Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DISPONIBILIDADE DE ^{238}U E ^{232}Th NA UTILIZAÇÃO DE
FOSFOGESSO NA AGRICULTURA**

Luciano Hasimoto Malheiro

**Dissertação apresentada como parte dos
Requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações**

Orientadora: Dra. Barbara Paci Mazzilli

São Paulo

2014

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DISPONIBILIDADE DE ^{238}U E ^{232}Th NA UTILIZAÇÃO DE
FOSFOGESSO NA AGRICULTURA**

Luciano Hasimoto Malheiro

**Dissertação apresentada como parte dos
Requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações**

Orientadora: Dra. Barbara Paci Mazzilli

São Paulo

2014

À minha esposa Ely Flores e meu filho Lorenzo Yuji que são a razão para eu acordar e lutar, todos os dias, por um futuro melhor. Aos meus pais José Roberto e Shirlei, e meu irmão Marcelo que me deram o suporte durante toda formação acadêmica. Esta obra eu dedico a vocês.

AGRADECIMENTOS

A Dr.^a Barbara Paci Mazzilli pela orientação, paciência e toda a experiência que me foi passada durante o desenvolvimento desta pesquisa e demais trabalhos realizados.

A Dr.^a Cátia Heloisa Rosignoli Saueia pela confiança em minha capacidade desde a graduação, por me abrir as portas do IPEN, além de toda orientação e suporte.

Ao amigo Guilherme Henrique Groppo que foi meu companheiro nesta empreitada, com quem dividi tanto bons momentos como as dificuldades enfrentadas.

Aos M.^o Marcelo Bessa Nisti e M.^o Marcos Medrado Alencar por todo o ensinamento e ajuda durante os trabalhos no laboratório.

Aos colegas do LRA Dr. Ademar de Oliveira Ferreira, Alice Miranda Ribeiro Costa, Dr.^a Brigitte Soreanu Pecequilo, Carolina Fernanda da Silva, Crislene Mateus, M.^a Flávia Valverde Lapa, Gabriela de Jesus Lustoza, Dr.^a Joselene de Oliveira, Laíssa Adriana Bonifácio, Leandro Milhomens da Fonseca, Luana da Silva, Luiz Flávio Teixeira, Dr. Marcelo Francis Maduar, M.^o Reginaldo Aquino e Tamires Araujo Mota pelo apoio e incentivo.

Ao Dr. Godofredo Cesar Vitti e sua equipe da ESALQ pelo preparo, fornecimento e análise das amostras de solo.

Ao Luis Famato pela ajuda com os cálculos estatísticos.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A FAPESP pelo patrocínio ao projeto 2010-10587-0.

A Vale Fertilizantes S/A pelo fornecimento das amostras de fosfogesso.

DISPONIBILIDADE DE ^{238}U E ^{232}Th NA UTILIZAÇÃO DE FOSFOGESSO NA AGRICULTURA

Luciano Hasimoto Malheiro

RESUMO

O fosfogesso (FG), um subproduto da indústria de fosfato, é classificado como Material Radioativo de Ocorrência Natural Tecnologicamente Aumentado (TENORM) ou como um resíduo NORM. Ele é obtido durante o ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico para a produção de ácido fosfórico. O FG apresenta em sua composição radionuclídeos das séries de decaimento natural do U e Th: principalmente ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{232}Th , ^{210}Pb e ^{210}Po . Os produtores brasileiros estocam o FG em pilhas secas, o que representa riscos para o meio ambiente. Sendo assim, estudos foram realizados para avaliar meios de sua reutilização.

Uma possível solução para este problema é o emprego do FG na agricultura como um condicionador do solo. A entidade reguladora brasileira (CNEN) estabeleceu limites de isenção para o uso de FG na agricultura ou na indústria cimenteira: a concentração de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra deve ser inferior a 1 Bq g^{-1} . No entanto, para a sua aplicação segura, ainda é necessário assegurar que os radionuclídeos presentes no FG não estarão disponíveis para o ambiente.

Este estudo tem como objetivo verificar a disponibilidade de ^{238}U e ^{232}Th em amostras de solos com FG através de percolação com água, por meio do cálculo da fração disponível. Esta fração foi obtida pela relação entre a concentração dos radionuclídeos no lixiviado (pelo emprego de um procedimento radioquímico adaptado, publicado pela Agência Internacional de Energia Atômica - IAEA) sobre a concentração total das amostras (obtida por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental e espectrometria gama).

Os resultados demonstraram que a fração disponível dos radionuclídeos foi em todos os casos inferior a 0,2%. Isto indica que a utilização de fosfogesso como insumo agrícola não contribui para o aumento da disponibilidade de ^{238}U e ^{232}Th na água de lixiviação.

AVAILABILITY OF ^{238}U AND ^{232}Th IN THE UTILIZATION OF PHOSPHOGYPSUM IN AGRICULTURE

Luciano Hasimoto Malheiro

ABSTRACT

Phosphogypsum (PG), a byproduct of the phosphate industry, is classified as Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material (TENORM) or as a NORM waste. It is obtained during the attack of the phosphate rock with sulphuric acid for the production of phosphoric acid. PG presents in its composition radionuclides of the natural U and Th decay series: mainly ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{232}Th , ^{210}Pb and ^{210}Po . The Brazilian producers stock the PG in dry stacks, posing risks to the surrounding environment. Therefore, several studies were undertaken to evaluate viable ways of its reuse.

One possible solution to this problem is to reuse PG in agriculture as a soil conditioner. The Brazilian regulatory body (CNEN) established exemption limits for the use of PG in agriculture or cement industry: the ^{226}Ra and ^{228}Ra activity concentration should be below 1.0 Bq g^{-1} . However, for its safe application, it is still necessary to ensure that the radionuclides present in the PG will not be available to the environment.

This study aims to determine the availability of ^{238}U and ^{232}Th in samples of soils amended with PG through percolation with water, by calculating the available fraction. This fraction was obtained by the ratio of the concentration of the radionuclides in the leachate (by a radiochemical procedure based on a publication from International Atomic Energy Agency - IAEA) over the total concentration in the samples (by Instrumental Neutron Activation Analysis and gamma spectrometry).

The results demonstrated that the available fraction of the radionuclides were in all cases lower than 0.2%. This indicates that the use of phosphogypsum as agricultural input does not contribute to increase the availability of ^{238}U and ^{232}Th to the leaching water.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 A indústria de fertilizantes fosfatados	16
1.2 Minério de fosfato e a produção de fertilizantes fosfatados	17
1.3 O fosfogesso	19
2 OBJETIVO	23
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1 Coleta e preparo das amostras de solo	24
3.2 Preparo das colunas e lixiviação branda	30
3.3 Caracterização do solo e fosfogesso por análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI)	32
3.3.1 Cálculo da concentração de U e Th	33
3.3.2 Estudo da precisão e exatidão da técnica de AANI	34
3.3.3 Cálculo da concentração mínima detectável pela AANI	36
3.4 Determinação de ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado por processo radioquímico	36
3.4.1 Purificação de urânio e tório utilizando as resinas TEVA e UTEVA	37
3.4.2 Purificação de urânio e tório utilizando a resina UTEVA	45
3.5 Determinação do ^{238}U e ^{232}Th por espectrometria alfa	47
3.5.1 Determinação da eficiência da contagem alfa	48
3.5.2 Cálculo do rendimento químico para os isótopos de U e Th	49
3.5.3 Cálculo da concentração mínima detectável pelo processo radioquímico	49
3.5.4 Cálculo da concentração de ^{238}U e ^{232}Th	50
3.5.5 Estudo da precisão e exatidão das metodologias utilizadas	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1.1 – Distribuição da dose média anual para o indivíduo em decorrência da exposição à radiação natural.....	10
TABELA 1.2 – Abundância isotópica e meia-vida dos isótopos naturais do urânio.....	12
TABELA 3.1 – Coordenadas geográficas dos pontos de coleta dos dois tipos de solos.....	24
TABELA 3.2 – Resultado da análise física (granulométrica e densimétrica) dos solos.	25
TABELA 3.3 – Resultado da análise química dos solos.....	26
TABELA 3.4 – Quantidades de gesso agrícola necessárias para correção dos solos.....	28
TABELA 3.5 – Precisão e exatidão do método de AANI com os materiais de referência SL-1 e SL-3.....	35
TABELA 3.6 – Eficiência de cada câmara do espectrômetro alfa.....	48
TABELA 3.7 – Precisão e exatidão utilizando as resinas TEVA e UTEVA com solução padrão do IRD.....	51
TABELA 3.8 – Precisão e exatidão utilizando a resina UTEVA com solução padrão do IRD.....	53
TABELA 3.9 – Precisão e exatidão utilizando a resina UTEVA com o material de referência IAEA-385 Irish Sea Sediment.....	53
TABELA 4.1 – Concentração $\pm$ incerteza expandida de ^{238}U e ^{232}Th em amostras de solo, de fosfogesso e solo com fosfogesso obtidas pela técnica de AANI.....	54
TABELA 4.2 – Concentração média $\pm$ desvio padrão de ^{238}U e ^{232}Th em amostras de solo, de fosfogesso e solo com fosfogesso obtidas pela técnica de AANI.....	55
TABELA 4.3 – Concentração $\pm$ incerteza expandida e rendimento químico de ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado de amostras de solo, fosfogesso e solo com fosfogesso.....	57
TABELA 4.4 – Concentração média $\pm$ desvio padrão e fração disponível de ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado de amostras de solo, fosfogesso e solo com fosfogesso.....	58

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1.1 – Distribuição dos radionuclídeos naturais pelo ecossistema.....	12
FIGURA 1.2 – Série de decaimento natural do ^{238}U	13
FIGURA 1.3 – Série de decaimento natural do ^{232}Th	14
FIGURA 1.4 – Diagrama de bloco do beneficiamento físico da rocha fosfatada.....	18
FIGURA 1.5 – Diagrama de bloco simplificado da planta industrial para obtenção do ácido fosfórico.....	19
FIGURA 1.6 – Imagem da pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Cubatão – SP.....	20
FIGURA 1.7 – Imagem da pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Uberaba – MG.....	21
FIGURA 3.1 – Região dos pontos de coleta das amostras de solo.....	25
FIGURA 3.2 – Pesagem das doses de fosfogesso.....	29
FIGURA 3.3 – Aplicação do fosfogesso no solo.....	29
FIGURA 3.4 – Homogeneização do fosfogesso com o solo.....	29
FIGURA 3.5 – Montagem e preparo das colunas de PVC.....	30
FIGURA 3.6 – Componente ativo da resina TEVA.....	38
FIGURA 3.7 – Fator de retenção de alguns radionuclídeos em HCl e HNO_3 da resina TEVA.....	38
FIGURA 3.8 – Componente ativo da resina UTEVA.....	39
FIGURA 3.9 – Fator de retenção de alguns actinídeos em HCl e HNO_3 da resina UTEVA.....	40
FIGURA 3.10 – Metodologia de purificação de U e Th utilizando as resinas TEVA e UTEVA.....	41
FIGURA 3.11 – Cella de eletrodeposição montada.....	42
FIGURA 3.12 – Cella de eletrodeposição desmontada.....	42
FIGURA 3.13 – Aparato de eletrodeposição.....	43

FIGURA 3.14 – Fonte de energia utilizada para eletrodeposição.....	43
FIGURA 3.15 – Discos de aço inox após a eletrodeposição.....	44
FIGURA 3.16 – Detector alfa e a bomba de vácuo.....	44
FIGURA 3.17 – Câmaras do detector alfa abertas e com o disco de aço inserido.....	45
FIGURA 3.18 – Metodologia de purificação de U e Th utilizando a resina UTEVA....	46
FIGURA 3.19 – Colunas UTEVA utilizadas na purificação do urânio e tório.....	47
FIGURA 3.20 – Micro-ondas MARS5 utilizado para abertura do material de referência da IAEA.....	52

1. INTRODUÇÃO

A radiação natural é composta pelas partículas de alta energia dos raios cósmicos que atingem a atmosfera, além dos radionuclídeos originados na crosta terrestre que estão distribuídos por todo o ambiente, e que, inclusive, são parte da constituição fisiológica do organismo humano. A exposição à radiação natural é inerente à vida humana, e segundo a United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR, 2010), ela representa cerca de 70% da dose média total que um indivíduo do público recebe anualmente. Os 30% restantes são distribuídos entre as fontes de radiação de origem artificial, principalmente as utilizadas em diagnóstico e procedimentos médicos.

As fontes naturais de radiação são responsáveis por aproximadamente 2,42 mSv de dose média anual para o indivíduo do público. Deste total, a radiação cósmica contribui com 0,39 mSv e a radiação terrestre com 2,03 mSv. A exposição do homem à radiação terrestre pode ocorrer por irradiação externa e por irradiação interna, sendo que esta última pode ser subdivida em inalação e ingestão. A distribuição da dose de radiação natural está demonstrada na TAB. 1.1.

TABELA 1.1 – Distribuição da dose média anual para o indivíduo em decorrência da exposição à radiação natural.

