.; CONCEIÇÃO, F. T.; JESUS, C. P. C.; KIYOHARA, P. K.; COELHO, A. C. V.; FROST, R. L. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. Volume 51, pag. 775-779.

ANTUNES, M. L. P.; CRUZ, N. C.; DELGADO, A. O.; DURRANT, S. F.; BORTOLETO, J. R. R.; LIMA, V. F.; SANTANA, P. L.; CASELI, L.; RANGEL, E. C. Feasibility of RF Sputtering and PIIID for Production of Thin Films from Red Mud. Materials Research, 2014.

AQUINO, K. A. S. & AQUINO, F. S. Radioatividade e meio ambiente: os átomos instáveis da natureza, 2016. Disponível em:

https://www.ufpe.br/cap/images/quimica/katiaaquino/3anos/complementar/08colaiqradiacao.pdf. Acessado em 2020.

ARCHAMBO, M. S. & KAWATRA, S. K. Extraction of rare earths from red mud Iron Nugget Slags with Oxalic Acid Precipitation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021. Doi.org/10.1080/08827508.2021.1927729.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO, ABAL. A sustentabilidade da indústria brasileira do alumínio, 2017. Disponível em: https://bucket-gw-cni-static-cms-si.s3.amazonaws.com/media/filer_public/94/ed/94ed618b-82f9-46af-be51-2c23d34ca4c6/abal.pdf. Acessado em 18 de Maio de 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO, ABAL. Bauxita no Brasil: mineração responsável e competitividade. São Paulo: ABAL, abr. 2017a. Disponível em: http://www.abal.org.br/downloads/ ABAL_Relatorio_Bauxita_2017_1.pdf. Acesso em: 3 jul. 2019.

BASIC SAFETY STANDARDS – BSS. European Parliament, "Council Directive 2013/59/Euratom of 5 December 2013 laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom a," Off J Eur Commun L13, no. December 2003, pp. 1–73, 2014.

BGS, British Geological Survey. Rare earth elements: a beginner's guide. Disponível em: https://www.bgs.ac.uk/research/highlights/2010/rare_earth_elements.html.pdf. Acessado em 2020.

BINNEMANS, K.; PONTIKES, Y.; JONES, P. T.; VAN GERVEN, T.; BLANPAIN, B. Recovery of Rare Earths from Industrial Waste Residues: a concise review. Slag Valorisation Symposium: Leuven, Belgium. 2013. Pag. 191-205.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T. 2015, Rare earths and the balance problem. J Sustain metal 1:29–38.

BONI, M.; ROLLINSON, G.; MONDILLO, N.; BALASSONE, G.; SANTORO, L. 2013, Quantitative mineralogical characterization of karst bauxite deposits in the southern Apennines, Italy. Econ Geol 108:813–833.

BORRA C.R., PONTIKES Y., BINNEMANS K., GERVEN T.V. 2015, Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud), Minerals Engineering, 76, 20-27.

BOTELHO JUNIOR, A. B.; ROMANO ESPINOSA, D. C.; TENORIO, J. A. S. Characterization of bauxite residue from a Press Filter System: Comparative Study and Challenges for Scandium Extraction. Mining Metallurgy & Exploration; V. 38, N. 1, Si, P. 161-176, Feb 2021.

BOTELHO JUNIOR, A. B.; COSTA, R. H.; ROMANO ESPINOSA, D. C.; TENÓRIO, J. A. S. Recovery of Scandium by Leaching Process from Brazilian Red mud. Minerals Metals &

Materials Series, 2019. Book Series: Minerals Metals & Materials Series, pag. 73-79. DOI:10.1007/978-3-030-05740-4_8.

BOURDON, B.; HENDERSON, G. M.; LUNDSTROM, C. C. AND TURNER P., Uranium-Series Geochemistry: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 52. The Mineral Society of America, USA, 2003.

BOYNTON, W. V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies, In: Henderson P (ed) Rare earth element geochemistry, 1985. Developments in geochemistry, vol 2, Elsevier, Amsterdam, pp 115–152.

BRASIL, CNEN NN 4.01. Requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações mínero-industriais. Resolução da CNEN/CD nº 208, de 26 de Dezembro de 2016.

BRASIL, CNEN NN 8.01. Gerência de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação. Resolução da CNEN/CD nº 167, de 30 de Abril de 2014.

CALADO, B. O. Geoquímica de elementos-traço na interface água-sedimento no Sistema Estuarino SantosCubatão. Estudo de caso: Rio Cubatão, Estado de São Paulo, 2008. Dissertação de Mestrado. USP.

CARDOSO, J. J. R. F. Os migmatitos e os aspectos geológicos gerais da área correspondente a folha venturosa (PE). In: Congresso Brasileiro de Geologia, XXX. 1978 Recife. Anais. Recife: Sociedade Brasileira de Geologia, v.3, 1978, p. 1232-1235.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM. 13. Bauxita, 2005. Disponível em: http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1112/1/23.%20GPSITA%20ATUALIZADO%28RECUP%29.pdf. Acessado em: Maio de 2020.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM. 23. Gipsita, 2008. Disponível em: http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1049/1/13.BAUXITA%20novo.pdf. Acessado em: Maio de 2020.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM. Potencial de Aproveitamento de Fontes Secundárias para Terras-Raras: Resíduos industriais, 2015. Disponivel em: https://www.researchgate.net/publication/300004911_Potencial_de_Aproveitamento_de_Fontes_Secundarias_para_Terras_Raras_Residuos_industriais. Acessado em: Maio de 2020.

CHAIKIN, L.; SHOPPERT, A.; VALEEV, D. Concentration of rare earth elements (Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm) in bauxite residue (red mud) obtained by water and alkali leaching of bauxite sintering dust. Minerals, 2020. Volume 10 (6), art. num. 500.

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). Elements, v. 8, n. 5, p. 333-340, oct. 2012.

CHAVES, A. G. F. A lama vermelha e sua eliminação da fábrica de alumina, In: 2° semana de estudos. Alumínio e Zinco. Sociedade de Intercâmbio Cultural e Estudos Geológicos dos Alunos da Escola de Minas de Ouro Preto, n. 2, Ouro Preto, Minas Gerais, 1962.

CHEN, Z.; WANG, D.; YANG, H.; ZHANG, Y.; LI, Y.; LI, C.; YU, J.; GAO, S. Novel application of red mud as disposal catalyst for pyrolysis and gasification of coal. Carbon Resources Conversion, 2021. Volume 4, pag. 10-18.

CHENG, X; LONG, D.; ZHANG, C.; GAO, X.; YU, Y.; MEI, K.; ZHANG, C.; GUO, X.; CHEN, Z. Utilization of red mud, slag and waste drilling fluid for the synthesis of slag-red mud cementitious material. Journal of Cleaner Production, 2019. Volume 238, art. num. 117902.

CNEN NN 3.01. Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica, Rio de Janeiro, 2006.

CNEN NN 4.01. Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-Industriais. Resolução 028/04. Publicada no DOU, em 26 de Maio de 2005.

CONCEIÇÃO, F. T.; SILVA, M. S. G.; MENEGÁRIO, A. A.; ANTUNES, M. L. P.; NAVARRO, G. R. B.; FERNANDES, A. M.; DOREA, C.; MORUZZI, R. B. Precipitation as the main mechanism for Cd (II), Pb (II) and Zn (II) removal from aqueous solutions using natural and activated forms of red mud. Environmental Advances, 2021. Volume 4, art. num. 100056.

COOPER, M. B. Natural occurring radioactive materials (NORM) in Australian industries – Review of current inventories and future generation. (Report prepared for the Radiation Health and Safety Advisory Council), 2003. Disponível em: http://www.arpansa.gov.au/pubs/rhsac/norm_report.pdf. Acesso em 25 de Janeiro de 2005.

