AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

LIXIVIAÇÃO DE METAIS E RADIONUCLÍDEOS EM SOLOS TROPICAIS CONDICIONADOS COM FOSFOGESSO

MARCELO BESSA NISTI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:
Profa. Dra. BARBARA PACI MAZZILLI

São Paulo
2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

LIXIVIAÇÃO DE METAIS E RADIONUCLÍDEOS EM SOLOS TROPICAIS CONDICIONADOS COM FOSFOGESSO

MARCELO BESSA NISTI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Orientadora:
Profa. Dra. BARBARA PACI MAZZILLI

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

Dedico este trabalho ao meu pai Walter Nisti *(in memoriam)* e meu irmão Marcos Bessa Nisti

AGRADECIMENTOS

À Dra. Barbara Paci Mazzilli, minha orientadora, agradeço pela orientação, dedicação constante, ensinamentos, sabedoria, confiança, correções sempre oportunas e sugestões. Todas as dificuldades e dúvidas enfrentadas neste trabalho, sempre com muita competência e dedicação soube resolve-las. Meus profundos e sinceros agradecimentos.

À Dra. Cátia Heloisa Rosignoli Saueia, muito obrigado por toda orientação, ensinamentos químicos, amizade, disponibilidade, solidariedade, discussões e ajuda contínua indispensável na execução deste trabalho. Meu muito obrigado.

À Dra. Marcia Pires de Campos, pelo apoio permanente, sugestões de trabalhos, incentivo, parceiras em projetos e pela amizade.

Ao MSc. Marcos Medrado de Alencar, muito obrigado por toda ajuda, no preparo e na contagem das amostras de efluentes radioativos líquidos, e pela amizade.

Ao Dr. Marcelo Francis Maduar, pelos ensinamentos, colaboração, comentários sempre pertinentes e pela amizade.

À Dra. Sandra Regina Damatto, muito obrigado pelo apoio e solidariedade em todos os momentos que foram necessários.

À Dra. Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo, agradeço seu apoio e colaboração em todos os momentos e sempre acreditando na qualidade dos meus resultados.

Aos amigos do GRA, M.Sc. Paulo Rene e Luiz Flavio Lopes Teixeira, muito obrigado pelas ajudas, empenho na manutenção contínua dos nossos laboratórios e equipamentos, com isso garantindo qualidade nos nossos resultados.

Ao MSc Luciano Hasimoto Malheiro e MSc. Guilherme Henrique Groppo, agradeço a participação na execução deste projeto.

Ao Prof. Godofredo Cesar Vitti e sua equipe da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ-USP), pela coleta, preparo e caracterização das amostras de solo.

À Dra. Linda V. E. Caldas, agradeço o apoio e pela permissão da execução deste trabalho.

Ao IPEN, agradeço a permissão da execução deste trabalho.

A FAPESP, agradeço o apoio na modalidade de Projeto Regular de Auxílio à Pesquisa (processo 2010/10587-0).

À minha Família;

À Bia e Nan muito obrigado pelas alegrias, paciência, companheirismo, compreensão, dedicação diária, carinho e ajuda indispensável no desenvolvimento deste trabalho. BEIJOS e MUITO OBRIGADO.

À minha mãe Wilma, meu MUITO OBRIGADO por todo amor, carinho, compreensão e colaboração em todos os momentos, você sempre será indispensável na minha vida.

As minhas lindas sobrinhas Jessica, Sophia, Nina e Isis, muito obrigado por todo carinho e alegrias.

À minha cunhada e irmã Ana Lucia, muito obrigado por todo apoio, compreensão, dedicação a nossa família e carinho.

Ao meu irmão Marcos, muito obrigado por toda dedicação, apoio, ajudando sempre nos momentos mais difíceis da minha vida e principalmente por ser um GRANDE IRMÃO e meu MELHOR AMIGO.

Ao meu pai Walter, um homem sempre à frente de sua época e um grande exemplo de bondade, caráter e sabedoria.