Via de exposição		Dose (mSv ano ⁻¹)	Percentual
Radiação cósmica		0,39	16%
Radiação terrestre externa		0,48	20%
Radiação terrestre interna	Inalação	1,26	52%
	Ingestão	0,29	12%
Total		2,42	100%

Fonte: UNSCEAR, 2010.

A exposição externa terrestre provém principalmente da emissão gama dos radionuclídeos ^{40}K e das famílias do ^{238}U e ^{232}Th , que se encontram em quantidades traço no solo. A dose efetiva anual média para o público resultante dessa exposição é de 0,07 mSv em ambientes abertos e 0,41 mSv em ambientes fechados, totalizando 0,48 mSv (UNSCEAR, 2010).

Já a exposição interna pode ocorrer por inalação ou por ingestão. As doses referentes à inalação dependem da presença dos radionuclídeos das famílias do ^{238}U e ^{232}Th na forma de pó em suspensão no ar, além da inalação direta do gás radônio. Inclusive, a inalação de radônio é responsável pela maior parte da dose anual média do indivíduo do público pela ação de seus produtos de decaimento de meia-vida curta. Em relação à dose causada pela ingestão, esta resulta da presença do ^{40}K e das famílias do ^{238}U e ^{232}Th na água e alimentos. A concentração destes radionuclídeos nestes meios depende da radiação de fundo no solo, das condições climáticas e das técnicas agrícolas empregadas no cultivo (UNSCEAR, 2010).

Como pode ser observado na TAB. 1.1, a ingestão de radionuclídeos (seja por sua presença na água ou em alimentos) é responsável por 12% da dose de radiação natural que o indivíduo recebe por ano. Deste total de 0,29 mSv, o ^{40}K contribui com 0,17 mSv enquanto as séries radioativas naturais do ^{238}U e ^{232}Th com 0,12 mSv. Dito isto, é possível afirmar que 5% do total da dose oriunda da radiação natural são decorrentes da ingestão dos radioisótopos das famílias naturais do urânio e tório.

A distribuição dos radionuclídeos naturais pelo ecossistema influi diretamente na exposição humana à radiação natural, e pode ser visualizada na FIG. 1.1. Ao analisar o diagrama, é possível constatar que a origem principal destes elementos radioativos são as formações rochosas, e a partir daí, podem migrar para a atmosfera, solo ou água. Como eles estão presentes nos principais compartimentos naturais, acabam por atingir todos os níveis tróficos no meio ambiente.

Obs. RnD = radônio e descendentes

FIGURA 1.1 – Distribuição dos radionuclídeos naturais pelo ecossistema.

Fonte: Mazzilli et al., 2011.

Por seu longo tempo de meia-vida, o urânio e o tório podem ser considerados os radionuclídeos primordiais, que existem desde o surgimento da Terra. O urânio é um elemento radioativo de ocorrência natural, que pode ser encontrado em solos e rochas, na água e no ar. Em seu estado puro, consiste em três isótopos: ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U . Os demais isótopos do urânio (^{232}U , ^{233}U , ^{236}U e ^{237}U) são de origem artificial (ARGONNE, 2007; IAEA, 2013). Segundo os dados publicados pela UNSCEAR (2010), a concentração mundial média de ^{238}U no solo é de 33 Bq kg^{-1} . A abundância isotópica e a meia-vida dos isótopos naturais estão listadas na TAB. 1.2.

TABELA 1.2 – Abundância isotópica e meia-vida dos isótopos naturais do urânio.

Isótopo	Abundância isotópica	Meia-vida (anos)
^{238}U	99,28%	$4,47 \times 10^9$
^{235}U	0,72%	$7,1 \times 10^8$
^{234}U	0,0057%	$2,46 \times 10^5$

Fonte: IAEA, 2013.

O ^{238}U é o radioisótopo que apresenta maior abundância natural, cujo decaimento radioativo ocorre quase exclusivamente por emissão alfa (IAEA, 2013; UNSCEAR, 2010). A série natural de decaimento do ^{238}U pode ser observada na FIG. 1.2, sendo que os filhos de maior importância radiológica, seja por sua meia-vida, atividade específica ou estado físico, são o ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb e ^{210}Po .

FIGURA 1.2 – Série de decaimento natural do ^{238}U .

Fonte: adaptado de IAEA, 2014.

Com mais de 26 isótopos conhecidos do tório, o ^{232}Th pode ser considerado o tório natural com abundância isotópica de 100% e meia-vida de $1,4 \times 10^{10}$ anos. Outros radioisótopos de interesse da radioproteção são o ^{230}Th (filho do ^{234}U e possui meia-vida de $7,54 \times 10^4$ anos), o ^{228}Th (filho do ^{228}Ac e meia-vida de 1,91 anos) e o ^{229}Th (artificial, filho do ^{233}U e meia-vida de 7.340 anos) (ARGONNE, 2007; UNSCEAR, 2010).

O Th está naturalmente distribuído nos solos e rochas, nas águas, plantas e animais. A concentrações mundial média de ^{232}Th no solo é de 45 Bq kg^{-1} (UNSCEAR, 2010), e sua série de decaimento radioativo natural pode ser visualizada na FIG. 1.3.

FIGURA 1.3 – Série de decaimento natural do ^{232}Th .

Fonte: adaptado de IAEA, 2014.

Como os radioisótopos naturais de urânio e tório decaem principalmente por emissão de partículas alfa – que possuem alto poder ionizante e curto alcance; existe um maior risco associado quando a contaminação ocorre por via interna. Após a ingestão, parte destes radionuclídeos pode ser absorvida no intestino e distribuída através da corrente sanguínea. Se a contaminação ocorrer por inalação, a absorção é mais rápida pela passagem direta dos alvéolos pulmonares para o sangue. A porção absorvida que não foi excretada pode ficar depositada em determinados órgãos. A partir de então, além de emitirem partículas alfa, formarão outros produtos de decaimento também radioativos, causando maiores danos (ARGONNE, 2007).

No caso dos isótopos de urânio ingeridos, a maior parte é eliminada junto ao bolo fecal, sendo que apenas um pequeno percentual de 0,2 a 0,5% é absorvido. Desta fração, aproximadamente 12% ficam depositados nos rins, enquanto outros 22% depositam nos ossos. A parte que fica nos rins é excretada pela urina em alguns dias, enquanto os depósitos ósseos duram por muitos anos. Com isso, a pessoa corre algum risco de desenvolver problemas renais pela passagem de compostos solúveis com urânio, ou câncer ósseo tanto pela ação direta da radiação ionizante do ^{238}U como de seus produtos de decaimento (ARGONNE, 2007).

Para os isótopos de tório, uma parcela ainda menor é absorvida no intestino, que varia entre 0,02 e 0,05%. Após absorvido, cerca de 70% fixam-se no tecido ósseo (com meia-vida biológica de 22 anos), outros 4% no fígado, e 16% nos demais tecidos. O restante é excretado pelos rins. Desta forma, a maior preocupação decorrente da contaminação por tório é o câncer ósseo, embora estudos indiquem também a possibilidade de ocorrer desordens sanguíneas e tumores hepáticos (ARGONNE, 2007).

Os efeitos deletérios causados pela radiação ionizante podem ser classificados como determinísticos, que possuem um limiar de dose e estão relacionados com a síndrome aguda da radiação; ou estocásticos, que não possuem limiar de dose e estão envolvidos nos processos de carcinogênese. Sendo assim, qualquer exposição à radiação ionizante, por menor que seja a dose, está associada com uma probabilidade de ocorrência de um efeito indesejável (UNSCEAR, 2010). Como já dito anteriormente, a exposição interna causada pela ingestão dos radionuclídeos das famílias naturais do ^{238}U e ^{232}Th são responsáveis por cerca de 5% da dose total média anual para o indivíduo do público, e que esse valor pode sofrer variações regionais dependendo das técnicas agrícolas empregadas. Neste contexto é

importante pesquisar se os fertilizantes e seus subprodutos (em nosso caso mais especificamente o fosfogesso ou sulfato de cálcio) utilizados na agricultura brasileira podem contribuir para o aumento da radioatividade disponibilizada ao ambiente.

1.1 A indústria de fertilizantes fosfatados

Segundo publicações da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA, 2003), a produção de alimentos em 1990 foi de dois bilhões de toneladas para 5,2 bilhões de habitantes; e existe a perspectiva de que em 2025 a necessidade seja de quatro bilhões de toneladas para sustentar 8,3 bilhões de pessoas. Desta forma, a produtividade média de grãos de 2,5 toneladas por hectare em 1990, terá de passar para 4,5 toneladas por hectare para atender a demanda de alimentos em 2025. Neste cenário, o uso de fertilizantes adquire grande importância, pois estudos sugerem que seu uso adequado é responsável por um aumento aproximado de 50% na produção e produtividade das culturas.

O fósforo foi o primeiro elemento a ser utilizado como fertilizante, já que ele é absorvido de forma contínua pelas raízes de vegetais, principalmente na forma de íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} . A ausência de fósforo limita tanto o crescimento como a reprodução das plantas. Assim, os fertilizantes fosfatados são importantes para alcançar os desejados ganhos de produção agrícola, e podem ser comercializados na forma de ácido fosfórico, superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato monoamônio (MAP) e o fosfato diamônio (DAP) (Cekinski, 1990; IAEA, 2013).

Os minérios de fosfato, ou rocha fosfática, são as principais matérias-primas utilizadas na produção dos fertilizantes fosfatados. Durante esse processo, o minério passa pelas etapas de beneficiamento físico, tratamento químico e finalmente a preparação de misturas a serem aplicadas no solo. Por outro lado, existe a problemática radioativa, já que a rocha fosfática contém os radionuclídeos (RN) das séries naturais de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th , e esses RN são distribuídos entre os produtos e subprodutos (incluindo o fosfogesso) obtidos (Cekinski, 1990; Saueia et al., 2005).

Assim como os produtos da indústria dos fertilizantes fosfatados, existem outros que são naturalmente radioativos, e por isso são designados como NORM. Este é o acrônimo de “Naturally Occurring Radioactive Material” que, segundo a United States Environmental Protection Agency (EPA, 2006), pode ser definido como um material que contém qualquer

radionuclídeo primordial ou elementos radioativos tal como eles ocorrem na natureza. Como exemplos podem ser citados o urânio, tório, potássio, rádio e seus produtos de decaimento.

Dentre as principais fontes produtoras de NORM, além da indústria de fertilizantes, destacam-se a indústria do carvão, do petróleo e gás, da mineração e fundição de metais, das areias minerais, da construção e da reciclagem (WNA, 2014).

Da necessidade de melhor classificar os produtos obtidos por essas indústrias, foi introduzido o termo TENORM que designa “Technologically Enhanced NORM”. Essa sigla é referente aos produtos NORM que, em decorrência da atividade humana como fabricação, extração mineral ou processamento de água, tem sua concentração ou exposição aumentada (EPA, 2006).

Entretanto, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) defende que a utilização de ambas as siglas é confusa, principalmente quanto à necessidade de controle regulatório em termos de proteção radiológica. Desta forma, foi recomendado que o termo TENORM não fosse mais utilizado, e que NORM seja apenas aplicado para os materiais que são radioativos no sentido regulatório e não incluem aqueles que são radioativos no sentido científico e de pesquisa e desenvolvimento (IAEA, 2008).

No Brasil, as indústrias que utilizam os materiais NORM estão sujeitas às recomendações da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), que incluem o cumprimento das regulamentações sobre proteção radiológica (CNEN, 2005, 2011, 2013, 2014).

1.2 Minério de fosfato e a produção de fertilizantes fosfatados

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), é estimado que as reservas mundiais de rocha fosfática em 2012 fossem de 67 bilhões de toneladas em P_2O_5 , sendo que aproximadamente 75% (50 bilhões de toneladas) delas estão situadas no Marrocos. A reserva lavrável brasileira é de cerca de 270 milhões de toneladas, e o teor médio de P_2O_5 do minério extraído é de 12%. Deste total, 85 milhões de toneladas foram aprovados pelo DNPM em 2012, o que demonstra que as empresas que atuam no território nacional têm investido em pesquisa para descoberta de novos depósitos (DNPM, 2013).

A produção brasileira de fosfatos foi de 6,74 milhões de toneladas em 2012, o que posiciona o Brasil como o quinto maior país produtor, atrás da China, Estados Unidos, Marrocos e Rússia. Isso representou pouco mais de 3% das quase 208 milhões de toneladas produzidas mundialmente (DNPM, 2013).

A rocha fosfática apresenta baixa solubilidade em água, o que diminui a disponibilidade de P_2O_5 no solo. Tal característica impede seu uso direto como fertilizante, e é necessário que seja submetida a um tratamento físico-químico para liberar o fosfato presente em sua composição. Além disso, o baixo teor de fosfato da rocha (12%) exige um processo de beneficiamento físico para que ela possa ser utilizada nos complexos industriais de produtos fosfatados (Cekinski, 1990).

O beneficiamento é iniciado com a britagem do minério para reduzir a granulometria e facilitar a retirada de impurezas. Após isso, o minério passa por peneiras vibratórias e uma separação magnética. A parte não magnética é submetida a uma limpeza para retirar lama e areia, até se obter um concentrado de rocha fosfática com teor de cerca de 40% de P_2O_5 (Cekinski, 1990). A FIG. 1.4 demonstra em forma de diagrama este processo físico.