CROYMANS, T.; SCHROEYERS, W.; KRIVENKO, P. V.; KOVALCHUK, O. Radiological characterization and evaluation of high-volume bauxite residue alkali activated concretes. Journal of Environmental Radioactivity 168, DOI:10.1016/j.jenvrad.2016.08.013. 2017.

CUCCIA, V. Estudo da Distribuição de Radionuclídeos Naturais na Bauxita, Processo Bayer e Seus Produtos e Resíduos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

CUCCIA, V.; OLIVEIRA, A. H; ROCHA, Z. Distribution of radionuclides in bayer process. International Nuclear Atlantic Conference, 2007. ISBN: 978-85-99141-02-1.

CUCCIA, V.; OLIVEIRA, A. H; ROCHA, Z. Radionuclides in bayer process residues: previous analysis for radiological protection. International Nuclear Atlantic Conference, 2011. ISBN: 978-85-99141-04-5.

DAMASCENA, K. F. R.; SANTOS JÚNIOR, J.A.; CHARFUELAN, J. M. J.; A, R. S.; SILVA, A. A.; SANTOS, J. M. N.; FERNÁNDEZ, Z. H.; NETO, J. A. M., 2015. Influence of Paraíba

uranium deposit in the evaluation of radioecological dosimetry from São Mamede-PB. International Nuclear Atlantic Conference – INAC, São Paulo, Brazil, 2015.

DAS, B. & MOHANTY, K. A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. Renewable Energy, 2019. Volume 143, pag. 1791-1811.

DE SOUSA FILHO, P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras Raras: Tabela Periódica, Descobrimento, Exploração no Brasil e Aplicações, 2019. Quím. Nova 42 (10), Out 2019. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/rTyGfYXTkyyQB8QgQcmtJZy/?lang=pt. Acessado em: Maio de 2021.

DEADY, E. A; MOUCHOS, E.; GOODENOUCH, K.; WILLIANSON, B. J.; WALL, F. 2016, A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydis¸ehir, Turkey and Parnassus-Giona. Greece. Min Mag 80(1):43–61.

DERELI, M. & TOSUN, M. Analysis of the effects of adding pyroclastic rock to red mud for the production of a baked building material in terms of its resistance to frost actions. Sn Applied Sciences, 2020. Volume 2, art. num. 1632.

Di CARLO, E.; BOULLEMANT, A.; COURTNEY, R. Ecotoxicological risk assessment of revegetated bauxite residue: Implications for future rehabilitation programmes. Science of the Total Environment, 2020. Volume 698, art. num. 134344.

DIOGO, J. M. S. Técnicas e Metodologias para Identificar Potenciais Indústrias Geradoras de Norm na República de Angola e Estimar seus Impactos. Dissertação de Especialização em proteção Radiológica e Segurança de Fontes Radioativas. Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, 2017.

DOS SANTOS, D. H.; SOUZA, J. A. S. Influência da Sílica e Temperatura nas Propriedades Físicas dos Agregados Sintéticos Produzidos com Resíduo do Processo Bayer, 2019. Tese De Doutorado. Universidade Federal do Pará, Brasil.

DOS SANTOS, D. H.; ALMEIDA, A. P. D.; FIGUEIREDO, W. B.; VALENTE, A. L.; SOUZA, J. A. S. Utilização do Rejeito do Processo Bayer como Matéria-Prima na Produção de Agregados Leves, 2014. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis/SC, Brasil.

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

EI-TAHER A., AI-Zahrani J.H. Radioactivity measurements and radiation dose assessments in soil of Al-Qassim region, Saudi Arabia. Indian J Pure Appl Phys 2014;52:147-54.

EPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: http://www.epa.gov/radiation/tenorm/sources.htm#aluminum. Acesso em 14 de Março de 2005.

EVENSEN, N. M.; HAMILTON, P. J.; O'NIONS, R. K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites, 1978. Geochim Cosmochim Acta 42:1199–1212.

FELICIANO. V. M. D. A Radiação Natural-Norm: Guia Prático, 1ª Edição, 2016. Disponível em: http://www.ird.gov.br/index.php/publicacoes/download/35-publicacoes/95-norm-um-guia-pratico. Acessado em 14 de Maio de 2020.

FORMOSO, M. L. L.; MENEGOTTO, E.; PEREIRA, P. V.; NARDI, L. V. S. Os Elementos de Terras Raras e sua Importância para o Setor Mineral do Brasil. In: A. J. Melfi; A. Misi; D. A. Campos; U. G. Cordani (Eds.); Recursos Minerais No Brasil: Problemas e Desafios, 2016. Rio De Janeiro: Academia Brasileira de Ciências.

GAMALETSOS, P.N.; GODELITSAS, A.; FILIPPIDIS, A.; PONTIKES, Y. The Rare Earth Elements Potential of Greek Bauxite Active Mines in the Light of a Sustainable REE Demand. J. Sustain. Metall. 2019. Volume 5, pag. 20-47.

GAUSTAD, G.; WILLIAMS, E.; LEADER, A. Rare earth metals from secondary sources: Review of potential supply from waste and byproducts. Resources, Conservation & Recycling, 2021. Volume 167, art. num. 105213.

GOODENOUGH, K. M.; SCHILLING, J.; JONSSON, E.; KALVIG, P.; CHARLES, N.; TUDURI, J.; DEADY, E. A.; SADEGHI, M.; SCHIELLERUP, H.; MULLER, A.; BERTRAND, G.; ARVANITIDIS, N.; ELIOPOULOS, D. G.; SHAW, R. A.; THRANE, K.; KEULEN, N. Europe's rare earth element resource potential: an overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. Ore Geol Rev 72:838–856, 2016.

GORONOVSKI, A.; RIVERA, R.M.; VAN GERVEN, T.; TKACZYK, A.H. Radiological assessment of bauxite residue processing to enable zero-waste valorisation and regulatory compliance. Journal of cleaner production, 2021. Volume 294, art. num. 125165.

GORONOVSKI. A. & TKACZYK, A. H. Assessment of NORM in bauxite residue to facilitate valorization. Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, Athenas, 2018. Disponível em: https://etn.redmud.org/what-is-norm-and-why-is-it-important/ Acessado em: 20 de Abril de 2020.

GORONOVSKI. A.; VIND. J.; VASSILIADOU, V.; PANIAS, D.; TKACZYK, A. H. Radiological assessment of the Bayer process. Minerals Engineering, 2019. Volume 137, pag. 250-258.

GU, H., WANG, N., YANG, Y., ZHAO, C., CUI, S. Features of distribution of uranium and thorium in red mud. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2017. Volume 52, pag. 110-120. DOI:10.5277/ppmp170109.

HASKIN, L. A.; HASKIN, M. A.; FREY, F. A.; WILDMAN, T. R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths, 1968. In: Ahrens LH (ed) Origin and distribution of the elements, vol 1. Pergamon, Oxford, pp 889–911.

HEGEDŰS, M.; TÓTH-BODROGI, E.; JÓNÁS, J.; SOMLAI, J.; KOVÁCS, T. Mobility of ^{232}Th and ^{210}Po in red mud. Journal of Environmental Radioactivity, 2018. Volume 184-185, pag. 71-76.

HYDRO. Alunorte e UFPA assinam acordo para pesquisa sustentável com resíduo de bauxite. Disponível em: https://www.hydro.com/pt-BR/imprensa/noticias/2020/hydro-assina-memorando-de-entendimento-para-possivel-uso-de-gas-natural-na-alunorte/. Acesso em: 11 jul. 2020.

IAEA. Management of NORM Residues. June 2013. ISBN 978-92-0-142710-6, TECDOC-1712., 2013. Disponível em: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TE-1712_web.pdf. Acessado em Maio de 2021.

IAEA. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VIII). Proceedings of an International Symposium Janeiro, Brazil, 18–21 October 2016. Publicado em 2018. Disponível em: https://www.iaea.org/publications/13402/naturally-occurring-radioactive-material-norm-viii. Acessado em 2020.