Lixiviação de metais e radionuclídeos em solos tropicais condicionados com fosfogesso

RESUMO

O fertilizante fosfatado brasileiro é obtido pela reação por via úmida da rocha fosfática de origem ígnea com ácido sulfúrico concentrado, obtendo como produto final, o ácido fosfórico e como resíduo, o fosfogesso, que é estocado em pilhas, a céu aberto, junto às instalações produtoras. Parte do fosfogesso vem sendo utilizada na agricultura como condicionador de solos, devido a sua alta solubilidade, podendo melhorar a estrutura do solo, reduzir a erosão do solo, aumentar os níveis de enxofre e fósforo disponíveis e melhorar a composição dos fertilizantes. Mas a presença de radionuclídeos e metais no fosfogesso impõem restrições sobre o uso na agricultura. Para garantir uma utilização segura, é importante estimar a lixiviação dos radionuclídeos e metais presente no fosfogesso. O objetivo deste trabalho foi estudar a disponibilidade dos radionuclídeos relevantes do ponto de vista radiológico (^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po) e dos metais (As, Cd, Cr, Ni, Se, Hg e Pb) presentes no fosfogesso de procedência brasileira, levando em consideração sua aplicação em solo agricultável. Para esta finalidade, foi desenvolvido um protocolo experimental em escala de laboratório, no qual colunas foram preenchidas com misturas de solos arenosos e argilosos típicos brasileiros condicionados com fosfogesso. A essas colunas foi adicionada água, a fim de se alcançar uma extração branda desses elementos. Foi implantado um procedimento analítico para a determinação sequencial dos radionuclídeos de interesse na solução obtida na lixiviação. As frações disponíveis foram obtidas utilizando-se a razão entre as concentrações dos radionuclídeos no lixiviado e as concentrações dos radionuclídeos nas amostras de solo, solo condicionado com fosfogesso e fosfogesso. Os valores de concentração dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po obtidos no fosfogesso das duas procedências variaram de 86 Bq kg^{-1} a 352 Bq kg^{-1}. As concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidas no fosfogesso ficaram abaixo do limite máximo permitido pela resolução da Comissão Nacional de Energia Nuclear, atendendo às condições necessárias para o seu uso na agricultura. Os resultados obtidos para os metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg no fosfogesso foram inferiores ao limite máximo para condicionador de solo e para

fertilizantes estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, atendendo às condições necessárias para o seu uso na agricultura. Os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po e ^{228}Ra apresentaram frações disponíveis nos solos e solos condicionados com fosfogesso variando de 0,05% a 1,2%; para o ^{238}U e ^{232}Th as frações disponíveis apresentaram valores inferiores a 0,05%. Os metais apresentaram frações disponíveis nos solos e solos condicionados com fosfogesso variando de 0,05% a 1,07%. Os resultados obtidos para a fração disponível de metais e radionuclídeos no solo condicionado com fosfogesso demostraram que mesmo utilizando concentrações de fosfogesso dez vezes acima da dose recomendada, a disponibilização foi desprezível. Pode-se concluir que a utilização do fosfogesso como condicionador de solos é viável, no que concerne a disponibilidade dos metais e radionuclídeos estudados.

Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum

ABSTRACT

The Brazilian phosphate fertilizer is obtained by wet reaction of the igneous phosphate rock with concentrated sulphuric acid, giving as final product, phosphoric acid, and dehydrated calcium sulphate (phosphogypsum) as by- product. The phosphogypsum is stored in stacks at open air. Part of this phosphogypsum has been used in agriculture as soil amendment, mainly due to the characteristics of $CaSO_4$, which improves the root penetration in soil. It provides calcium in the soil depth, reduces the aluminium saturation, contributes to the deepening of the plant root system and favours the absorption of water and nutrients. However, the presence of radionuclides and metals put restrictions on the use of phosphogypsum in agriculture. To assure a safe application of phosphogypsum, it is important to estimate the lixiviation of radionuclides and metals present in phosphogypsum. The main objective of this thesis is to study the availability of natural radionuclides, important in terms of radiological protection (^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb and ^{210}Po), and metals (As, Cd, Cr, Ni, Se, Hg and Pb), present in the Brazilian phosphogypsum used in agriculture. For this purpose, an experimental protocol was conducted in the laboratory, in which columns filled with Brazilian typical sandy and clay soils and phosphogypsum were percolated with water, to achieve a mild extraction of these elements. The availability of the radionuclides and metals was evaluated by measuring the total concentration in the soil amended with phosphogypsum and the concentration in the leachate, to establish the ratio between the available fraction and the total one. An experimental procedure was established for the sequential determination of the radionuclides in the leachate. The concentration of the radionuclides ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb and ^{210}Po in phosphogypsum from the two provenances varied from 86 Bq kg^{-1} to 352 Bq kg^{-1}. The concentration of the radionuclides ^{226}Ra and ^{228}Ra showed compliance with the limits adopted by Comissão Nacional de Energia Nuclear, for the safe use of phosphogypsum in agriculture. The concentration of As, Cd, Cr, Ni, Se, Hg and Pb in phosphogypsum were below the limits adopted by Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, for the safe use of phosphogypsum in agriculture. The