FIGURA 1.4 – Diagrama de bloco do beneficiamento físico da rocha fosfatada.

Fonte: Cekinski, 1990.

A Vale é a maior empresa do setor com aproximadamente 70% da produção brasileira de concentrado de rocha fosfática em 2012. Seus maiores complexos de exploração encontram-se em Tapira-MG (30% da produção), Catalão-GO (15%), Araxá-MG (16%) e Cajati-SP (8%). Já a empresa Anglo/Copebras detém 20% da produção nacional, cujo complexo fica também na cidade de Catalão-GO. Sendo assim, os maiores estados produtores são Minas Gerais (50%) e Goiás (35%) (DNPM, 2013).

A partir do concentrado de rocha é possível produzir ácido fosfórico e fertilizantes. As indústrias nacionais utilizam, em sua maioria, o processo por via úmida para a produção deste ácido. Neste processo, o concentrado de rocha é “atacado” com ácido sulfúrico, e desta forma, é obtido o ácido fosfórico além do sulfato de cálcio (ou fosfogesso) como subproduto. A reação global que define este processo está representada na equação 1.1:

Na FIG. 1.5 é apresentado o diagrama de blocos simplificado para obtenção do ácido fosfórico (Cekinski, 1990).

FIGURA 1.5 – Diagrama de bloco simplificado da planta industrial para obtenção do ácido fosfórico.

Fonte: Cekinski, 1990.

1.3 O fosfogesso

O fosfogesso (FG) é um resíduo da indústria do fosfato que pode ser classificado como NORM. Ele é obtido durante o “ataque” da rocha fosfática com ácido sulfúrico para a

produção de ácido fosfórico. Neste processo, os radionuclídeos inicialmente presentes na rocha fosfática são distribuídos entre os produtos formados, sendo que essa distribuição depende principalmente da solubilidade e características químicas de cada produto. No FG ficam retidos 90% do ^{226}Ra , 80% do ^{232}Th e ^{230}Th , 100% do ^{210}Pb e 78% do ^{210}Po (Mazzilli et al., 2000; Saueia et al., 2005; Saueia e Mazzilli, 2006).

Além da questão dos radionuclídeos, o FG possuiu outras impurezas como P_2O_5 , F, substâncias orgânicas e metais tóxicos (Pérez-López et al., 2007). Em relação aos metais, um estudo recente realizado por Saueia et al. (2012) demonstrou que as quantidades de As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Se em amostra de FG brasileiro estão abaixo dos limites estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para a classe de condicionadores de solo (MAPA, 2006).

A proporção entre o FG e o ácido fosfórico formados é de 5:1, ou seja, para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, obtêm-se também cerca de cinco toneladas de FG (Mazzilli et al., 2000; Papastefanou et al., 2006; Tayibi et al., 2009). A produção anual de FG no mundo é estimada em 160 milhões de toneladas (IAEA, 2013). No Brasil, as maiores indústrias desse setor produzem cerca de 5,5 milhões de toneladas por ano, que ficam depositadas em pilhas secas ao lado dos complexos industriais (Mazzilli et al., 2012). As FIG. 1.6 e 1.7 demonstram a proporção das pilhas de fosfogesso em comparação ao complexo industrial no qual ficam depositadas.

Obs. Escala: 1 cm = 125 m

FIGURA 1.6 – Imagem da pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Cubatão – SP.

Fonte: Google.com

Obs. Escala: 1cm = 250 m

FIGURA 1.7 – Imagem da pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Uberaba – MG.

Fonte: Google.com

Por motivo de proteção radiológica, o FG deixou de ser despejado em rios e oceanos nos principais centros produtores como União Europeia, Estados Unidos, China, Brasil, entre outros. Em decorrência, o empilhamento (tanto úmido como seco) passou a ser a principal forma de disposição do FG, sendo que as estimativas de 2006 apontavam para algo entre 2,6 e 3,7 bilhões de toneladas acumuladas em pilhas espalhadas por todo o planeta (IAEA, 2013). O principal método de disposição no Brasil é o empilhamento seco, e pode trazer riscos para o ambiente e seres humanos. Entre estes riscos podemos citar a lixiviação dos radionuclídeos e contaminação de sistemas hídricos; exposição direta dos trabalhadores à radiação gama; inalação do gás ^{222}Rn ; exposição direta do público e trabalhadores pela inalação de poeira atmosférica formada da erosão das pilhas (IAEA, 2003, 2013; Mazzilli et al., 2000). Por isso, muito tem sido pesquisado sobre os empregos do FG. Por ser considerado um rejeito abundante e de baixo custo, seu reaproveitamento é importante do ponto de vista econômico, assim como no aspecto ambiental para as grandes áreas que lhe servem de repositório (Russo, 2013; IAEA, 2013).

Os estudos apontam utilidade do FG na produção de materiais para a construção civil, na construção de rodovias, na produção de vidros e cerâmicas, como cobertura de solos para

aterros sanitários, na substituição de gesso natural e na agricultura (Le Bourlegat, 2010; IAEA, 2013).

A agricultura é certamente o destino mais comum do FG, sendo que além do Brasil, outros países como Austrália, Bangladesh, Egito, Índia, Cazaquistão, Paquistão, Espanha e Síria realizam esse tipo de reaproveitamento. É estimado que 40% de todo o FG produzido no Brasil seja empregado na agricultura (IAEA, 2013).

Entre os benefícios da utilização do FG como condicionador de solos, podem ser citados a diminuição da salinidade do solo pela substituição do sódio pelo cálcio, a prevenção de erosão e aumento da retenção de água, além de melhorar a fertilidade geral do solo (IAEA, 2013).

O CaSO_4 possui solubilidade 150 vezes maior que o calcário (2,5 e 0,014 g L⁻¹ respectivamente), e desta forma consegue atingir profundidades além dos 20 cm da superfície do solo. Nestas condições, o FG sofre dissociação em Ca^{2+} e SO_4^{2-} na solução do solo e consegue disponibilizar Ca^{2+} , que é um cátion importante no desenvolvimento radicular vegetal (Raij, 1988).

O alumínio é um metal tóxico para as plantas e possui correlação direta com a acidez do meio. Um solo rico em alumínio fica impenetrável para as raízes dos vegetais, o que limita o seu crescimento. O FG é capaz de diminuir as concentrações do íon Al^{3+} , sendo que o mecanismo mais provável para explicar este processo é a formação do complexo AlSO_4^+ , que tanto não é nocivo para as plantas, como não pode ser absorvido pelas raízes. Outra possibilidade é a presença de fluoretos, que são encontrados como impurezas no FG, e podem também complexar com o alumínio (Raij, 1988).

Cada país estabelece seus critérios para utilização do fosfogesso. Na União Europeia, o uso do FG na agricultura é utilizado em alguns países como a Espanha. Nos Estados Unidos, embora o uso do FG tenha sido proibido em 1989, algumas experiências de reutilização na agricultura têm sido realizadas na Califórnia e Flórida (IAEA, 2013). Já no Brasil, o uso de FG na agricultura foi regulamentado pela CNEN com a Resolução nº 147, com os limites estabelecidos de 1.000 Bq kg⁻¹ tanto para o ^{226}Ra como para o ^{228}Ra (CNEN, 2013).

Embora no Brasil os limites para utilização do FG na agricultura já estejam definidos, é importante continuar as pesquisas para assegurar que os radionuclídeos presentes na composição do mesmo não estarão disponíveis para o meio ambiente.

2. OBJETIVO

Esta dissertação de mestrado faz parte de uma pesquisa patrocinada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – 2010-10587-0) de título “Lixiviação de metais e radionuclídeos em colunas de solos tropicais condicionados com gesso agrícola”.

O objetivo desta dissertação é verificar se a utilização de fosfogesso na agricultura contribui com um aumento da disponibilidade de ^{238}U e ^{232}Th para o ambiente. Para tal, foi calculada a fração disponível destes radionuclídeos em amostras de solo, de fosfogesso e de solo condicionado com fosfogesso.

A caracterização radiológica (concentração total dos radionuclídeos) foi obtida pelo emprego da técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI).

A atividade que fica livre para o ambiente foi verificada por meio da lixiviação branda com água destilada das amostras acondicionadas em colunas de PVC. A solução lixiviada foi submetida a um processo radioquímico de purificação, e os radionuclídeos determinados por espectrometria alfa.

De posse destas informações, a fração disponível foi calculada pela razão entre a concentração obtida no lixiviado sobre a concentração total presente nas respectivas amostras de solo, de fosfogesso, e de solo + fosfogesso.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Coleta e preparo das amostras de solo

A coleta do solo foi realizada no dia 05 de abril de 2012 pelo Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ), sob a supervisão do Prof. Dr. Godofredo Cesar Vitti. Foram escolhidos dois tipos de solo, arenoso e argiloso, já que estes possuem perfis característicos de fertilidade e de lixiviação de nutrientes. Os locais de coleta estão localizados próximos ao município de Piracicaba – SP, que podem ser visualizados na FIG. 3.1 e suas as coordenadas exatas na TAB. 3.1. Foram coletadas amostras de diversos pontos na região delimitada, dos 25 aos 50 cm de profundidade, até formar um total de aproximadamente 150 kg para cada tipo de solo. Estas amostras totais foram quarteadas e a partir delas, retiradas tanto as alíquotas para a realização dos ensaios físico-químicos dos solos, como preparadas as amostras a serem enviadas para análise no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) em São Paulo – SP. A profundidade de coleta dos 25 aos 50 cm compreende a camada denominada subsolo, e é a região média utilizada para verificar a necessidade de correção do solo com gesso (Vitti et al., 2008). A correção desta camada é importante, já que quando o subsolo é ácido e rico em alumínio, o desenvolvimento das raízes das plantas fica restrito à camada arável (até os 20 cm de profundidade) e isso acarreta em queda de produtividade agrícola (Raij, 1988).

TABELA 3.1 – Coordenadas geográficas dos pontos de coleta dos dois tipos de solos.

Solo	Latitude	Longitude
Arenoso	22° 41' 34.23" S	47° 51' 15.72" O
Argiloso	22° 43' 32.13" S	47° 34' 17.70" O

Obs. Escala: 1 cm = 2100 m

FIGURA 3.1 – Região dos pontos de coleta das amostras de solo.

Fonte: google.com

Os solos foram acondicionados em sacos plásticos e transportados para as instalações do Grupo de Apoio à Pesquisa e Extensão (GAPE), dentro da ESALQ. Lá foram peneirados em malha de 2 mm e amostrados para a realização das análises físico-químicas.

As amostras foram analisadas no Laboratório de Análise de Solo do Departamento de Ciência do Solo (LSO) da ESALQ. Os ensaios físicos servem de base para caracterizar o solo coletado, e os resultados contidos na TAB. 3.2 comprovam a condição dos solos como arenoso e argiloso.

TABELA 3.2 – Resultado da análise física (granulométrica e densimétrica) dos solos.

Amostra	Profundidade	Granulometria			Densidade
		Areia Total	Silte	Argila Total	
	(cm)	g kg ⁻³			g cm ⁻³
Solo Arenoso	25 - 50	837	14	150	1,12
Solo Argiloso	25 - 50	215	208	577	1,19

Já as análises químicas foram importantes para a determinação da fertilidade dos solos, assim como verificar a necessidade de realizar a adubação dos mesmos. Os resultados estão apresentados nas TAB. 3.3.

TABELA 3.3 – Resultado da análise química dos solos.

Amostra	Profundidade	pH	Matéria Orgânica	P	S	K	Ca	Mg	H+Al	Al
	(cm)	(CaCl ₂)	g dm ⁻³	mg dm ⁻³		mmol _c dm ⁻³				
Solo Arenoso	25 - 50	3,8	13,0	3	14,6	0,5	7,0	1,4	42	2,6
Solo Argiloso	25 - 50	4,9	10,0	1	17,9	0,2	20,0	2,0	38	3,0

TABELA 3.3 – Resultado da análise química dos solos (continuação).

Amostra	Profundidade	SB	CTC _{potencial}	CTC _{efetiva}	V
	(cm)	mmol _c dm ⁻³			%
Solo Arenoso	25 - 50	8,9	50,9	11,5	17
Solo Argiloso	25 - 50	22,2	60,2	25,2	37

Obs. SB = soma de bases trocáveis, CTC = capacidade de troca catiônica, V = saturação por base

A TAB. 3.3 contém informações sobre o pH em solução 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂, que, para amostras de solo, apresenta resultados mais consistentes que se determinado em água. Destes valores, a acidez da amostra de solo arenoso pode ser classificada como acidez muito alta (pH < 4,3), e do solo argiloso como acidez alta (pH entre 4,4 e 5). Vale lembrar que quanto mais ácido um solo, mais empobrecido de nutrientes ele tende a ser (Raij et al., 1997; EMBRAPA, 2010).

Na continuação da TAB. 3.3, podem ser verificados os valores de capacidade de troca catiônica potencial (CTC potencial) que representa a quantidade total de cátions (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, H⁺, Al³⁺) retidos na superfície do solo em condição permutável. Já a CTC efetiva não considera o íon H⁺ que só pode ser retirado da superfície de adsorção se reagir

com hidroxilas (EMBRAPA, 2010). A análise dos valores de CTC indica que o solo arenoso tem menor capacidade de reter cátions, o que explica a característica desse tipo de solo em apresentar maior lixiviação dos elementos nele contidos. Como consequência, os nutrientes tendem a lixiviar para perfis mais profundos pela ação da água de chuva em solos arenosos (EMBRAPA, 2010).