IAEA. Regulatory and management approaches for the control of environmental residues containing naturally occurring radioactive material (NORM). Proceedings of a technical meeting held in Vienna, 6-10 December 2004. ISBN 92-0-113305-7, TECDOC-1484., 2006. Acessado em 2020.

IBRAHIRM, N. et al. Natural radioactivity in egyptian and industrially used australian bauxites and its tailing red mud. In: International symposium on restoration of environments with radioactive residues - IAEA, Arlington, Virginia, USA. p 23-26, 1999.

ICRP, 2007, Draft Recomendations of the International Commission on Radiological Protection, Doc.02/13/07, 12. January 2007. /Approved at Commission Meeting in Essen, Germany, 19-21, March 2007. Disponível em: https://www.icrp.org/docs/ICRP_Publication_103-Annals_of_the_ICRP_37(2-4)-Free_extract.pdf. Acessado em Fevereiro de 2021.

ICRP, International Commission on Radiological Protection. 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection - ICRP Publication 60. 1990.

ICRP, International Commission on Radiological Protection. 1999 Protection of the public in situations of prolonged radiation exposure - ICRP Publication 82. 1999. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/ANIB_29_1-2. Acessado em: Maio de 2021.

INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE – IRSN. Radiation protection of the environment, Report IRSN, 2016. Disponível em:

https://www.irsn.fr/EN/newsroom/News/Documents/Radiation-protection-environment-recommendations_201603.pdf. Acessado em: 23 de Maio de 2020.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE – IAI. Opportunities for use of bauxite residue in Supplementary Cementitious Materials, 2020. Disponível em: http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2020/03/16/opportunities_for_use_of_bauxite_residue_in_supplementary_cementitious_materials_2020.pdf. Acessado em 2020.

IVANOVICH, M. AND HARMON, R. S., Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences, 2nd Edition. Clarendon Press, Oxford, 1992.

JUHÁSZ, L. *et al*. Evaluation of the technologically enhanced naturally occurring radioactive material in Hungary. International Congress Series, vol. 1276, pp. 367–368. 2005.

JUNIOR, A. G. P; MACIEL, G. C; CARVALHO, P. L. N; ALMEIDA, A. C. M; RIBEIRO, N. F. P. Toluene removal through the adsortion process using red sludge. Brazilian Journal of Development, 2020. Volume 6, pag. 11387-11416.

KANASHIRO, M. K. Resíduo De Bauxita: Mapeamento da Produção Científica e Tecnológica de sua Aplicação em Materiais Cimentícios. 2018. Tese de Dissertação. UFSCAR.

KANNAN, V.; RAJAN, M. P.; IYENGAR, M. A. R.; RAMESH, R. Distribution of natural and antropogenia radionuclides in soil and beach sand simples of Kalpakkam (India) using hyper pure germanium (HPGe) gamma ray spectrometry. Applied Radiation and Isotopes. V.57, p.109-119, 2002.

KARADAG, M. M., KÜPELI, E.U.A., ARIK, F., AYHAN, A., ZEDEF, V., DÖYEN, A. Geoquímica dos elementos de terras raras (REE) e implicações genéticas do depósito de bauxita de Mortaş (Seydişehir / Konya-Sul da Turquia). Chemistry. Terra, 69, 143-159. 2009.

KIRKPATRICK, D.B. Red mud product development. The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.

KOMNITSAS A. S, K., BARTZAS, G., PASPALIARIS, I., “Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies”, Minerals engineering, n. 17, pp. 183-194, 2004.

LASKOU, M.; ANDREOU, G. 2003, Rare earth element distribution and REE-minerals from the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece. In: Eliopoulos D et al (eds) Mineral exploration and sustainable development: proceedings of the 7th biennial SGASEG meeting 2003, Athens, Greece, 24–28 August 2003.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. Geoderma 2009, 154, 1–12.

LIU, M.; WANG, C.; BAI, Y.; XU, G. Effects of sintering temperature on the characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment, 2018. Journal of Alloys and Compounds 748, pag. 522-527. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.03.216.

LOPES, D. V.; DURANA, E.; CESCONETO, F. R. Direct processing of cellular ceramics from a single red mud precursor. Ceramics International, 2020. Volume 46, pag. 16700-16707.

LOPES, M. S., MORIZZU, R. B., CONCEIÇÃO, F. T., SILVA, M. S. G., ANTUNES, M. L. P. Factors and mass ratio analyses for Reactive Blue 19 dye decolorization using ozone: an experimental and analytical modelling approach. Associação Brasileira de Engenharia San-itária e Ambiental, 2017. DOI: 10.1590/S1413-41522019179346.

LOPEZ, M. A.; CURRIVAN, L.; FALK, R.; OLKO, P.; WERNLI, C.; CASTELLANI, C. M. Workplace monitoring for exposures to radon and to other natural sources in Europe: integration of monitoring for internal and external exposures. Radiation Protection Dosimetry, 112, (1), 121–139, 2004.

MAGALHAES. M. H. Aspectos Legais e Regulatórios em Empresas Mínero-Industriais-Norm: Guia Prático, 1ª Edição, 2016. Disponível em: http://www.ird.gov.br/index.php/publicacoes/download/35-publicacoes/95-norm-um-guia-pratico. Acessado em 14 de Maio de 2020.

MASUDA, A.; NAKAMURA, N.; TANAKA, T. Fine structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites, 1973. Geochim Cosmochim Acta 37:239–248.

MATTHAIOU, V.; FRONTISTIS, Z.; PETALA, A.; SOLAKIDOU, M.; DELIGIANNAKIS, Y.; ANGELOPOULOS, G. N.; MANTZAVINOS, D. Utilization of raw red mud as a source of iron activating the persulfate oxidation of paraben. Process safety and environmental protection, 2018. Volume 119, pag. 311-319.

MAZZILLI, B.C. MÁDUAR, M. F.; CAMPOS, M.P. 2011, Radioatividade no meio ambiente e avaliação de impacto radiológico ambiental. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/conteudo/posgraduacao/ arquivos/201103311026310-Apostila %20TNA-5754%20abr-2011.pdf. Acessado em: 26/04/2020.

MCDONOUGH, W. F. & FREY, F. A. REE in upper mantle rocks, 1989. In: Lipin B, McKay GR (eds) Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, p 99-145 Mineralogical Society of America, Chelsea, Michigan.

MOREIRA, M. A. N. S.; HEITMANN, A. P.; BEZERRA, A. C. S. Photocatalytic performance of cementitious materials with addition of red mud and Nb_2O_5 particles. Construction and Building Materials, 2020. Volume 259, art. num. 119851.

MORENO, P., CONCEIÇÃO, F. T., ANTUNES, M. L. P., LOPES, M. S., MORUZZI, R. Aplicação da lama vermelha como nucleador de flocos, 2016. Hydro, pag. 46-48.

NAKAMURA, N. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites, 1974. Geochim Cosmochim Acta 38:757–775.

NARAYANAN, R. P.; KAZANTSIS, N. K.; EMMERT, M. H. Process for Scandium Recovery from Jamaican Bauxite Residue: A Probabilistic Economic Assessment. Materials Today: Proceedings 9, 2019. Volume 9, pag. 578-586.

NISHANTH, K. & RAJANIKANTH, B. S. Red Mud Packed Surface Discharge Reactor for Nox/THC Removal: Exploring Plasma Catalysis of Diesel Exhaust. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2021. DOI:10.1007/s11090-021-10191-6.

OCHSENKU¨HN-PETROPOULOU, M.; OCHSENKU¨HN, K. M.; LUCK, J. 1991, Comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and instrumental neutron activation analysis for the determination of rare earth elements in Greek bauxites. Spectrochim Acta 46:51–65.