available fractions of the radionuclides ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po and ^{228}Ra in soils and soil amended with phosphogypsum varied from 0.05% to 1.2%. For ^{238}U and ^{232}Th, the available fractions were lower than 0.05%. The metals showed available fractions in soils and soil amended with phosphogypsum from 0.05% to 1.07%. The results obtained for the concentration of the radionuclides and metals in the available fractions were low; giving evidence that, even when these elements are present in the phosphogypsum, they do not contribute to an enhancement of their content in water. It can be concluded that the utilization of Brazilian phosphogypsum as soil amendment is viable, concerning the availability of the metals and radionuclides studied.

SUMÁRIO

Páginas

1. INTRODUÇÃO.....19

1.1 Mineração de fosfato e produção de fertilizantes.....23

1.1.1 Fluxo de radionuclídeos no processo de acidulação com ácido sulfúrico.....28

1.1.2 Concentração de radionuclídeos nos fertilizantes fosfatados e no fosfogesso.....29

1.2 Fosfogesso.....32

1.3 Passivo ambiental no armazenamento do fosfogesso em pilhas.....38

1.4 Caracterização radiológica do fosfogesso.....40

1.4.1 Caracterização radiológica do fosfogesso brasileiro.....40

1.4.2 Concentração de metais no fosfogesso.....42

1.5 Regulamentação internacional referente ao uso seguro de produtos contendo material radioativo natural – NORM.....45

1.6 Regulamentação nacional referente às indústrias NORM e resíduos NORM.....47

1.7 Regulamentação nacional sobre a concentração de metais em fertilizantes e condicionadores de solo.....48

1.8 Utilização do fosfogesso.....49

1.8.1 Uso de fertilizantes e fosfogesso na agricultura.....53

1.8.2 Características do solo.....57

1.8.3 Impacto na utilização do fosfogesso na agricultura.....58

2. OBJETIVOS.....65

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....67

3.1 Arranjo experimental para realização dos testes de lixiviação.....67

3.2 Coleta e caracterização das amostras de solo.....70

3.3 Preparo das colunas e realização do teste de lixiviação.....75

3.4 Determinação dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de solo e de fosfogesso por espectrometria gama.....76

3.4.1 - Determinação do fator de auto-absorção do ^{210}Pb.....78
3.4.2 Cálculo da concentração mínima detectável (CMD).....79
3.5 Determinação de ^{238}U e ^{232}Th nas amostras de solo e fosfogesso por análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI).....80
3.5.1 Cálculo da concentração mínima detectável.....82
3.5.2 Estudo da precisão e exatidão da metodologia.....82
3.6 Determinação do radionuclídeo ^{210}Po nas amostras de solo e de fosfogesso por espectrometria alfa.....83
3.6.1 Determinação da eficiência de contagem alfa.....85
3.6.2 Determinação do rendimento químico para ^{210}Po.....86
3.6.3 Cálculo da concentração mínima detectável.....87
3.6.4 Determinação de precisão e exatidão da metodologia.....87
3.7 Determinação dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po nas amostras de solução lixiviada.....88
3.7.1 Determinação de ^{210}Po por espectrometria alfa.....90
3.7.2 Determinação de ^{210}Pb por cintilação líquida.....91
3.7.2.1 Cálculo do fator de correção.....92
3.7.2.2 Rendimento químico e concentração mínima detectável.....93
3.7.3 Determinação de ^{238}U- e ^{232}Th por espectrometria alfa.....95
3.7.3.1 Determinação da eficiência de contagem alfa e do rendimento químico...97
3.7.3.2 Cálculo da concentração mínima detectável.....98
3.7.4 Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra pela medida alfa e beta total em por detector proporcional de fluxo gasoso.....99
3.7.4.1Determinação da eficiência de ^{226}Ra e ^{228}Ra.....102
3.7.4.2 Rendimento químico e concentração mínima detectável.....104
3.7.5 Determinação da precisão e exatidão da metodologia.....106