Já a soma de bases trocáveis (SB) indica a soma dos teores de cátions permutáveis, mas apenas do Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} . Na SB estão excluídos os teores de H^{+} e Al^{3+} que são considerados tóxicos aos vegetais (EMBRAPA, 2010). Por este indicador percebe-se que o solo argiloso possui qualidade de nutrientes melhor que do solo arenoso.

A saturação por base (V) é a razão entre a SB pela CTC potencial expressa em porcentagem, e é um bom indicativo geral de fertilidade dos solos. Valores acima de 50% indicam solos férteis ou eutróficos, enquanto que valores abaixo de 50% representam os solos de pouca a média fertilidade ou distróficos (EMBRAPA, 2010). Como observado na continuação da TAB. 3.3, ambos solos possuem saturação por base abaixo de 50% (17% para solo arenoso e 37% para o argiloso), por isso se faz necessário a adubação.

No processo de correção do solo foram utilizadas duas amostras de fosfogesso produzidas pela VALE Fertilizantes: uma delas proveniente de Cubatão – SP e a outra de Uberaba – MG.

A partir do momento em que o fosfogesso é destinado ao emprego no solo, passa-se a utilizar a nomenclatura gesso agrícola (Vitti et al., 2008). Porém, para efeitos didáticos, neste trabalho as denominações fosfogesso e gesso agrícola serão consideradas como sinônimos.

As amostras foram quarteadas em alíquotas de 5 kg, sendo elas divididas entre amostras de fosfogesso (Cubatão e Uberaba), amostras de solo (arenoso e argiloso) e as amostras de solo adubadas com cada tipo de fosfogesso. A adubação das amostras de solo foi realizada com duas quantidades distintas de fosfogesso, sendo uma a dose recomendada (DOSE I) e a outra com um valor 10 vezes maior que a dose recomendada (DOSE II). A dose de gesso agrícola a ser empregada na correção do solo foi determinada utilizando o cálculo sugerido por Vitti et al. (2008), detalhado na equação 3.1.

$$NG = \left(\frac{(50 - V) \cdot CTC_{potencial}}{500} \right) \cdot 1,25 \quad (\text{equação 3.1})$$

onde:

NG = necessidade de gesso agrícola para se elevar a saturação de bases para 50% na camada de 25 a 50 cm (t ha^{-1})

V = saturação por bases atual do solo na camada de 25-50 cm (%)

CTC = capacidade de troca catiônica potencial na camada de 25 a 50 cm ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$)

De acordo com os resultados obtidos, foi elaborada a TAB. 3.4 que esquematiza a quantidade de fosfogesso aplicada em cada tipo de solo.

TABELA 3.4 – Quantidades de gesso agrícola necessárias para correção dos solos.

Solo	NECESSIDADE DE GESSO AGRÍCOLA		
	t ha^{-1}	Dose I (dose recomendada)	Dose II (10 x dose recomendada)
		g alíquota^{-1}	
Arenoso	4,14	7,39	73,90
Argiloso	1,98	3,32	33,20

As quantidades de gesso agrícola de cada procedência foram pesadas e misturadas nas amostras de 5 kg de cada repetição de solo (FIG. 3.2 e 3.3). Em seguida, cada uma foi homogeneizada mediante agitação do saco plástico como demonstrado na FIG. 3.4.

FIGURA 3.2 – Pesagem das doses de fosfogesso.

FIGURA 3.3 – Aplicação do fosfogesso no solo.

FIGURA 3.4 – Homogeneização do fosfogesso com o solo.

Terminadas a adubação e a homogeneização dos solos, as amostras foram lacradas e identificadas. A partir de então, ficaram incubadas por 15 dias na casa de vegetação do

Departamento de Ciência do Solo, da ESALQ e em seguida foram enviados para o Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA) no IPEN em São Paulo – SP.

3.2 Preparo das colunas e lixiviação branda

As colunas utilizadas no experimento foram de PVC com 14 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento. Para evitar a formação de veios preferenciais durante a percolação, foi aplicada uma camada de tinta epóxi na parte interna das colunas no sentido vertical, além de mais três faixas de tinta na horizontal sobre a camada anterior. Estas características podem ser visualizadas na FIG. 3.5.

FIGURA 3.5 – Montagem e preparo das colunas de PVC.

As colunas possuem em sua região inferior uma malha de aço inox que serve de suporte, e sobre esta, foi colocado um papel filtro quantitativo (com poros de 28 μm) e uma fina camada de fibra de acrílico para reter as partículas sólidas mais grosseiras. Enfim, cada

coluna foi preenchida com sua respectiva amostra de 5 kg, devidamente identificada e fixada em um orifício sobre a bancada. Abaixo de cada coluna foi acoplado um reservatório para coletar a solução lixiviada.

No total foram feitas 12 (doze) colunas. São duas colunas com uma origem de solo cada (arenoso e argiloso), duas colunas com uma origem distinta de fosfogesso (Cubatão e Uberaba), quatro que combinam um tipo de solo com um tipo de fosfogesso na dose I, e outras quatro com os solos e a dose II dos fosfogessos.

Após a fixação das colunas na bancada, foi adicionada a quantidade de água destilada necessária para se alcançar a capacidade de campo de cada amostra – que é o limite superior de água que o solo é capaz de reter. Este valor foi obtido experimentalmente: uma alíquota de 50 g de cada amostra foi pesada, colocada em um funil analítico forrado de papel filtro previamente saturado, e adicionado água lentamente de forma uniforme sobre sua superfície. Ao perceber a queda da primeira gota de água pelo funil, o experimento era interrompido e a quantidade de água utilizada anotada. Esse valor obtido foi multiplicado por 100 para chegar à capacidade de campo das amostras integrais de 5 kg. A quantidade de água para se atingir a capacidade de campo foi de 1,4 L para o solo arenoso, 2,1 L para o solo argiloso e 1,0 L para ambas as amostras de fosfogesso.

Ao atingir a capacidade de campo, foi formada também a denominada solução do solo – que corresponde à fração líquida do solo em que ocorre a maioria das reações químicas deste sistema. Em condições naturais, a água desta solução pode evaporar; escorrer para rios, lagos ou oceanos; ou percolar através do solo e atingir lençóis freáticos, sendo que apenas uma fração diminuta fica retida (Pérez e Campos, 2003). A solução do solo funciona como uma interface entre os nutrientes e demais elementos com o solo. Desta interação, parte dos íons e substâncias que ficam adsorvidos na superfície do solo podem solubilizar. Apenas os nutrientes (ou agentes tóxicos) que estiverem em solução ficarão disponíveis para a nutrição vegetal, cuja passagem para as plantas pode se dar por difusão, fluxo de massa ou interceptação radicular (Raij, 1988). Mesmo sendo de extrema importância, ainda existem dificuldades para se conseguir isolar a “verdadeira” solução do solo (Pérez e Campos, 2003).

Finalmente, as amostras estavam aptas para receber a água para o processo de lixiviação. A quantidade de extrator (água destilada) foi definida com base no índice pluviométrico do estado de São Paulo. O índice mensal médio é de 150 mm m^{-2} (Blain et al., 2006), que

ajustado para a área das colunas, implica em uma quantidade de 2,3 L de água. Essa quantidade foi dividida em duas frações, sendo os primeiros 1.000 mL adicionados 48 horas após alcançar a capacidade de campo das amostras, e os 1.300 mL restantes 24 horas após a adição da primeira fração.

A água destilada utilizada para a capacidade de campo e como extrator possui pH de 6,1. O efluente obtido das colunas de FG de Uberaba, FG de Cubatão, solo arenoso e solo argiloso apresentaram pH de 4,1; 3,6; 4,4 e 5,2 respectivamente; o que deixou evidente que todas as soluções lixiviadas tiveram aumento da acidez.

3.3 Caracterização do solo e fosfogesso por análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI)

A análise por ativação com nêutrons baseia-se na interação do nêutron com o núcleo alvo (elemento estável), formando um núcleo composto em um estado excitado. O núcleo composto decai quase instantaneamente para uma configuração mais estável, com a emissão de um ou mais raios gama prontos característicos. A nova configuração gera um núcleo radioativo, que também decai pela emissão de partículas alfa ou beta e/ou com um ou mais raios gama de decaimento. A radiação gama emitida apresenta energia e meia-vida próprias para cada nuclídeo radioativo formado, que serão posteriormente caracterizadas por espectrometria gama. A análise por ativação com nêutrons instrumental é uma técnica multielementar, não destrutiva, capaz de analisar diferentes tipos de matrizes. Possui alta sensibilidade e não há tratamento da amostra após a irradiação (IAEA, 2001; Saiki, 1988).

Nesta pesquisa, a técnica da AANI foi empregada para determinar a concentração total dos radionuclídeos de interesse nas amostras de solo, de fosfogesso e solo condicionado com fosfogesso. A técnica permite determinar diversos elementos, entre eles o urânio e o tório. As amostras de 5 kg de fosfogesso, solo e solo + fosfogesso recebidas da ESALQ foram quarteadas e delas retirada uma alíquota de aproximadamente 10 g. Estas novas alíquotas passaram por peneiras com malha de 60 mesh e levadas à estufa por 48 horas em 60° C. Destas amostras secas foram retiradas as amostras para irradiação.

O procedimento experimental consiste na irradiação de uma amostra junto de dois materiais de referência de atividade conhecida no reator IEA-R1 do IPEN. A massa das amostras e materiais de referência analisadas variaram entre 120 e 150 mg, que depois de

pesadas, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio. O tempo de irradiação no reator foi de 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos na faixa entre 1 e $5 \times 10^{12} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Os materiais de referência utilizados foram o SL-1 e SL-3 (Lake Sediment) fornecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

A medida da radiação gama induzida foi obtida pela utilização do detector de germânio hiperpuro Intertechique (com eficiência nominal relativa de 25% e resolução 2,1 keV para o pico de 1.332 keV do ^{60}Co) durante um período de 3.600 segundos. A primeira contagem ocorreu de 5 a 7 dias após a irradiação, sendo possível analisar o urânio. A determinação do urânio por AANI é possível pela formação do radioisótopo ^{239}Np , que tem sua concentração mensurada pela análise dos raios gama emitidos nas energias de 228,18 e 277,6 keV. A segunda contagem foi realizada 14 dias após a irradiação para detecção do tório, cuja determinação ocorre pela medida da energia gama emitida pelo ^{233}Pa no pico de 312,01 keV. As concentrações foram calculadas pela comparação das atividades obtidas nas amostras com aquelas obtidas para o mesmo elemento presentes nos materiais de referência.

3.3.1 Cálculo da concentração de U e Th

A concentração foi obtida pela comparação das áreas dos picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada e dos padrões que são irradiados juntamente, utilizando-se para o cálculo a equação 3.2:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i) \cdot e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i \cdot m_a} \quad (\text{equação 3.2})$$

onde:

C_a^i = concentração do elemento i na amostra (mg kg^{-1})

C_p^i = concentração do elemento i no padrão (mg kg^{-1})

A_a^i = área do pico do elemento i na amostra (cps)

A_p^i = área do pico do elemento i no padrão (cps)

m_a e m_p = massas da amostra e do padrão, respectivamente (g)

λ = constante de decaimento do radioisótopo (t^{-1})

t_a e t_p = diferença de tempo entre as contagens da amostra e do padrão

respectivamente (t)

3.3.2 Estudo da precisão e exatidão da técnica de AANI

Para verificar a exatidão (erro relativo) e a precisão (desvio padrão relativo) nas condições empregadas na AANI foram utilizados os mesmos materiais de referência SL-1 e SL-3, calculando-se a concentração de um em função do outro.

O valor do erro relativo, que mede o quanto o resultado obtido experimentalmente está próximo do valor certificado, foi calculado através da equação 3.3:

$$ER = \frac{|VM - VC|}{VC} . 100 \quad (\text{equação 3.3})$$

onde:

ER = erro relativo (%)

VM = valor médio experimental

VC = valor certificado

Já o desvio padrão relativo, que verifica o quanto os diferentes resultados obtidos experimentalmente variam entre si, foi obtido através da equação 3.4:

$$DPR = \frac{DP}{VM} . 100 \quad (\text{equação 3.4})$$

onde:

DPR = desvio padrão relativo (%)

DP = desvio padrão

VM = valor médio experimental

Além de avaliar a precisão e exatidão, foi calculado também o número E_n . Este número foi obtido através da equação 3.5, e os valores críticos para aceitação estão entre o intervalo de -1,0 e 1,0 (ISO, 2005).

$$E_n = \frac{VM - VC}{\sqrt{U_{med}^2 + U_{cert}^2}} \quad (\text{equação 3.5})$$

onde:

VM = valor médio experimental

VC = valor certificado

U_{med} = incerteza do valor experimental

U_{cert} = incerteza do valor certificado

Os resultados de concentração de urânio e tório nos materiais de referência obtidos pela técnica de AANI estão na TAB 3.5, sendo que eles correspondem à média e o desvio padrão da média de 36 determinações. Nesta mesma tabela é possível perceber bons valores de erro relativo tanto para U como Th nos dois materiais de referência, assim como resultados aceitáveis de desvio padrão relativo. Em todos os casos, o número E_n esteve no intervalo crítico de -1,0 e 1,0.