OCHSENKU¨HN-PETROPULU, M.; LYBEROPULU. T. H.; PARISSAKIS, G. 1994, Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production. Anal Chim Acta 296(3):305–313.

OCHSENKÜHN-PETROPULU M.TH., LYBEROPULU TH. OCHSENKÜHN K.M., PARISSAKIS G. 1996, Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching, Analytica Chimica Acta, 315, 249-254.

OCHSENKÜHN-PETROPULU M.TH., LYBEROPULU TH., PARISSAKIS G. 1995, Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method, Analytica Chimica Acta, 319, 231-237.

OLIVEIRA, J.; COSTA, A.; HAHARI, J. Variação temporal dos isótopos naturais de Ra de meias-vidas longas em amostras de água superficial do Estreito de Bransfield, Península Antártica, 2015.

OLLEY, J. M.; MURRAY, A. S. AND ROBERS, R. G., Disequilibrium in uranium decay series in sedimentary deposits at allens cave, nullarbor plain, Australia: Implications for dose rate determinations.," Journal of Radiation Measurements, vol. 27, pp. 433{443, 1997.

OZDEN, B.; BRENNAN, C.; LANDSBERGER, S. Investigation of bauxite residue (red mud) in terms of its environmental risk. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019. Volume 319, pag. 339-346.

PAN, Z., LI, D., YU, J., YANG, N., “Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material”, Cement and Concrete Research, v. 33, pp. 1437–1441, 2003.

PASCHOA, A.S; GODOY, J.M. The areas of high natural radioactivity and TENORM wastes. International Congress Series. Vol. 1225, p. 3 – 8. Elsevier Science B.V., 2002. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acessado em 2020.

PICHINELLI, B. C., SILVA, M. S. G., CONCEIÇÃO, F. T., MENEGÁRIO, A. A., ANTUNES, M. L. P., NAVARRO, G. R. B., MORUZZI, R. B. Adsorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on Ca(NO3)2-Neutralised Red Mud. Water Air Soil Pollut, 2017. DOI 10.1007/s11270-016-3208-1, pag. 24-37.

PIRES do RIO, M. A. et al. Environmental radiological impact associated with non-uranium mining industries: a proposal for screening criteria. Journal of Environmental Radioactivity. Vol. 59, p. 1–17. Elsevier Science B.V., 2002.

QUARESMA, D. S.; PEREIRA, A. P. S.; DOS SANTOS, D. H.; MULLER, E. A.; LOUREIRO, G. E.; SOUZA, J. A. S. Produção de Agregados Sintéticos a Partir do Rejeito do Processo Bayer e da Cinza de Caldeira, 2013. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal, Brasil.

REINHARDT, N.; PROENZA, J.A.; VILLANOVA-DE-BENAVENT, C.; AIGLSPERGER, T.; BOVER-ARNAL, T.; TORRÓ, L.; SALAS, R.; DZIGGEL, A. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (REE) in Bauxitic Ores of the Catalan Coastal Range, NE Spain. Minerals 2018, 8, 562.

RIVERA, R. M.; OUNOUGHENE, G.; MALFLIET, A.; VIND, J.; PANIAS, D.; VASSILIADOU, V.; BINNEMANS, K.; GERVEN, T. V. A Study of the Occurrence of Selected Rare-Earth Elements in Neutralized–Leached Bauxite Residue and Comparison with Untreated Bauxite Residue. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019. Volume 5, pag. 57-68.

RIVERA, R. M.; XAKALASHE, B.; OUNOUGHENE, G.; BINNEMANS, K.; FRIEDRICK, B.; GERVEN, T. V. Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue. Hydrometallurgy, 2019. Volume 184, pag. 162-174.

ROCHEDO, E.R.R. Modulo 9.1. Exposição do Público à radioatividade natural. CNEN. IRD, Rio de Janeiro, 2017.

SAMAL, S. Utilization of Red Mud as a Source for Metal Ions: A Review. Materials 2021. Volume 14, art. num. 2211.

SELVASEKARAPANDIAN, S.; SIVAKUMAR, R.; MANIKANDAN, N. M.; MEENAKSHISUNDARAM, V.; RAGHUNATH, V. M.; GAJENDRAN, V. Natural radionuclide distribution in soil of Gudalore, India. Applied Radiation and Isotopes, v. 52, p. 299-309, 2000.

SHIMANO, S., KOGA, T., “Utilization of red mud as raw material for the cement industry”. Light Metals, pp.53-68, 1979.

SHORT, S. A.; LOWSON, R. T.; ELLIS, J.; PRICE, D. 1989. Thorium-uranium disequilibrium dating of late quaternary ferruginous concretions and rinds. Geochemica Cosmochimica Acta, 53: 1379-1389.

SILVA FILHO, E.B., ALVES, M.C.M. & DA MOTTA, M. Lama Vermelha da Indústria de Beneficiamento de Alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria, vol. 12, no 2, pp. 322-338, 2007.

SILVA, M. S. G; PICHINELLI, B. C; CONCEIÇÃO, F. T; MORUZZI, R. B; MENEGÁRIO, A. A.; ANTUNES, M. L. P. Adsorption of Cd (II) by natural red mud and with different activations. Geochimica Brasiliensis, Portal de Periódicos Eletrônicos em Geociências, 2019. Volume 33(1), pag. 76-88.

SILVA, R. C. Determinação das concentrações das atividades de rádio-226, rádio-228 e potássio-40 em diferentes tipos de chás. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

SINGH S., RANI A., MAHAJAN R.K. 226Ra, 232Th and 40K analysis in soil samples from some areas of Punjab and Himachal Pradesh, India using gamma ray spectrometry. Radiat Meas 2005; 39:431-9.

SINGH, M, UPADHAYAY, S. N., PRASAD, P. M., "Preparation of iron rich cements using red mud", Cement and Concrete Research, v. 27, n 7, pp.1037-1046, 1997.

SINGH, U.; THAWRAIN, S. A; ANSARI, M. S; PUTTEWAR, S. P.; AGNIHOTRI, A. Studies on Beneficiation and Leaching Characteristics of Rare Earth Elements in Indian Red Mud. Mineral Processing of Non-ferrous Metals, 2019. Volume 60, pag. 335-340.

SONG, C.; ZHANG, H.; DONG, Y.; PEI, L. Investigation on the fabrication of lightweight aggregate with acid-leaching tailings of vanadium-bearing stone coal minerals and red mud, 2020. Chinese Journal of Chemical Engineering 32 (1-2). DOI:10.1016/j.cjche.2020.09.020.

SOTTOVIA L.; ANTUNES M. L. P.; ANTÓNIO C. A.; RANGEL E. C.; CRUZ N. C. 2014. Thin Films Produced on 5052 Aluminum Alloy by Plasma Electrolytic Oxydation with Red Mud-containing Electrolytes. Materials Research 17(6): 1404-1409.

SOUSA, T. A. Elementos Terras Raras como Indicadores do Aporte E Proveniência Sedimentar Nos Últimos 45 Mil Anos, Bacia De Santos – Brasil, 2017. Dissertação De Mestrado. Instituto De Química. Niterói, RJ.

SOUZA, P. H. R.; ARRAES, L. A. X.; MARQUES, M. S. P.; SANTOS, J. C. M. Utilização da lama vermelha para produção de agregado sintético. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 04, Ed. 03, Vol. 06, pp. 30-43. Março de 2019. ISSN: 2448-0959.

SPACOV, I.C.G. Monitoração de trabalhadores expostos à radiação natural em minas no seridó do nordeste brasileiro. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

SUN, Y.; LI, J.; CHENG, Z. Production of lightweight aggregate ceramsite from red mud and municipal solid waste incineration bottom ash: Mechanism and optimization. Construction and Building Materials, 2021. Volume 287, art. num. 122993.