3.8 Determinação dos elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg nas amostras de solo, fosfogesso e na solução lixiviada.....108

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....109

4.1 Concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de solo e fosfogesso.....109

4.2 Concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de lixiviado.....117

4.3 Fração disponível para os radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra.....122

4.4 Concentrações de metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg em amostras de solo, fosfogesso e solo com fosfogesso.....127

4.5 Concentrações dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg na solução lixiviada.....131

4.6 Fração disponível para os metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg 133

5. CONCLUSÕES.....136

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS DO TRABALHO.....139

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....140

LISTA DE FIGURAS

Páginas

FIGURA 1.1- Série de decaimento radioativo do urânio.....21
FIGURA 1.2- Série de decaimento radioativo do tório.....22
FIGURA1.3-Diagrama de bloco do beneficiamento físico da rocha fosfatada.....26
FIGURA 1.4- Diagrama de bloco simplificado da planta industrial para obtenção do ácido fosfórico.....27
FIGURA 1.5 – Fluxo e distribuição dos radionuclídeos no processo de extração com ácido sulfúrico 28
FIGURA 1.6 - Diagrama de bloco simplificado do processo de produção de fertilizantes.....30
FIGURA 1.7 - Concentração dos radionuclídeos na rocha fosfática (PR), fosfogesso (PG) e fertilizantes fosfatados (TSP, SSP, MAP e DAP).....31
FIGURA 1.8. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Uberaba/ MG no ano de 2004.....33
FIGURA 1.9. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Uberaba/ MG no ano de 2015.....33
FIGURA 1.10. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cubatão/ SP no ano de 2006.....34
FIGURA 1.11. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cubatão/ SP no ano de 2016.....35
FIGURA 1.12. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cajati/ SP no ano de 2005.....36
FIGURA 1.13. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cajati/ SP no ano de 2016.....36
FIGURA 1.14. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Anglo American de Cubatão/ SP no ano de 2006.....37
FIGURA 1.15. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Anglo American de Cubatão/ SP no ano de 2016.....37

FIGURA 1.16 - Potenciais problemas ambientais causados pelas pilhas de fosfogesso.....39

Figura 1.17 – Demanda de consumo de fertilizantes por tipo de colheita no Brasil.....54

FIGURA 1.18 – Distribuição relativa de raízes de milhos no perfil de um latossolo argiloso, sem e com aplicação de fosfogesso.....55

FIGURA 1.19 – Utilização relativa da lâmina de água disponível no perfil dum solo latossolo argiloso pela cultura do milho, depois de um veranico de 25 dias, por ocasião do lançamento de espigas, para tratamento sem e com aplicação de fosfogesso.....55

FIGURA 1.20 - Dose efetiva anual em 50 anos de aplicação de diferentes fertilizantes e fosfogesso nas indústrias A (Anglo American/ Copebras), B (Vale Fertilizantes Uberaba) e C (Vale Fertilizantes Cubatão).....60

FIGURA 1.21 - Percentagem média de Ra, Pb e Th associada às seis frações operacionais do experimento de extração sequencial. (F1) solúvel em água, (F2) trocável, (F3) carbonatos, (F4) óxidos de Fe/Mn, (F5) orgânica e (F6) residual.....62

FIGURA 3.1 - Confecção das colunas de PVC para o teste de lixiviação.....67

FIGURA 3.2 - Diagrama de bloco simplificado do teste de lixiviação.....69

FIGURA 3.3 – Localização dos pontos de coleta dos solos.....70

FIGURA 3.4 - Pesagem do fosfogesso.....73

FIGURA 3.5 - Aplicação do fosfogesso no solo, homogeneização da mistura de fosfogesso e solo e identificação das amostras.....74