TABELA 3.5 – Precisão e exatidão do método de AANI com os materiais de referência SL-1 e SL-3.

Elemento Químico	Valor médio (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	95% Intervalo de confiança (mg kg ⁻¹)	Erro relativo (%)	Desvio padrão relativo (%)	Número E_n
SL-1						
U	3,9±0,4	4,02	3,69-4,35	3,0	10,3	-0,23
Th	13,4±1,0	14	13-15	4,3	7,5	-0,42
SL-3						
U	2,4±0,3	2,3	2,08-2,52	4,4	8,3	0,27
Th	7,3±0,6	7	6,5-7,5	4,3	8,2	0,38

3.3.3 Cálculo da concentração mínima detectável pela AANI

A concentração mínima detectável (CMD) para U e Th por AANI, sob as condições em que foram realizadas as medidas neste trabalho para a análise das amostras, foi calculado utilizando-se os materiais de referência SL-1 e SL-3, segundo a equação 3.6 (Keith et al., 1983).

$$CMD = \frac{3 \cdot V \cdot \sqrt{Bg}}{T \cdot C} \quad (\text{equação 3.6})$$

onde:

CMD = concentração mínima detectável (mg kg^{-1})

V = valor certificado (mg kg^{-1})

Bg = contagem da radiação de fundo no fotopico do elemento de interesse (cps)

T = tempo de contagem (s)

C = contagens no fotopico do elemento de interesse (cps)

3 = nível de confiança entre o valor certificado e o valor determinado

Os valores obtidos de CMD por espectrometria gama para o U foram de 0,9 e 0,6 mg kg^{-1} para os materiais de referência SL-1 e SL-3 respectivamente. Já para o Th os valores foram de 0,5 e 0,4 mg kg^{-1} para a mesma ordem dos materiais.

3.4 Determinação de ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado por processo radioquímico

As soluções obtidas a partir da lixiviação das amostras nas colunas de PVC foram vigorosamente agitadas para então ser retirada uma alíquota de 50 mL. Em seguida foram adicionados os traçadores e os carregadores que tem função de servir de base para o cálculo do rendimento químico do processo radioquímico. Foram adicionados 500,0 mg de traçador ^{232}U com atividade de 0,8989 Bq g^{-1} , 500,0 mg de ^{229}Th com atividade de 0,6264 Bq g^{-1} e 200,0 mg de ^{209}Po com atividade de 1,7251 Bq g^{-1} , além de 1000 μL de carregador de Pb^{+2} e 1000 μL de Ra^{+2} , ambos na concentração de 20 mg mL^{-1} . Todos os traçadores foram certificados e cedidos pelo Instituto de Radiometria e Dosimetria (IRD). Esta

solução foi evaporada em chapa aquecedora em 80 °C e tratada com 2 mL de HNO₃ concentrado e 6 gotas de H₂O₂ por três vezes para eliminar ao máximo os interferentes orgânicos. Após o último tratamento, foi ressuspensa em 30 mL de HCl 2 mol L⁻¹ para ser submetida à primeira etapa de purificação.

A separação dos radionuclídeos de interesse foi baseada no documento da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA/AQ/34) denominado “A procedure for the sequential determination of radionuclides in phosphogypsum” (IAEA, 2014). Essa metodologia de purificação sequencial consiste, de forma resumida, na passagem da solução preparada na coluna de troca iônica com a resina Sr Spec da Eichrom condicionada em meio HCl 2 mol L⁻¹. Nestas condições o Po e Pb ficam retidos enquanto os isótopos de U, Th e Ra seguem no efluente. Este efluente foi tratado e suspenso em meio HNO₃ 3 mol L⁻¹ para então ser percolado na coluna TEVA da Eichrom. Desta forma o tório fica retido enquanto o U e Ra seguem. Ainda em meio HNO₃ 3 mol L⁻¹ o novo efluente é percolado na coluna UTEVA da Eichrom, sendo que o U fica retido e o Ra passa pela resina. Em cada resina onde ficaram retidos seus respectivos radionuclídeos, são adicionados os devidos reagentes para proceder com sua eluição. Finalmente os elementos sofrem um processo de concentração para então calcular sua atividade.

Entretanto, a metodologia para purificação do Th na resina TEVA não demonstrou exatidão satisfatória. Assim, uma nova metodologia baseada na separação tanto do U como do Th apenas na coluna UTEVA foi testada e os resultados mostraram-se mais exatos. Ambas as metodologias serão descritas a seguir.

3.4.1 Purificação de urânio e tório utilizando as resinas TEVA e UTEVA

Os isótopos de urânio e tório precisam passar por um processo que os separe quantitativamente. No caso desta pesquisa foi utilizada a cromatografia por troca iônica, que consiste na separação dos elementos por sua afinidade química entre a fase móvel e a estacionária. A fase estacionária consiste de uma resina de troca iônica, que mantém retido os radioisótopos que lhes são afins, enquanto a fase móvel é aquela que atravessa a coluna e torna-se o percolado a ser utilizado nas próximas etapas da análise.

Para a purificação do tório nesta primeira metodologia foi utilizada a resina TEVA da Eichrom. Seu componente ativo é uma amina quaternária alifática na forma líquida como

mostrado na FIG. 3.6. Já a FIG. 3.7 demonstra seu fator de retenção para U e Th em HCl e HNO_3 .

FIGURA 3.6 – Componente ativo da resina TEVA.

FIGURA 3.7 – Fator de retenção de alguns radionuclídeos em HCl e HNO_3 da resina TEVA.

A solução que foi obtida da passagem da amostra pela resina Sr-Spec contém os isótopos de urânio, tório e rádio, ressaltando que tanto o chumbo e o polônio ficaram retidos. Essa solução foi levada à secar em chapa aquecedora e o resíduo dissolvido em 20 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} . Em seguida a amostra foi percolada na coluna TEVA já previamente condicionada com a passagem de 20 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} . Após a amostra, foram adicionados à coluna mais 10 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} , além de 5 mL de HNO_3 2,5 mol L^{-1} . Nesta etapa o tório fica retido enquanto o urânio e rádio são recolhidos em outro béquer. O tório foi eluído da coluna TEVA com a passagem de 20 mL de HCl 9 mol L^{-1} , seguido de 5 mL de HCl 6 mol L^{-1} .

Já para a purificação do urânio foi empregada a resina UTEVA da Eichrom. Seu componente ativo, que forma complexos de nitrato na presença dos actinídeos, pode ser visualizado na FIG. 3.8. A FIG. 3.9 demonstra seu fator de retenção para U e Th em HCl e HNO_3 .

FIGURA 3.8 – Componente ativo da resina UTEVA.

Acid dependency of k' for various ions at 23-25°C.

UTEVA Resin

FIGURA 3.9 – Fator de retenção de alguns actínídeos em HCl e HNO_3 da resina UTEVA.

Assim como ocorreu com a TEVA, a UTEVA também precisou de prévio condicionamento com 20 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} . O conteúdo do béquer da etapa anterior que continha urânio e rádio foi carregado na coluna UTEVA, que posteriormente foi acrescida de mais 10 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} e 5 mL de HCl 9 mol L^{-1} . O efluente obtido desta etapa é separado para a análise do rádio, enquanto o urânio fica retido na resina. Sua eluição foi obtida com a passagem de 30 mL de HCl 0,01 mol L^{-1} . A FIG. 3.10 ilustra de forma esquemática a separação de U e Th utilizada nesta metodologia com as resinas TEVA e UTEVA.

FIGURA 3.10 – Metodologia de purificação de U e Th utilizando as resinas TEVA e UTEVA.

As soluções finais contendo urânio e tório, respectivamente, foram evaporadas até a secura em chapa aquecedora. Então foram tratadas com 2 mL de HNO_3 concentrado e 6 gotas de H_2O_2 e levadas a secura novamente. Esse procedimento foi realizado 3 vezes e após o último tratamento, ressuspendido em 10 mL de uma solução a 10% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com pH ajustado em 2,0.

Estas soluções foram transferidas para uma cela de eletrodeposição, constituída de um cilindro de lucite, cônico em seu interior; acoplado em uma base de latão, em cujo centro é encaixado o disco de aço inoxidável. O disco atua como cátodo, enquanto um fio de platina mergulhado na solução atua como ânodo. As FIG. 3.11 e 3.12 demonstram a cela montada e desmontada respectivamente.

FIGURA 3.11 – Cella de eletrodeposição montada.

FIGURA 3.12 – Cella de eletrodeposição desmontada.

A eletrodeposição do urânio e do tório foram realizadas sob corrente de 1,0 A durante um período de uma hora, como pode ser visualizado nas FIG. 3.13 e 3.14. Um minuto antes do término é adicionado 1 mL de NH_4OH concentrado para a fixação do depósito.

FIGURA 3.13 – Aparato de eletrodeposição.

FIGURA 3.14 – Fonte de energia utilizada para eletrodeposição.

Ao fim do processo a cela é desmontada, o disco de aço inox lavado com álcool e água deionizada, e colocado chapa aquecedora em torno de 100 °C por 5 minutos para retirar o excesso de solução. Finalmente a fonte é levada para a contagem alfa no detector de superfície Alpha Analyst da Canberra por 80.000 segundos. Na FIG. 3.15 estão

demonstrados exemplos de discos de aço inox após o processo de eletrodeposição. Já nas FIG. 3.16 e 3.17 pode verificar os detalhes do detector alfa.

FIGURA 3.15 – Discos de aço inox após a eletrodeposição.

FIGURA 3.16 – Detector alfa e a bomba de vácuo.

FIGURA 3.17 – Câmaras do detector alfa abertas e com o disco de aço inserido.

3.4.2 Purificação de urânio e tório utilizando a resina UTEVA

Uma segunda metodologia para separação dos radionuclídeos foi avaliada. Ela é baseada no procedimento descrito por Casacuberta et al. (2012), que preconiza a separação tanto do tório como do urânio na mesma resina: a UTEVA. Como a resina proposta é a mesma que já estava em uso para separação do urânio, percebe-se que algumas etapas são comuns aos dois métodos.

A solução obtida da resina Sr-Spec foi evaporada até a secura e suspensa em 10 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} . Esta quantidade foi carregada na resina UTEVA previamente condicionada com 20 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} , e lavada com mais duas alíquotas de 5 mL do mesmo ácido. Nestas condições, tanto o urânio como o tório ficam retidos na resina, enquanto o rádio e demais interferentes passam com o eluido. Este efluente foi recolhido para a posterior análise do rádio.

Em seguida foram adicionados 5 mL de HCl 9 mol L^{-1} e mais 25 mL de uma solução de HCl 5 mol L^{-1} e Ácido Oxálico 0,05 mol L^{-1} para eluir o tório. Finalmente temos a retirada

do urânio da coluna com a adição de 20 mL de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A eletrodeposição e a contagem alfa dos radionuclídeos não foi alterada quando comparada com o descrito no item 3.4.1.

Esta metodologia de separação do U e Th utilizando apenas a resina UTEVA está esquematizada na FIG. 3.18. Na FIG. 3.19 é possível visualizar o aparato que foi empregado nesta pesquisa, que consistiu de uma série de seis colunas com a resina UTEVA.

FIGURA 3.18 – Metodologia de purificação de U e Th utilizando a resina UTEVA.

3.5.1 Determinação da eficiência da contagem alfa

A contagem alfa foi realizada no detector Alpha Analyst marca Canberra. Para o cálculo de sua eficiência foi utilizada uma fonte calibrada de ^{241}Am com atividade nominal de 5,55 kBq, fornecida pela Amersham International. A equação 3.7 define a eficiência de cada uma das oito câmaras.

$$Ef = \frac{C_f}{t.A_f} \quad (\text{equação 3.7})$$

onde:

Ef = eficiência do sistema de detecção

C_f = contagem da fonte (cps)

t = tempo (s)

A_f = atividade da fonte (Bq)

Cada câmara teve a atividade contada por 300 segundos, sendo os resultados obtidos de eficiência compilados na TAB. 3.6.

TABELA 3.6 – Eficiência de cada câmara do espectrômetro alfa.

Câmara	Centróide	Contagem (cps)	Eficiência
1A	810	350528	22,9%
1B	810	361040	23,6%
2A	808	412529	26,9%
2B	812	356101	23,3%
3A	808	344910	22,5%
3B	808	356943	23,3%
4A	812	356343	23,3%
4B	813	355742	23,2%

3.5.2 Cálculo do rendimento químico para os isótopos de U e Th

Como é comum a ocorrência de perda de radionuclídeos durante um processo radioquímico, são utilizados traçadores de atividade conhecida como detalhado no item 3.4. Eles servem de base para o cálculo do rendimento químico, que corrige o valor obtido na contagem alfa. A equação 3.8 define o rendimento químico.

$$RQ = \frac{C_t}{t.Ef.A_t} \quad (\text{equação 3.8})$$

onde:

RQ = rendimento químico

C_t = número de contagens do traçador (cps)

t = tempo (s)

Ef = eficiência do sistema de detecção

A_t = atividade do traçador (Bq)

3.5.3 Cálculo da concentração mínima detectável pelo processo radioquímico

Para o cálculo da concentração mínima detectável (CMD) de ^{238}U e ^{232}Th das análises realizadas por espectrometria alfa, foi aplicado o mesmo procedimento radioquímico descrito no item 3.4.2. Entretanto, ao invés de analisar as amostras obtidas pela lixiviação das colunas, foram analisadas amostras de 100 mL de água destilada. Esta mesma água foi empregada no processo de lixiviação das amostras em coluna de PVC. O tempo de contagem no detector alfa foi de 200.000 segundos.