TAKEHARA, L.; SHINTAKU, I.; RABELO, D., M.; SILVEIRA, F., V. Avaliação do Potencial de Terras Raras no Brasil. Programa de Geologia do Brasil, Ministério de Minas e Energia. Brasília: CPRM, 2015.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochimica. Et Cosmochimica Acta, v. 28, p. 1273-1285. 1964.

TAYLOR, S. R. & MCCLENNAN, S. M. The continental crust: Its composition and evolution, 1985. Blackwell, Oxford, pp 1–312.

TÓTH, T. M.; SCHUBERT, F.; RAUCSIK, B.; AND FINTOR, K. Mineralogical and Geochemical Constraints of the REE Accumulation in the Almásfüzit ″o Red Mud Depository in Northwest Hungary, 2019. Volume 9, art. num. 3654.

TSAKIRIDIS, P. E., AGATZINI-LEONARDOU, S., OUSTAKADIS, P., "Red mud addition in the raw meal for the production of cement portland clinker", Journal of Hazardous Materials B116, pp. 103- 110, 2004.

TZORTZIS, M.; TSERTOS, H.; CHRISTOFIDES, S.; CHRISTODOULIDES, G. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic rocks. Radiation Measurements. v. 37, p. 221-229, 2003.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Radiação: Efeitos e Fontes, 2016. Disponível em: http://www.ird.gov.br/index.php/publicacoes/download/35-publicacoes/95-norm-um-guia-pratico. Acessado em 13 de Maio de 2020.

UNITED NATIONS. Sources and effects of ionizing radiation. Volume I. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2008 Report to the General Assembly, with annexes. United Nations sales publication E.10.Xl.3. United Nations, New York, 2008.

UNITED NATIONS. Sources and effects of ionizing radiation. Volume I. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2000. Report to the General Assembly, with annexes. United Nations sales publication E.00.lX.3. United Nations, New York, 2000.

UNITED NATIONS. Sources and effects of ionizing radiation. Volume I. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 1993. Report to the General Assembly, with scientific annexes. United Nations sales publication E.00.lX.3. United Nations, New York, 1993. Disponível em: https://www.unscear.org/docs/publications/1993/UNSCEAR_1993_Report.pdf. Acessado em: Maio de 2021.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). Mineral commodity summaries, January 2021. Disponível em: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf. Acessado em: Maio de 2021.

VIND, J.; MALFLIET, A.; BLANPAIN, B.; TSAKIRIDIS, P. E.; TKACZYK, A. H.; VASSILIADOU, V.; PANIAS, D. 2018, Rare earth element phases in bauxite residue. Minerals 8(77):1–32.

WAKITA, H.; REY, P.; SCHMITT, R. A. 1971, Elemental abundances of major, minor, and trace elements in Apollo 11 lunar rocks, soil and core samples. In: Proceedings of the Apollo 11 lunar science conference, pp 1685–1717.

WANG, W.; SUN, K.; LIU, H. Effects of different aluminum sources on morphologies and properties of ceramic floor tiles from red mud. Construction and Building Materials, 2020. Volume 241, art. num. 118119.

WIKIPEDIA, 2021. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Condrito. Acessado em 24 jun 2021.

WIKIPEDIA, 2021. Oddo-Harkins rule. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Oddo%E2%80%93Harkins_rule. Acessado em 24 jun 2021.

WONG, S. S. M. Introductory Nuclear Physics, Second Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1998.

WORLD ALUMINIUM, 2018. Produção de Alumínio Primário. Disponível em: https://www.world-aluminium.org/statistics/. Acessado em: Maio de 2020.

XU, B.; WANG, F.; YANG, J. Enhancing Pb Removal and Synthesizing Glass-Ceramics from Waste CRTs Funnel Glass by red mud. Journal of Sustainable Metallurgy, 2020. Volume 6, pag. 367-374.

YATHISH, S.; KISHORE, M. J.; REDDY, C. R. K. Study on concrete by replacing cement with red mud, fly ash and hydrated lime. International Journal of Engineering in Advanced Research Science and Technology, 2020. Volume 3, pag. 334-346.

YOUSUF, R. M. AND ABULLAH, K. O., Measurement of natural radioactivity in soil collected from the eastern of sulaimany governorate in kurdistanregion, iraq," Journal of Science and Technology, vol. 3, pp. 749-757, 2013.

YUAN, S.; LIU, X.; GAO, P.; HAN, Y. A semi-industrial experiment of suspension magnetization roasting technology for separation of iron minerals from red mud. Journal of Hazardous Materials, 2020. Volume 394, art. num. 122579.

ZHANG, X.; ZHOU, K.; CHEN, W.; LEI, Q.; HUANG, Y.; PENG, C. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach. J. Cent. South Univ, 2019. Volume 26, pag. 458-466.

ZHANG, X.; ZHOU, K; LEI, Q. Stripping of Fe (III) from Aliquat 336 by NaH2PO4: implication for rare earth elements recovery from red mud. Separation Science and Technology, 2021. Volume 56, pag. 301-309.

ANEXOS

ANEXO A

Características do detector de HPGe

No quadro a seguir é apresentado as características técnicas dos equipamentos que constituem o sistema de medida e aquisição dos dados da espectroscopia gama utilizando o detctor de germânio Hiperpuro.

Tabela A1: Características do detector de HPGe

Componentes	**Caracteristicas tecnicas**
Detector	Modelo: GMX - 3019; Fabricante: CANBERRA (EUA). Refrigerado com nitrogénio líquido. Desempenho relativo: 30%. FWHM: 1,95 keV a 1332 keV de ^{60}Co.
Alta voltagem	Modelo: 660; Fabricante: ORTEC (EUA). Faixa de saída de tensão: 0 – 5000VDC.
Amplificador	Modelo: 572A; Fabricante: ORTEC (EUA). Ganho grosseiro: 20 – 1000. Ganho fino: 0,5 ± 1,5. Tempo de modelagem: 0,5 – 10 µseg.
TRUMP - placa PCI (ADC e MCA na placa de 8k canais)	Fabricante: ORTEC (EUA). ADC: 16k canais.

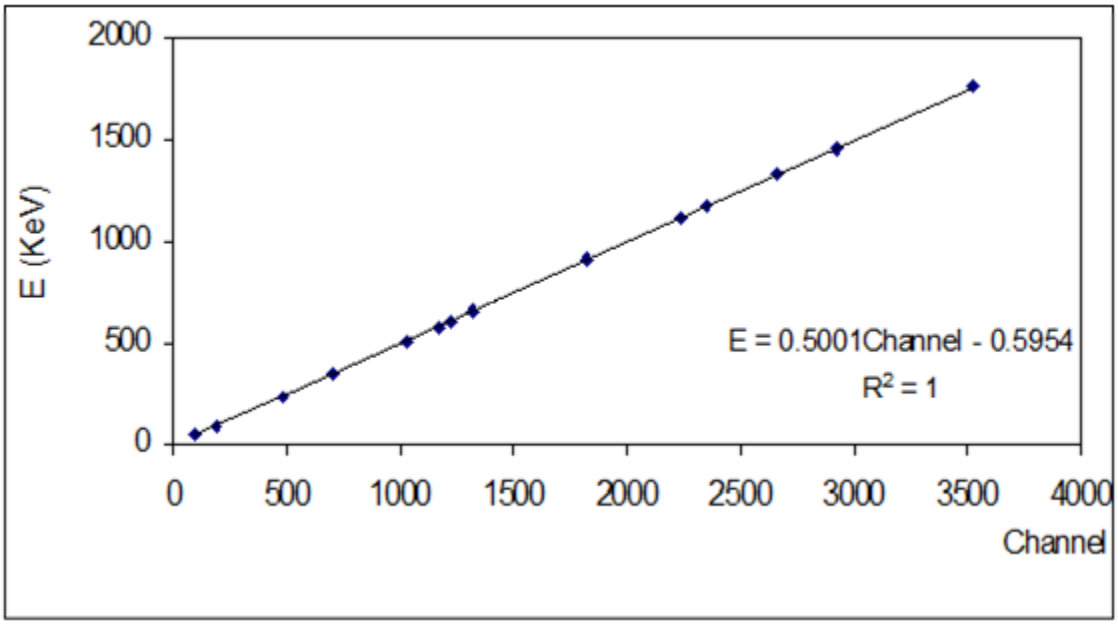
Fonte: Autora, 2020.