A equação 3.9 foi utilizada para o cálculo da CMD por espectrometria alfa (Currie, 1968; Almeida e Tauhata, 2013).

$$CMD = \frac{4,66 \cdot \sqrt{Bg}}{Ef \cdot RQ \cdot m \cdot t} \quad (\text{equação 3.9})$$

onde:

CMD = concentração mínima detectável (Bq L⁻¹)

Bg = número de contagens da radiação de fundo (cps)

Ef = eficiência do sistema de detecção

RQ = rendimento químico

m = massa (L)

t = tempo (s)

4,66 = número que expressa o nível de confiança associado de 95%

As análises para determinação da CMD foram realizadas em triplicata, sendo que os valores médios calculados para ²³⁸U e ²³²Th foram de 3,1 e 15 mBq L⁻¹ respectivamente.

3.5.4 Cálculo da concentração de ²³⁸U e ²³²Th

A concentração de ²³⁸U e ²³²Th nas amostras foi calculada através da equação 3.10.

$$C_{Rn} = \frac{R_{Rn}}{Ef \cdot RQ \cdot t \cdot m} \quad (\text{equação 3.10})$$

onde:

C_{Rn} = concentração do radionuclídeo (Bq L⁻¹)

R_{Rn} = número de contagens do radionuclídeo (cps)

m = massa (L)

t = tempo (s)

Ef = eficiência do sistema de detecção

RQ = rendimento químico

3.5.5 Precisão e exatidão das metodologias utilizadas

Para a determinação da exatidão (erro relativo), precisão (desvio padrão relativo) e número E_n dos métodos radioquímicos foram realizados ensaios que consistem em aplicar os mesmos procedimentos descritos nos itens 3.4, 3.4.1 e 3.4.2. Porém, ao invés de analisar a solução lixiviada das colunas de PVC, foram analisados materiais de referência com atividade conhecida.

As equações utilizadas para o cálculo do erro relativo, do desvio padrão relativo e do número E_n são as mesmas já descritas no item 3.3.2.

Para validar a primeira metodologia, que utiliza as resinas TEVA e UTEVA, foram analisadas soluções padrão fornecidas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). As soluções analisadas possuem $3,24 \pm 0,48 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{238}U e $0,80 \pm 0,12 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{232}Th , sendo que os ensaios foram realizados em triplicata. Os resultados médios $\pm$ desvio padrão, os respectivos erro relativo, desvio padrão relativo e número E_n obtidos encontram-se na TAB. 3.7.

TABELA 3.7 – Precisão e exatidão utilizando as resinas TEVA e UTEVA com solução padrão do IRD.

Radionuclídeo	Valor médio (Bq kg^{-1})	Valor certificado (Bq kg^{-1})	Erro relativo (%)	Desvio padrão relativo (%)	Rendimento químico (%)	Número E_n
^{238}U	$3,13 \pm 0,21$	$3,24 \pm 0,48$	3,4	6,7	69-80	-0,21
^{232}Th	$1,22 \pm 0,15$	$0,80 \pm 0,12$	52,5	12,3	12-36	2,19

Os resultados demonstram boa precisão e exatidão para ^{238}U , além do bom rendimento químico. Por outro lado, o ^{232}Th obteve precisão aceitável, mas exatidão insatisfatória. Pelo critério do número E_n , o resultado para tório também não foi aceito. O rendimento químico obtido nas análises de tório também não foi tão alto como do urânio.

Este alto valor de erro relativo foi o responsável pela avaliação da segunda metodologia, baseada na separação dos dois radionuclídeos apenas na coluna UTEVA.

Já para determinar a precisão e exatidão desta segunda metodologia (somente com a UTEVA), foram analisadas soluções padrão do IRD com atividades de $1,52 \pm 0,23 \text{ Bq kg}^{-1}$

para ^{238}U e $1,60 \pm 0,24 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{232}Th . Estas análises foram realizadas em quadruplicata. Além disso, esta metodologia também foi validada com o material de referência IAEA-385 Irish Sea Sediment, com concentrações de 29 Bq kg^{-1} de ^{238}U e $33,7 \text{ Bq kg}^{-1}$ de ^{232}Th . Neste caso, a análise foi realizada em triplicata.

Para analisar o material de referência da IAEA, foi necessário “digerir” as amostras no micro-ondas MARS5 da CEM, ilustrado na FIG. 3.20. Foram pesados 0,5 g do material e transferidos para os tubos específicos do aparelho. Em seguida foram adicionados 10 mL de HNO_3 concentrado, sendo os tubos devidamente lacrados e levados ao suporte que fica acondicionado no micro-ondas. As amostras foram então submetidas ao programa MBN1 que consiste de 15 minutos em temperatura crescente de até 200°C e mais 10 minutos em temperatura de 200°C .

FIGURA 3.20 – Micro-ondas MARS5 utilizado para abertura do material de referência da IAEA.

Os resultados médios $\pm$ desvio padrão, os respectivos erro relativo, desvio padrão relativo e número E_n obtidos para as análises dos materiais de referência do IRD e da IAEA encontram-se nas TAB. 3.8 e 3.9 respectivamente.

TABELA 3.8 – Precisão e exatidão utilizando a resina UTEVA com solução padrão do IRD.

Radionuclídeo	Valor médio (Bq kg ⁻¹)	Valor certificado (Bq kg ⁻¹)	Erro relativo (%)	Desvio padrão relativo (%)	Rendimento químico (%)	Número E _n
²³⁸ U	1,61±0,10	1,52±0,23	5,9	6,2	84-88	0,36
²³² Th	1,55±0,17	1,60±0,24	3,1	10,9	13-29	-0,17

A precisão e exatidão para ²³⁸U são similares para as duas metodologias utilizando-se soluções padrão do IRD, e estão em bom acordo com os valores certificados. A maior diferença pode ser notada para o ²³²Th que apresentou resultados melhores para exatidão utilizando apenas a resina UTEVA, mesmo que o rendimento químico não tenha aumentado. Tanto para ²³⁸U e ²³²Th o valor de número E_n esteve dentro do intervalo de aceitação.

TABELA 3.9 – Precisão e exatidão utilizando a resina UTEVA com o material de referência IAEA-385 Irish Sea Sediment.

Radionuclídeo	Valor médio (Bq kg ⁻¹)	Valor certificado (Bq kg ⁻¹)	95% Intervalo de confiança (Bq kg ⁻¹)	Erro relativo (%)	Desvio padrão relativo (%)	Rendimento químico (%)	Número E _n
²³⁸ U	29,7±1,8	29	28-30	2,4	6,1	65-97	0,35
²³² Th	33,6±3,3	33,7	32,8-33,9	0,3	9,8	15-30	-0,03

Ao analisar o material de referência IAEA-385, foram obtidos boa precisão e exatidão para ²³⁸U e ²³²Th, assim como o número E_n. O rendimento químico do tório foi similar ao obtido com as outras metodologias e amostras.

Desta forma, ficou constatado que a metodologia baseada na separação de urânio e tório na resina UTEVA é a opção mais confiável, mesmo que o rendimento químico do tório tenha sido mais baixo se comparado com outros autores como Oliveira e Carvalho (2006) e Casacuberta et al. (2012), que utilizaram procedimentos similares. Além disso, apresenta vantagens de ser consideravelmente mais rápida e economicamente mais viável, já que utiliza menos reagentes químicos e apenas uma resina de troca iônica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da concentração total de U e Th obtidos pela técnica de AANI nas amostras de solo, de fosfogesso e solo + fosfogesso foram convertidos para transformar a concentração em mg kg^{-1} para atividade em Bq kg^{-1} , sendo os fatores de 12,4 e 4,073 Bq para cada $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de ^{238}U e ^{232}Th respectivamente (Bonotto et al., 2009). Estes valores estão dispostos nas TAB. 4.1 e 4.2, sendo que a primeira expõe os valores obtidos em cada análise e a segunda os valores médios.

TABELA 4.1 – Concentração $\pm$ incerteza expandida de ^{238}U e ^{232}Th em amostras de solo, de fosfogesso e solo com fosfogesso obtidas pela técnica de AANI.

Tipo de Amostra	^{238}U (Bq kg^{-1})	^{232}Th (Bq kg^{-1})
FG Cubatão	< 7	215 ± 9
	< 7	212 ± 9
	< 7	204 ± 8
FG Uberaba	< 7	78 ± 3
	< 7	86 ± 4
	< 7	94 ± 4
Solo arenoso	10 ± 2	12 ± 1
	12 ± 2	14 ± 1
	10 ± 2	15 ± 1
Solo arenoso + FG Cubatão – Dose I	9 ± 1	21 ± 1
	< 7	16 ± 1
	10 ± 1	18 ± 1
Solo arenoso + FG Cubatão – Dose II	11 ± 2	22 ± 1
	9 ± 2	20 ± 1
	15 ± 2	16 ± 1
Solo arenoso + FG Uberaba – Dose I	8 ± 1	15 ± 1
	< 7	15 ± 1
	< 7	16 ± 1
Solo arenoso + FG Uberaba – Dose II	10 ± 2	17 ± 1
	8 ± 2	13 ± 1
	8 ± 2	16 ± 1
Solo argiloso	41 ± 2	52 ± 2
	38 ± 2	53 ± 2
	41 ± 2	52 ± 2
Solo argiloso + FG Cubatão – Dose I	51 ± 6	50 ± 2
	53 ± 6	49 ± 2
	50 ± 6	48 ± 2
Solo argiloso + FG Cubatão – Dose II	49 ± 7	52 ± 2
	53 ± 7	54 ± 2
	51 ± 8	52 ± 2
Solo argiloso + FG Uberaba – Dose I	55 ± 6	50 ± 2
	58 ± 7	46 ± 2
	51 ± 6	41 ± 2
Solo argiloso + FG Uberaba – Dose II	40 ± 4	51 ± 2
	44 ± 4	52 ± 2
	44 ± 4	47 ± 2

TABELA 4.2 – Concentração média $\pm$ desvio padrão de ^{238}U e ^{232}Th em amostras de solo, de fosfogesso e solo com fosfogesso obtidas pela técnica de AANI.

Tipo de Amostra	^{238}U (Bq kg⁻¹)	^{232}Th (Bq kg⁻¹)
FG Cubatão	< 7	210 $\pm$ 6
FG Uberaba	< 7	86 $\pm$ 8
Solo arenoso	11 $\pm$ 1	14 $\pm$ 2
Solo arenoso + FG Cubatão – Dose I	10 $\pm$ 2	18 $\pm$ 3
Solo arenoso + FG Cubatão – Dose II	12 $\pm$ 3	19 $\pm$ 3
Solo arenoso + FG Uberaba – Dose I	< 7	15 $\pm$ 1
Solo arenoso + FG Uberaba – Dose II	9 $\pm$ 1	15 $\pm$ 2
Solo argiloso	40 $\pm$ 2	52 $\pm$ 1
Solo argiloso + FG Cubatão – Dose I	51 $\pm$ 2	49 $\pm$ 1
Solo argiloso + FG Cubatão – Dose II	51 $\pm$ 2	53 $\pm$ 1
Solo argiloso + FG Uberaba – Dose I	55 $\pm$ 4	46 $\pm$ 5
Solo argiloso + FG Uberaba – Dose II	43 $\pm$ 2	50 $\pm$ 3

A análise da TAB. 4.2 permite observar que foi detectado tório nas amostras de fosfogesso, sendo que a de Cubatão possui 2,5 vezes mais que a de Uberaba. Por outro lado, os resultados para ^{238}U foram abaixo da concentração mínima detectável (CMD). Tal resultado é esperado, já que por motivo de afinidade química, a maior parte do tório segue com o fosfogesso, enquanto o urânio fica com o ácido fosfórico durante o ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico na produção de fertilizantes (Mazzilli et al., 2000; Saueia et al., 2005; Saueia e Mazzilli, 2006). As diferenças nas concentrações de tório podem ser explicadas pela origem distinta de cada rocha fosfática utilizada na produção do respectivo fosfogesso.

Os resultados das análises dos solos não permitem estabelecer uma relação direta entre a adição de fosfogesso com uma maior atividade de U ou Th. Desta forma, foram realizadas análises estatísticas de cada conjunto de radionuclídeos com seu respectivo solo. Pelo baixo número de resultados de cada conjunto (n=5), foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk que verificou a distribuição normal em todos os casos. Por meio do teste de Student t, foi testada a hipótese nula de que os valores de cada distribuição fossem iguais, porém esta

hipótese foi sempre refutada. Enfim, foi realizado o teste ANOVA que verifica o grau de semelhança entre a variância da amostra de solo em relação a das misturas de solo + FG, sendo que os resultados de significância obtidos foram de 0,503; 0,319; 0,174 e 0,495 para ^{238}U e ^{232}Th em solo arenoso e ^{238}U e ^{232}Th em solo argiloso, respectivamente. Destas análises, pode-se afirmar que, embora a concentração dos radionuclídeos nas amostras de solo não sejam estatisticamente iguais aos das amostras condicionadas com fosfogesso, a semelhança entre eles é significativa.

Ao analisar cada grupo de solo separadamente, percebe-se que o solo argiloso apresenta maior atividade dos radionuclídeos pesquisados que o solo arenoso. A razão entre a concentração da amostra de solo argiloso sobre a de solo arenoso é de aproximadamente 4 vezes para ^{238}U e de 3 vezes para ^{232}Th . Tais resultados são compatíveis com as pesquisas realizadas por Jacomino et al. (2009), que ao calcular a mesma razão acima (concentração dos RN nas amostras de solo argiloso sobre as de solo arenoso), obtiveram fatores aproximados de 3 tanto para ^{238}U como ^{232}Th .

A adsorção de U e Th nos solos tem uma correlação positiva com maiores proporções de argila e matéria orgânica. Na argila, esses radionuclídeos podem adsorver por troca iônica em sua superfície, ou por formação de complexos firmemente aderidos. Já os compostos orgânicos atuam como coletores naturais de elementos radioativos; mas também podem formar complexos orgânicos ou coloides, aumentando a sua mobilidade (Rachkova et al., 2010; Mitchell et al., 2013; Peixoto, 2013). Embora os teores de matéria orgânica nos solos amostrados sejam aproximados (13 e 10 g dm⁻³ para os solos arenoso e argiloso respectivamente), o teor de argila do solo argiloso é quase quatro vezes maior que do solo arenoso, e contribui para a maior concentração dos radionuclídeos.

Além disso, a adsorção de radionuclídeos em solos ácidos está diretamente relacionada com sua capacidade de troca catiônica (Rachkova et al., 2010); o que condiz com a maior CTC do solo argiloso analisado.

Pela comparação dos valores de concentração dos radionuclídeos no mesmo tipo de solo, é possível perceber sua coerência geológica. No solo arenoso a concentração de ^{238}U e ^{232}Th são de 11 e 14 Bq kg⁻¹ respectivamente, enquanto no solo argiloso são de 40 e 52 Bq kg⁻¹ para a mesma ordem dos radionuclídeos. Isso pode ser explicado pelo fato de que o ^{238}U e ^{232}Th podem ocorrer na natureza em estado de oxidação tetravalente e seus íons possuem

raios semelhantes. Assim, esses elementos podem se substituir no solo sem maiores dificuldades (Mitchell et al., 2013).

Em seguida serão apresentados na TAB. 4.3 os resultados de concentração obtidos pela análise em triplicata do lixiviado, que representam a parte de ^{238}U e ^{232}Th que a água foi capaz de extrair do solo. A TAB. 4.4 demonstra os valores de concentração médios $\pm$ desvio padrão no lixiviado para cada tipo de amostra; assim como o respectivo resultado da fração disponível, que foi calculada pela razão entre a concentração dos radionuclídeos no lixiviado (Bq L^{-1}) sobre a concentração total obtida nas amostras (Bq kg^{-1}). Como a extração dos radionuclídeos nas colunas foi obtida pela passagem de água destilada, cuja densidade é praticamente $1,0 \text{ g mL}^{-1}$, as unidades de atividade no lixiviado e nas amostras de solo e FG podem ser consideradas equivalentes.

TABELA 4.3 – Concentração $\pm$ incerteza expandida e rendimento químico de ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado de amostras de solo, fosfogesso e solo com fosfogesso.

Tipo de Amostra	^{238}U		^{232}Th	
	Atividade (mBq L^{-1})	Rendimento Químico (%)	Atividade (mBq L^{-1})	Rendimento Químico (%)
FG Cubatão	325 $\pm$ 23	82	31 $\pm$ 18	11
	359 $\pm$ 25	82	< 15	19
	343 $\pm$ 25	63	26 $\pm$ 11	20
FG Uberaba	1539 $\pm$ 69	78	47 $\pm$ 21	12
	1720 $\pm$ 77	74	29 $\pm$ 13	11
	1643 $\pm$ 70	92	40 $\pm$ 16	14
Solo arenoso	5,6 $\pm$ 2,8	77	< 15	14
	8,6 $\pm$ 3,5	78	< 15	19
	6,3 $\pm$ 3,1	68	< 15	16
Solo arenoso + FG Cubatão – Dose I	7,5 $\pm$ 3,1	86	< 15	14
	6,4 $\pm$ 2,9	72	25 $\pm$ 11	22
	10,0 $\pm$ 3,8	76	16 $\pm$ 9	17
Solo arenoso + FG Cubatão – Dose II	7,5 $\pm$ 2,6	72	< 15	16
	11,7 $\pm$ 4,2	74	< 15	21
	< 3,1	70	< 15	20
Solo arenoso + FG Uberaba – Dose I	5,5 $\pm$ 2,8	80	19 $\pm$ 13	12
	< 3,1	71	22 $\pm$ 12	15
	4,2 $\pm$ 2,1	77	17 $\pm$ 10	16
Solo arenoso + FG Uberaba – Dose II	6,4 $\pm$ 2,9	84	25 $\pm$ 14	13
	3,7 $\pm$ 2,1	76	25 $\pm$ 9	31
	< 3,1	91	30 $\pm$ 12	30

TABELA 4.3 – Concentração $\pm$ incerteza expandida e rendimento químico de ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado de amostras de solo, fosfogesso e solo com fosfogesso (continuação).

Tipo de Amostra	^{238}U		^{232}Th	
	Atividade (mBq L ⁻¹)	Rendimento Químico (%)	Atividade (mBq L ⁻¹)	Rendimento Químico (%)
Solo argiloso	< 3,1	73	< 15	10
	< 3,1	77	< 15	12
	< 3,1	60	< 15	10
Solo argiloso + FG Cubatão – Dose I	< 3,1	77	< 15	10
	< 3,1	80	< 15	11
	< 3,1	79	< 15	15
Solo argiloso + FG Cubatão – Dose II	< 3,1	81	< 15	17
	< 3,1	74	< 15	21
	< 3,1	77	< 15	17
Solo argiloso + FG Uberaba – Dose I	< 3,1	73	20 $\pm$ 6	13
	< 3,1	75	16 $\pm$ 11	14
	< 3,1	78	22 $\pm$ 10	24
Solo argiloso + FG Uberaba – Dose II	5,6 $\pm$ 2,8	77	< 15	15
	4,3 $\pm$ 2,5	75	< 15	24
	4,1 $\pm$ 2,3	69	< 15	10

TABELA 4.4 – Concentração média $\pm$ desvio padrão e fração disponível de ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado de amostras de solo, fosfogesso e solo com fosfogesso.

Tipo de Amostra	^{238}U		^{232}Th	
	Ativ. no Lixiviado (mBq L ⁻¹)	Fração disponível (%)	Ativ. no Lixiviado (mBq L ⁻¹)	Fração disponível (%)
FG Cubatão	342 $\pm$ 17	-	29 $\pm$ 4	0,01%
FG Uberaba	1635 $\pm$ 91	-	39 $\pm$ 9	0,05%
Solo arenoso	7 $\pm$ 2	0,06%	< 15	-
Solo are. + FG Cub. – Dose I	8 $\pm$ 2	0,08%	21 $\pm$ 6	0,12%
Solo are. + FG Cub. – Dose II	10 $\pm$ 3	0,08%	< 15	-
Solo are. + FG Ube. – Dose I	5 $\pm$ 1	-	19 $\pm$ 3	0,13%
Solo are. + FG Ube. – Dose II	5 $\pm$ 2	0,06%	27 $\pm$ 3	0,18%
Solo argiloso	< 3,1	-	< 15	-
Solo arg. + FG Cub. – Dose I	< 3,1	-	< 15	-
Solo arg. + FG Cub. – Dose II	< 3,1	-	< 15	-
Solo arg. + FG Ube. – Dose I	< 3,1	-	19 $\pm$ 3	0,04%
Solo arg. + FG Ube. – Dose II	5 $\pm$ 1	0,01%	< 15	-

Pela análise dos valores médios da TAB. 4.4, constata-se que as maiores atividades de ^{238}U foram encontradas no lixiviado das amostras de fosfogesso, principalmente na oriunda de Uberaba. Inclusive, esta foi a única amostra do experimento que apresentou atividade acima de $1,0 \text{ Bq L}^{-1}$. Chama atenção o fato de que as análises das amostras de FG por AANI apresentaram concentração menor que $7,0 \text{ Bq kg}^{-1}$. Uma explicação para este fato é que no espaço poroso do fosfogesso encontram-se impurezas, incluindo o ácido fosfórico que é rico em íons uranila (UO_2^{2+}) (IAEA, 2013). Como a solubilidade do urânio no ácido fosfórico é muito maior que sua solubilidade no próprio fosfogesso (Santos et al., 2006), é possível que este tenha sido extraído durante o processo de lixiviação.

Já o ^{232}Th não apresentou o mesmo comportamento no fosfogesso, sendo que as concentrações foram próximas da concentração mínima detectável (CMD), de 29 e 39 mBq L^{-1} nas amostras de Cubatão e Uberaba respectivamente. Na pesquisa realizada por Santos et al. (2006), amostras de fosfogesso brasileiro foram submetidas à extração sequencial de Tessier (Tessier et al., 1979), e verificou-se que embora o tório esteja presente no fosfogesso, ele está ligado na fase residual insolúvel.

Em relação aos resultados do lixiviado nas amostras de solo e solo + FG da TAB. 4.3, as concentrações de ^{238}U e ^{232}Th foram abaixo ou próximas da CMD, o que justifica as incertezas expandidas obtidas. Na natureza o tório existe apenas no estado de oxidação +4, o que lhe confere pouca mobilidade. Desta forma, a concentração de Th dissolvido em águas naturais é muito baixa, sendo que até 90% desta concentração está associada com a fase coloidal em suspensão, e tem relação direta com a presença de substâncias orgânicas no solo (Rachkova et al., 2010; Mitchell et al., 2013). Ao contrário do tório, o urânio possui duas formas iônicas principais: além da +4 uma outra +6. O urânio(IV) ou UO_2 predomina em ambientes redutores e tendem a formar precipitados poucos solúveis ou complexos fortemente ligados com materiais orgânicos. Já o urânio (VI) ou UO_2^{2+} é um íon que geralmente tem maior solubilidade em água e que pode separar do tório. Sua ocorrência é mais comum sob condições oxidativas, mas a mobilidade depende também da formação de complexos com ligantes orgânicos ou inorgânicos dissolvidos (Rachkova et al., 2010; Vodyanitskii, 2011; Mitchell et al., 2013). Em solos com pH entre 4 e 6 com baixas concentrações de carbonatos, o urânio é encontrado principalmente na forma hidrolisada e bem absorvida de uranila, e desta forma a migração para a água é insignificante (Mitchell et al., 2013). Esta parece ser a condição no qual ambos tipos de solo analisados nesta pesquisa podem ser enquadrados.

Também é possível verificar que o solo arenoso lixiviou mais os radionuclídeos em relação ao solo argiloso, já que a atividade obtida na maioria das análises de solo argiloso ficou abaixo da CMD. Segundo Becegato e Ferreira (2005), a macroporosidade do solo arenoso favorece uma percolação mais rápida da água, e promove a lixiviação de elementos químicos na solução do solo. Assim como já discutido no item 3.1, a maior capacidade de troca catiônica do solo argiloso tende a fazer com que os elementos químicos estejam mais firmemente ligados ao solo, enquanto no solo arenoso os elementos ficam mais disponíveis para a água de lixiviação. Os resultados de atividade no solo argiloso abaixo da CMD sugerem inclusive que, além de não permitir a saída dos radionuclídeos, esse tipo de solo retém inclusive a radiação de fundo contida na água de chuva. Outro fator que possa ter contribuído para esse ocorrido é o menor pH do solo arenoso, que em geral facilita a extração de radionuclídeos.

Persistindo na análise da TAB. 4.4, como a concentração dos radionuclídeos no lixiviado foram baixas, era de se esperar que a fração disponível seguisse a mesma tendência. Os resultados evidenciam que nos casos em que foi possível calcular a fração disponível, o maior valor encontrado foi de 0,18%.

Tanto para ^{238}U e ^{232}Th , os resultados de fração disponível confirmam novamente que o solo arenoso permite maior lixiviação dos radionuclídeos. É tanto que os valores de fração disponível do ^{238}U em solo arenoso são de seis a oito vezes maiores que a única amostra de solo argiloso acima da CMD. O mesmo pode ser observado para o ^{232}Th , no qual a fração disponível em solo arenoso supera em aproximadamente 3 vezes o valor da amostra calculada de solo argiloso.