ANEXO B

Curva de calibração de energia

A figura a seguir mostra a Curva de calibração de energia para o detector HPGe

Figura B1: Curva de calibração de energia para o detector HPGe 138 cm^3 GX-3019.



Fonte: Autora, 2020.

ANEXO C

Procedimentos de calibração de eficiência

A calibração da eficiencia foi determinada para o detector e o sistema de contagem separadamente, usando soluções padrões certificadas de radionuclídeos adequados. Pelo menos 10.000 contagens líquidas devem ser acumuladas em cada pico de interesse de raios gama de energia total.

O tempo de contagem deve ser comparado com a meia-vida do radionuclídeo de interesse. Se o tempo de vida útil for superior a 5% da meia-vida, um fator de correção deverá ser aplicado para a deterioração durante a contagem, de acordo com a ASTM D3649.

A taxa de emissão de raios gama da fonte padrão de radioatividade para o decaimento, desde o momento da padronização até o momento em que a taxa de contagem é medida, deve ser corrigida.

O pico de eficiência de energia total, é calculado pela equação 1.

$$\varepsilon = \frac{N_p}{N_g} \qquad \text{(I)}$$

em que: ε: eficiência energética total (contagens por raio gama emitido),

N_p: contagem líquida de raios gama no pico de interesse de energia total,

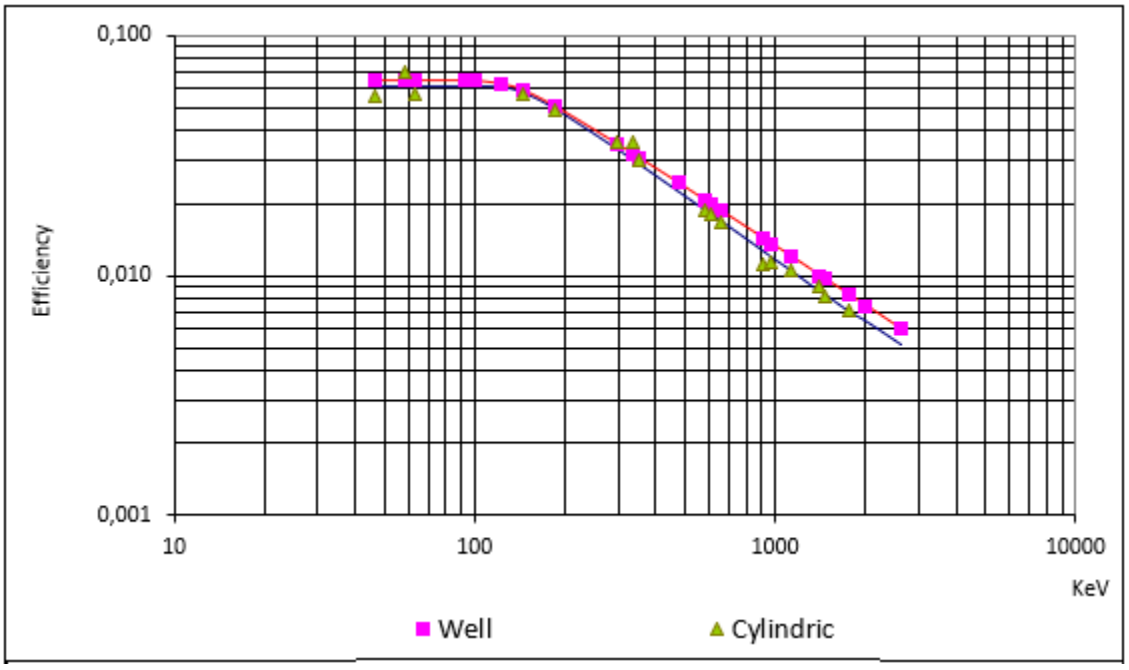
N_g: taxa de emissão de raios gama (raios gama/s). Se a fonte padrão é calibrada quanto à atividade, a taxa de emissão de raios gama é dada pela equação 2.

$$N_g = A_r \times I_\gamma \qquad \text{(II)}$$

onde: A_r: número de decaimentos nucleares por segundo e

I_γ: probabilidade de emissão do raio gama por decaimento nuclear.

Figura C1: Máxima eficiência de energia como uma função da energia de raios gama do detector HPGe 138 cm^3 GX-3019.



Fonte: Autora, 2020.

▪ 450 cm3 vol. em um copo de plástico Marinelli;

▲ 56 cm3 vol. num frasco cilíndrico de plástico colocado na superfície do detector: distância amostra-detector 10 mm.

ANEXO D

Cálculo da incerteza

Se o valor medido estiver acima do fundo, com um nível de confiança de 95%, a concentração do radionuclídeo é relatada. A incerteza relatada é baseada na incerteza padrão combinada (μ_c) multiplicada por um fator de cobertura k (k = 2, proporcionando um nível de confiança de 95%).

A incerteza padrão combinada pode derivar aplicando a "lei de propagação da incerteza" de Gauss. A incerteza padrão combinada de y, μ_c (y) é calculada em termos da incertezas de cada componentes e utiliza a equação III.

$$\mu_c\left(y\left(x_1, x_2, ..., x_n\right)\right) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2\left(\mu\left(x_i\right)^2\right)} \qquad \text{(III)}$$

onde y (x_1, x_2, ..., x_n) é uma função de várias quantidades, x_1, x_2, ..., x_n.

A incerteza da atividade específica neste padrão é expressa como a incerteza relativa. A incerteza padrão combinada σ_A (Bq/kg) da atividade específica pode ser derivada da equação IV.

$$\frac{\sigma_A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \sum_{i=1}^{5}\left(\frac{\sigma_{K_i}}{K_i}\right)^2} \qquad \text{(IV)}$$

Onde: $\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)$: A incerteza relativa é induzida a partir da preparação de peso ou volume (incerteza do tipo A).

$\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)$: A incerteza relativa pela estatística de contagem é calculada pela subtração do fundo instrumental, dada a área de pico líquido corrigida (N), conforme as equações V, VI, VII e VIII. (incerteza do tipo A)

$$N = N_s - \frac{t_s}{t_b} N_b \qquad \text{(V)}$$

$$N_s = N_{st} - N_{sb} \quad \text{(VI)}$$

$$N_b = N_{bt} - N_{bb} \quad \text{(VII)}$$

$$\left(\frac{\sigma_N}{N}\right) = \frac{\sqrt{N_{st} + \frac{N_p^2}{4}\left(\frac{B_1}{N_{b1}^2} + \frac{B_2}{N_{b2}^2}\right) + \left(\frac{t_s}{t_b}\right)^2 \left\{N_{bt} + \frac{N_{pb}^2}{4}\left(\frac{B_{b1}}{N_{Bb1}^2} + \frac{B_{b2}}{N_{Bb2}^2}\right)\right\}}}{N} \quad \text{(VIII)}$$

Onde:

N_s: a área líquida máxima em E_γ no espectro da amostra,

N_b: a área líquida correspondente em E_γ do pico de fundo,

N_{st}: a área total do pico em E_γ no espectro da amostra,

N_{sb}: o fundo correspondente sob o pico em E_γ no espectro da amostra,

N_{bt}: área total do pico em E_γ no espectro de fundo,

N_{bb}: o fundo correspondente em E_γ nos espectros de fundo,

N_p: a largura total na metade do máximo (FWHM) da área do pico em E_γ do espectro da amostra,