Ainda fazendo uma comparação entre os valores de fração disponível de ^{238}U e ^{232}Th nos mesmos tipos de amostra de solo e solo+ fosfogesso, percebe-se que o tório lixiviou mais do que o urânio, mesmo que no solo o urânio possa apresentar dois diferentes estados de oxidação (+4 e +6) e um deles mais solúvel que o tório (apenas +4). Entretanto, as pesquisas de Ahmed et al. (2012) verificaram que em solos ácidos (pH entre 3,6 e 4,7) o tório pode ser de cinco a 14 vezes mais solúvel que o urânio, sendo que a maior diferença entre ambos é encontrada na camada superficial (de 0 a 20 cm de profundidade) e diminui com o aumento da profundidade (nossa pesquisa utilizou a profundidade de 25 a 50 cm). Um fator que foi discutido pelos autores é a correlação positiva da solubilidade do tório

com a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), mas é uma característica química que não foi analisada em nossas amostras.

Especificamente nas amostras fosfogesso, não foi possível calcular o valor da fração disponível do ^{238}U , já que as concentrações obtidas por AANI apresentaram valores abaixo da CMD. Embora as concentrações médias obtidas nas amostras de lixiviado do FG de Uberaba e Cubatão de 1,6 e 0,3 Bq L⁻¹, respectivamente, tenham sido maiores do que as encontradas no lixiviado das amostras de solo e solo + fosfogesso, deve ser levado em consideração que na prática agrícola não ocorre uma aplicação de fosfogesso na proporção de 100% em relação ao solo. Já quanto ao ^{232}Th , os resultados de fração disponível foram muito baixos, sendo os valores compatíveis com a amostra de solo argiloso.

5 CONCLUSÕES

A metodologia utilizada para determinar a concentração total de ^{238}U e ^{232}Th por AANI mostrou-se adequada, apresentando resultados satisfatórios para o erro relativo, desvio-padrão relativo e número E_n . A metodologia utilizada para a determinação de ^{238}U e ^{232}Th nas amostras de lixiviado, baseada na separação dos isótopos de interesse na resina UTEVA e medida por espectrometria alfa, também mostrou-se adequada, com resultados precisos e exatos.

Os resultados de atividade obtidos nas amostras de fosfogesso por AANI confirmam que, durante o processo de produção de ácido fosfórico, a maior parte do ^{238}U se concentra no ácido fosfórico e o ^{232}Th se concentra no fosfogesso. Além disso, pelos resultados das amostras de solo por AANI, verificou-se que o solo argiloso possui maior capacidade de reter os radionuclídeos do que o solo arenoso. A concentração de ^{238}U no solo argiloso é cerca de 4 vezes maior do que no solo arenoso; para o ^{232}Th a concentração no solo argiloso é cerca de 3 vezes maior que no solo arenoso.

Em relação aos resultados das análises do lixiviado, as amostras de solo e solo + fosfogesso apresentaram concentrações baixas e próximas da CMD. O solo arenoso, embora apresentasse concentração menor de ^{238}U e ^{232}Th em relação ao solo argiloso, obteve maior quantidade destes radionuclídeos na água de lixiviação. Tal fato constata a característica do solo arenoso de menor capacidade de retenção de nutrientes e elementos químicos.

Os valores obtidos para a atividade do ^{238}U e ^{232}Th no lixiviado apresentaram concentrações semelhantes nas amostras de solo natural e naquelas condicionadas com fosfogesso, seja na dose I ou na dose II. Desta forma, o incremento da concentração destes radionuclídeos pela adição de fosfogesso para corrigir os solos não é relevante.

A fração disponível dos radionuclídeos estudados, nas condições empregadas nesta pesquisa, foi em todos os casos inferior a 0,2%, mesmo nas amostras de solo arenoso que possui uma maior capacidade de lixiviação dos elementos químicos em geral. Isto indica que a utilização de fosfogesso como insumo agrícola não contribui para o aumento da disponibilidade de ^{238}U e ^{232}Th na água de lixiviação.

Sendo assim, podemos concluir que, em relação à disponibilidade dos radioisótopos ^{238}U e ^{232}Th , é seguro utilizar o fosfogesso na agricultura para condicionar solos argilosos e solos arenosos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, H.; YOUNG, S.; SHAW, G. Solubility and mobility of thorium and uranium in soils: the effect of soil properties on Th and U concentrations in soil solution. ***Geophysical Research Abstracts***, EGU General Assembly 2012, v. 14, 2012.

ALMEIDA, E.S.; TAUHATA, L. **Estatística, teoria de erros e processamento de dados (Parte V)**. Apostila. Instituto de Radioproteção e Dosimetria - CNEN, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://www.ird.gov.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=26&Itemid=49>. Acesso em: 20 set. 2014.

ARGONE NATIONAL LABORATORY. **Radiological and chemical fact sheets to support health risk analyses for contaminated areas**. ARGONE, 2007. Disponível em: <http://www.remm.nlm.gov/ANL_ContaminantFactSheets_All_070418.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2014.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA). **Vocação da terra**. ANDA, São Paulo, 2003.

BECEGATO, V.A.; FERREIRA, F.J.F. Gamaespectrometria, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética de solos agrícolas no noroeste do estado do Paraná. ***Revista Brasileira de Geofísica***, v. 23(4), p. 371-405, 2005.

BLAIN, G.C.; PIEDADE, S.M.S.; CAMARGO, M.B.; GIAROLLA, A. Distribuição temporal da precipitação pluvial mensal observada no posto meteorológico do instituto agrônomo, em Campinas, SP. ***Bragantia***, v. 66(2), p. 347-355, 2007.

BONOTTO, D.M.; LEITE JÚNIOR, W.B.; PAYOLLA, B.L.; BETTENCOURT, J.S.; SILVEIRA, E.G. Dose de exposição radiométrica de granitos do estado de Rondônia, Brasil. ***Revista Brasileira de Geofísica***, v. 27(3), p. 333-348, 2009.

CASACUBERTA, N.; LEHRITANI, M.; MANTERO, J.; MASQUÉ, P.; GARCIA-ORELLANA, J.; GARCIA-TENORIO, R. Determination of U and Th alpha-emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins. ***Journal of Applied Radiation and Isotopes***, v. 70, p. 568-573, 2012.

CEKINSKI, E. **Tecnologia de produção de fertilizantes**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas dp Estado de São Paulo, São Paulo, 1990.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações minero-industriais**. CNEN-NN-4.01, Rio de Janeiro, 2005.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Diretrizes básicas de proteção radiológica**. CNEN-NN-3.01, Rio de Janeiro, 2011.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Nível de isenção para o uso de fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira**. Resolução CNEN nº 147/13, Rio de Janeiro, 2013.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). **Nível de isenção para o uso do fosfogesso na construção civil**. Resolução CNEN nº 171/14, Rio de Janeiro, 2014.

CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Analytical Chemistry*, v. 40, p. 586-593, 1968.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário mineral 2013: fosfato**. DNPM, 2013. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8987>. Acesso em: 20 jan. 2014.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 8**. EMBRAPA, 2010. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Campinas, 2010.

HOLM, E. Review of alpha-particle spectrometric measurements of actinides. *Journal of Applied Radiation and Isotopes*, v. 35(4), p. 285-290, 1984.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Quality aspects of research reactor operations for instrumental neutron activation analysis**. IAEA, TECDOC-1218. Viena, 2001.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation**. IAEA, Technical reports series No. 419. Viena, 2003.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Naturally occurring radioactive material (NORM V)**. IAEA, Proceedings of an international symposium Seville, Spain, 19-22 march 2007. Viena, 2008.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Radiation protection and management of NORM residues in the phosphate industry**. IAEA, Safety reports series No. 78. Viena, 2013.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **A procedure for the sequential determination of radionuclides in phosphogypsum**. IAEA, Analytical quality in nuclear applications series No. 34. IAEA/AQ/34, Viena, 2014.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Features: depleted uranium**. IAEA, 2013. Disponível em: <http://www.iaea.org/newscenter/features/du/du_qaa.shtml#q1>. Acesso em: 03 fev. 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. ISO 13528:2005, Genebra, Suíça, 2005.

JACOMINO, V.M.F.; OLIVEIRA, K.A.P.; TADDEI, M.H.T.; SIQUEIRA, M.C.; CARNEIRO, M.E.D.P.; NASCIMENTO, M.R.L.; SILVA D.F.; MELLO, J.W.V. Radionuclides and heavy metal contents in phosphogypsum samples in comparison to cerrado soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33(5), p. 1481-1488, 2009.

KEITH, L.H.; CRUMMET, W.; DEEGAR, J.P.; LIBBY, R.A; TAYLOR, J.K.; WENTER, G. Principles of environmental analysis. *Analytical Chemistry*, v. 55(14), p. 2210-2218, 1983.

KNOLL, G.F. **Radiation detection and measurement**. John Wiley & Sons Inc, New York, 1989.

LE BOURLEGAT, F.M. **Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura**. 2010. Tese (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MAZZILLI, B.P.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.H.R.; NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 49, p. 113-122, 2000.

MAZZILLI, B.P.; MÁDUAR, M.F.; CAMPOS, M.P. **Radioatividade no meio ambiente e avaliação de impacto radiológico ambiental**. Apostila de sala de aula. TNA-5754. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011. Disponível em: <<https://www.ipen.br/conteudo/upload/201103311026310.Apostila%20TNA-5754%20abr-2011.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2013.

MAZZILLI, B.P.; SAUEIA, C.H.R.; JACOMINO, V.M. F.; MELLO, J.W.V. Natural radionuclides and metals intake into soya, corn and lettuce grown on soil amended with phosphogypsum. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 92(14), p. 1574-1586, 2012.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa SDA nº 27, de 05 jun 2006. Publicada no D.O.U do dia 09 jun 2006, no. 110, seção 1: 15–16. Brasília, 2006.

MITCHELL, N.; PÉREZ-SÁNCHEZ, D.; THORNE, M.C. A review of the behaviour of U-238 series radionuclides in soils and plants. *Journal of Radiological Protection*, v. 33, p. R17-R48, 2013.

OLIVEIRA, J.M.; CARVALHO, P. Sequential extraction procedure for determination of uranium, thorium, radium, lead and polonium radionuclides by alpha spectrometry in environmental samples. *Czechoslovak Journal of Physics*, v. 56, p. 545-555, 2006.

PAPASTEFANOU, C.; STOULOS, S.; IOANNIDOU, A.; MANOLOPOULOU, M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 89, p. 188-198, 2006.

PEIXOTO, C.M. **Determinação dos valores de referência de qualidade de solo para U e Th no estado de minas gerais**. 2013. Tese (Mestrado) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2013.

PÉREZ, D.V.; CAMPOS, R.C. **Solução do solo: importância e extração por centrifugação**. EMBRAPA, Documentos; n. 48, 2003. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003.

PÉREZ-LÓPEZ, R.; ÁLVAREZ-VALERO, A.M.; NIETO, J.M. Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and the environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 745-750, 2007.

RACHKOVA, N.G.; SHUKTOMOVA, I.I.; TASKAEV, A.I. The state of natural radionuclides of uranium, radium, and thorium in soils. *Eurasian Soil Science*, v. 43(6), p. 698-705, 2010.

RAIJ, B.V. *Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular no subsolo*. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas (ANDA), 1988.

RAIJ, B.V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo/ Fundação IAC, 1997.

RUSSO, A.C. **Avaliação da biodisponibilidade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes nos fertilizantes fosfatados e no fosfogesso de procedência nacional**. 2013. Tese (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

SAIKI, M. **Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios by alpha spectrometry**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Publicação 204, São Paulo, 1988.

SANTOS, A.J.G.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T.; SILVA, P.S.C. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 87, p. 52-61, 2006.

SAUEIA, C.H.R.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T. Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 264, p. 445-448, 2005.

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

SAUEIA, C.H.R. **Distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil**. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

SAUEIA, C.H.R.; LE BOURLEGAT, F.M.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T. Availability of metals and radionuclides present in phosphogypsum and phosphate fertilizers used in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, DOI 10.1007/s10967-012-2361-2, publicação online em: 11 dez. 2012.

TAYIBI, H.; CHOURA, M.; LÓPEZ, F.A.; ALGUACIL, F.J.; LÓPEZ-DELGADO, A. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2377-2386, 2009.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51(7), p. 844-851, 1979.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). **Sources and effects of ionizing radiation**. UNSCEAR 2008 report – Volume I, Annex B: Exposures of the public and workers from various sources of radiation. United Nations, New York, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Technical report on technologically enhanced naturally occurring radioactive materials from uranium mining**. EPA, 2008. Volume 1: mining and reclamation background. Washington. 2008.

VITTI, G.C.; LUZ, P.H.C.; MALAVOLTA, E.; DIAS, A.S.; SERRANO, C.G.E. *Uso do gesso em sistemas de produção agrícola*. 1.ed. Piracicaba: ESALQ/GAPE, 2008.

VODYANITSKII, Y.N. Chemical aspects of uranium behavior in soils: a review. *Eurasian Soil Science*, v. 44(8), p. 862-873, 2011.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION (WNA). **Naturally-Occurring Radioactive Materials (NORM)**. WNA, 2014. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Radiation-and-Health/Naturally-Occurring-Radioactive-Materials-NORM/>>. Acesso em: 14 jan. 2014.