B_1: o número de contagens por canal na região contínua da direita da área do pico em E_γ no espectro da amostra,

B_2: o número de contagens por canal na região contínua a partir da esquerda da área do pico em E_γ no espectro da amostra,

N_{pb}: a largura total na metade do máximo (FWHM) da área do pico em E_γ dos espectros de fundo,

B_{b1}: o número de contagens por canal na região do continuum, à direita da área do pico em E_γ, nos espectros de fundo,

B_{b2}: o número de contagens por canal na região contínua a partir da esquerda da área de pico em E_γ nos espectros de fundo,

N_{b1}: o número de canais do lado esquerdo da área do pico em E_γ no espectro da amostra

N_{b2}: o número de canais do lado direito da área do pico em E_γ no espectro da amostra

N_{Bb1}: o número de canais do lado esquerdo da área do pico em E_γ nos espectros de fundo

N_{Bb2}: o número de canais do lado direito da área do pico em E_γ nos espectros de fundo

$\left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)$: A incerteza de eficiência relativa (incerteza do tipo A e B), existem alguns componentes principais, conforme descrito:

- a incerteza induzida pelo ajuste de curvas de software comercial (tipo A)
- a incerteza das fontes certificadas padrão (tipo B, valor certificado)
- a incerteza da medição em massa ou volume da fonte certificada padrão (tipo B)
- a incerteza da separação ou a diluição da fonte mista padrão (tipo B)

$\left(\frac{\sigma_I}{I}\right)$: A incerteza relativa induzida a partir de dados nucleares devido à probabilidade de emissão (incerteza do tipo B).

$\sum_{i=1}^{5}\left(\frac{\sigma_{K_i}}{K_i}\right)$: a incerteza relativa induzida pelos fatores de correção (inceteza do tipo B):

σ_{K_1} : a incerteza devido aos efeitos do tempo de decaimento (desde o tempo de amostragem até o horário de início da medição),

σ_{K_2} : a incerteza devido aos efeitos de decaimento para contar o tempo,

σ_{K_3} : a incerteza devido à auto atenuação,

σ_{K_4} : a incerteza devido à soma aleatória,

σ_{K_5} : a incerteza devido à verdadeira coincidência.

ANEXO E

Comparação do ICP-MS e ICP-AES

A tabela E1 apresenta uma comparação de forma resumida entre as técnicas do ICP-MS com o ICP-AES.

Tabela E1: Comparação do ICP-MS vs ICP-AES.

Características	**ICP-MS**	**ICP-AES**
Limites de detecção	Excelente	Boa
Produtividade	Excelente	Excelente
Precisão	1-3%	0,3-2%

Interferências Químicas	Moderado	Poucos
Sólidos dissolvidos	0,1-0,4%	2-25%
Elementos	75	73
Uso de amostra	Baixo	Médio
Análise isotópica	Sim	Não
Desenvolvimento de Método	Habilidade necessária	Habilidade necessária
Custo de operação	Alto	Alto
Custo capital	Muito alto	Alto

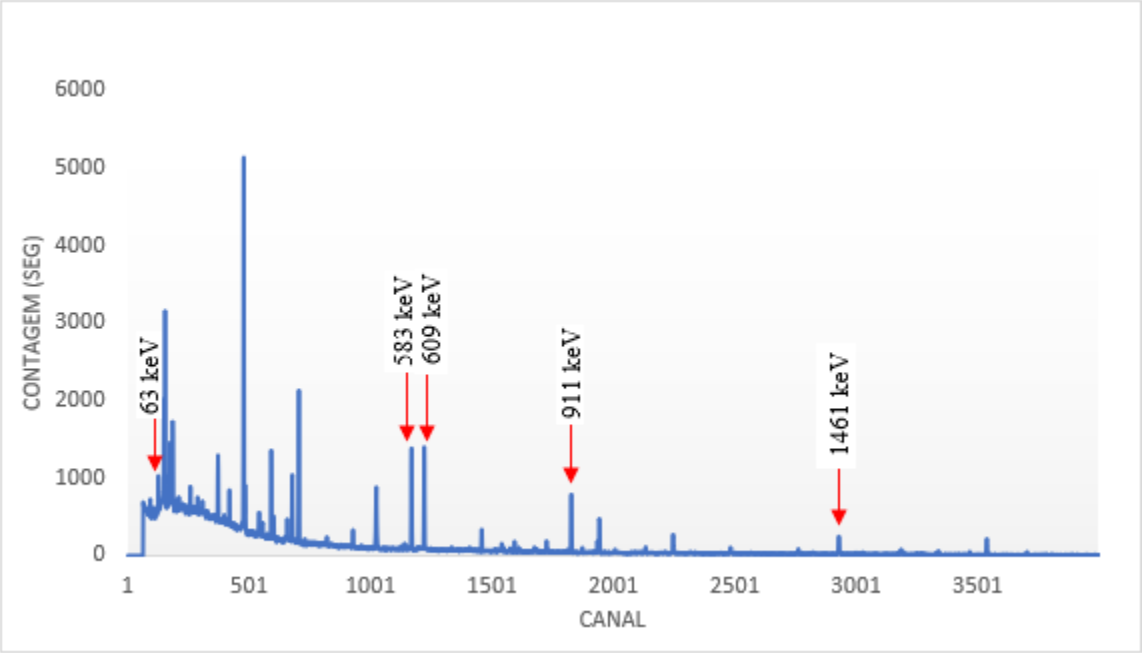
Fonte: Autora, 2020.

ANEXO F

Espectro característico das amostras de lama vermelha

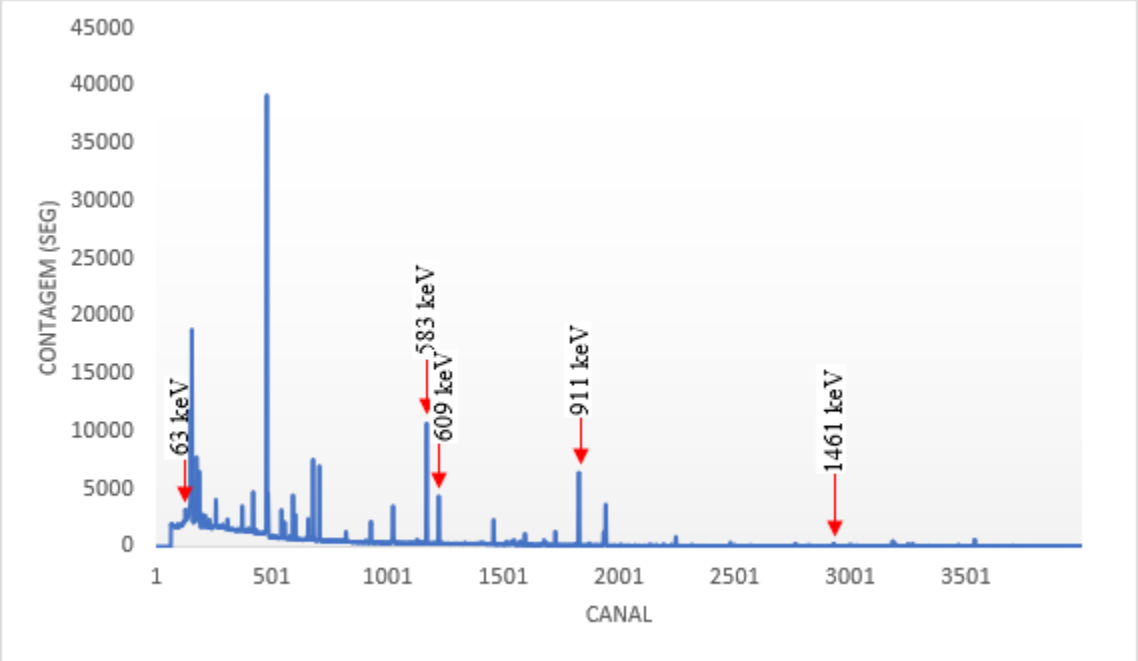
A figura F1 mostra um Espectro obtido das amostras de lama vermelha brasileira, indicando a presença dos picos e respectivas energias que foram usadas para a determinação dos radionuclídeos U-238, Th-232 e K-40. Como foi exposto nos materiais e métodos, os radionuclídeos de ^{238}U e ^{232}Th não foram medidos diretamente, uma vez que ambos emitem picos de raios gama fracos. No entanto foram utilizadas as emissões γ nas regiões de 63,29 keV e 92,38 keV, do decaimento ^{234}Th, para a medida do ^{238}U e para o ^{232}Th- utilizaram-se as emissões γ nas regiões de 911,21 keV que acompanham o decaimento do ^{228}Ac, bem como de 583 keV do ^{208}Tl. A atividade de ^{40}K foi determinada diretamente em 1460,83 keV.

Figura F1: Espectro da amostra LVP2019.



Fonte: Autora, 2020.

Figura F2: Espectro da amostra LVS2015.



Fonte: Autora, 2020.

ANEXO G

Medidas em triplicata com as respectivas médias das amostras de lama vermelha, por ICP-MS e ICP-AES.

Tabela H1: Medidas em triplicata com as respectivas médias das amostras de lama vermelha, por ICP-MS.

ICP-MS (ppm)

ETR	LVP2017				LVS2011				LVS2015				LVP2019			
	1ª	2ª	3ª	Média	1ª	2ª	3ª	Média	1ª	2ª	3ª	Média	1ª	2ª	3ª	Média
Sc	34,21	34,59	36,50	35,10	44,45	38,55	41,55	41,52	71,53	68,48	76,43	72,15	24,93	18,78	21,79	21,84
Y	77,78	61,72	65,73	68,41	13,00	13,07	11,09	12,39	18,79	18,79	21,79	19,79	43,30	32,27	38,26	37,94
La	146,22	118,26	124,26	129,58	156,06	172,07	168,06	165,40	167,73	131,93	127,93	142,53	72,47	72,47	67,47	70,80
Ce	177,50	119,53	139,56	145,53	534,08	384,84	434,89	451,27	431,08	357,31	383,11	390,50	91,12	89,85	85,12	88,69
Pr	15,23	21,27	18,27	18,26	28,76	28,16	26,76	27,90	30,33	25,89	28,33	28,18	7,41	8,27	7,81	7,83
Nd	36,56	36,65	32,65	35,29	99,36	121,34	105,33	108,68	105,35	156,87	135,86	132,69	19,26	18,67	15,85	17,93
Sm	5,95	4,69	5,26	5,30	14,66	11,76	13,46	13,30	18,17	11,82	13,12	14,37	3,13	2,43	2,83	2,80
Eu	2,07	2,76	2,46	2,43	1,60	2,11	1,81	1,84	7,21	6,83	6,41	6,82	0,89	0,65	0,80	0,78
Gd	7,83	6,62	6,22	6,89	10,52	11,59	9,52	10,54	13,70	9,64	12,64	11,99	4,08	4,27	4,73	4,36
Tb	2,16	2,66	2,16	2,32	0,95	0,79	0,88	0,87	1,67	1,44	1,15	1,42	0,79	0,64	0,86	0,77
Dy	11,55	7,84	9,54	9,65	3,26	2,46	2,86	2,86	7,75	7,65	8,05	7,81	6,13	5,69	5,63	5,81
Ho	3,32	3,72	3,32	3,46	0,57	0,84	0,61	0,67	1,15	0,84	0,95	0,98	1,47	2,13	1,53	1,71
Er	9,80	13,59	10,60	11,33	1,66	1,64	1,84	1,71	2,83	2,67	2,50	2,67	5,33	4,06	4,43	4,61
Tm	2,21	3,12	2,82	2,72	0,20	0,39	0,33	0,31	0,36	0,27	0,44	0,36	0,89	1,39	1,03	1,11
Yb	11,89	8,99	9,49	10,12	1,70	1,73	1,46	1,63	2,49	3,16	2,51	2,72	6,54	5,74	6,14	6,14
Lu	2,39	3,19	2,69	2,75	0,25	0,30	0,38	0,31	0,31	0,32	0,25	0,29	1,01	1,62	1,41	1,35
Th	130,63	131,63	125,62	129,29	52,08	51,05	48,05	50,39	15,88	12,58	14,88	14,45	108,53	107,15	106,85	107,51
U	0,71	0,76	0,82	0,77	0,73	0,53	0,66	0,64	0,26	0,16	0,24	0,22	0,57	0,32	0,49	0,46

Fonte: Autora, 2020.

Tabela H2: Medidas em triplicata com as respectivas médias das amostras de lama vermelha, por ICP-AES.

ICP-AES (ppm)

ETR	LVP2017				LVS2011				LVS2015				LVP2019			
	1ª	2ª	3ª	Média	1ª	2ª	3ª	Média	1ª	2ª	3ª	Média	1ª	2ª	3ª	Média
Sc	18,88	18,91	20,34	19,38	27,771	28,24	29,12	28,38	58,99	57,48	55,74	57,40	15,48	15,44	14,93	15,29
Y	45,05	44,38	49,74	46,39	4,1247	4,11	4,54	4,26	3,17	4,17	3,57	3,63	29,74	26,91	28,32	28,32
La	110,18	121,88	117,13	116,39	100,21	100,60	97,85	99,56	165,50	148,63	153,87	156,00	64,67	58,76	62,74	62,06
Ce	129,70	128,46	134,71	130,96	435,31	442,09	463,84	447,08	237,94	263,91	247,23	249,69	77,92	72,65	74,26	74,95
Pr	11,93	11,53	10,43	11,30	24,981	24,87	26,32	25,39	50,00	47,64	52,35	50,00	9,48	8,14	8,68	8,77
Nd	44,18	54,81	48,35	49,11	89,487	96,09	93,49	93,02	168,09	158,31	163,89	163,43	46,18	38,96	44,74	43,30
Sm	32,82	33,21	29,77	31,93	31,379	34,20	32,76	32,78	17,26	18,24	16,83	17,45	29,93	31,30	28,74	29,99
Eu	0,43	0,48	0,52	0,48	1,0423	0,73	0,81	0,86	2,87	3,24	2,95	3,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Gd	5,53	5,89	6,27	5,90	4,6355	3,90	4,24	4,26	4,31	3,41	3,81	3,85	4,47	4,26	4,77	4,50
Tb	6,66	8,18	7,51	7,45	5,4181	5,91	5,70	5,67	6,12	5,30	5,72	5,72	6,88	6,93	7,28	7,03
Dy	10,49	12,82	11,03	11,45	3,0781	2,83	2,88	2,93	3,75	2,83	3,28	3,29	8,06	7,26	7,76	7,69
Ho	1,73	1,49	1,66	1,63	ND	0,01	0,01	0,01	0,06	0,05	0,06	0,06	0,80	0,77	0,84	0,80
Er	11,53	9,87	10,81	10,74	3,1037	3,92	3,52	3,52	3,18	3,63	3,41	3,41	8,21	9,69	8,92	8,94
Tm	1,43	1,52	1,37	1,44	0,3449	0,29	0,32	0,32	0,21	0,32	0,26	0,26	1,10	1,29	0,94	1,11
Yb	7,89	6,51	7,11	7,17	0,6703	0,82	0,75	0,75	0,25	0,19	0,22	0,22	5,59	4,79	5,29	5,22
Lu	2,63	2,73	2,39	2,58	2,9176	3,67	3,22	3,27	0,98	0,77	0,83	0,86	3,47	4,12	3,87	3,82

Fonte: Autora, 2020.