FIGURA 3.6 - Arranjo das colunas para o teste de lixiviação.....75

FIGURA 3.7 – Detector gêrmanio hiperpuro (HPGe).....77

FIGURA 3.8 – Sistema de célula de deposição espontânea.....84

FIGURA 3.9 – Detector de barreira de superfície.....84

FIGURA 3.10 - Diagrama de bloco simplificado da metodologia.....89

FIGURA 3.11 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{210}Po.....91

FIGURA 3.12 – Detector de cintilação líquida Quantulus.....94

FIGURA 3.13 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{210}Pb.....95
FIGURA 3.14 - Colunas UTEVA utilizadas no procedimento para purificação do urânio e tório.....98
FIGURA 3.15 – Cela de eletrodeposição para U e Th.....98
FIGURA 3.16 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{238}U e ^{232}Th.....99
FIGURA 3.17 – Detector proporcional de fluxo gasoso da marca Berthold LB770 e filtros com precipitado contendo amostra com carregador $Ba(Ra)SO_4$.....105
FIGURA 3.18 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra.....106
FIGURA 4.1 - Concentração de atividade dos radionuclídeos no solo argiloso, no solo arenoso e misturas de solo com fosfogesso.....111
FIGURA 4.2 – Dendrograma empregando a concentração do radionuclídeo nos solos e solos condicionados com fosfogesso.....113
FIGURA 4.3 – Dendrograma empregando o agrupamento de todos os radionuclídeos em função dos solos e solos condicionados com fosfogesso.....114
FIGURA 4.4 – Dendrograma empregando a concentração de cada radionuclídeo nos fosfogesso de Uberaba e Cubatão.....116
FIGURA 4.5 - Concentração de atividade dos radionuclídeos nas amostras de lixiviado.....119
FIGURA 4.6 – Dendrograma empregando a concentração de cada radionuclídeo nas amostras de lixiviado dos solos e solos condicionados com fosfogesso.....120
FIGURA 4.7 – Dendrograma empregando agrupamento dos radionuclídeos na solução lixiviada de todos os solos estudados.....121
FIGURA 4.8 – Fração disponível para os radionuclídeos.....124
FIGURA 4.9 – Dendrograma empregando agrupamento de cada radionuclídeo nas frações disponíveis.....125
FIGURA 4.10 – Dendrograma empregando os agrupamentos das frações disponíveis dos radionuclídeos ^{210}Po, ^{228}Ra, ^{226}Ra e ^{210}Pb em todos os solos

estudados.....126

FIGURA 4.11 - Concentração de metais no solo argiloso, no solo arenoso e misturas de solo com fosfogesso.....129

FIGURA 4.12 – Dendrograma de agrupamento dos metais em função dos solos e solos condicionados com fosfogesso.....130

LISTA DE TABELAS

Páginas

TABELA 1.1 Concentração de radionuclídeos em amostras de rocha fosfática de várias procedências (Bq g^{-1}).....24

TABELA 1.2 Localização das jazidas de minério de fosfato utilizadas pela indústria nacional.....26

TABELA 1.3 Composição dos macroconstituintes no fosfogesso.....38

TABELA 1.4 Concentração de radionuclídeos presentes em fosfogesso de várias procedências (Bq g^{-1}).....41

TABELA 1.5 – Intervalo de concentração de atividade em Bq kg^{-1} para os radionuclídeos no fosfogesso brasileiro.....42

TABELA 1.6 Concentração de metais presentes em amostras de rocha fosfáticas de várias procedências (mg kg-1).....43

Tabela 1.7 Concentrações de metais presentes em amostras de fosfogesso de várias procedências (mg kg-1).....44

TABELA 1.8 – Níveis de dispensa e isenção recomendados para todos os tipos de materiais.....46

TABELA 1.9 – Liberação de fosfogesso para os recursos hídricos em diferentes países 50

TABELA 3.1 Granulometria e densidade dos solos.....71

TABELA 3.2 – Resultado da análise química dos solos.....71

TABELA 3.3 – Eficiência de cada câmara do espectrômetro alfa.....86

TABELA 3.4 - Eficiência do detector proporcional de fluxo gasoso.....104

TABELA 3.5 – Avaliação da precisão e exatidão da metodologia sequencial.....107

Tabela 4.1 - Concentração e desvio padrão de ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra em amostras de solo, fosfogesso e de solo com fosfogesso em Bq kg^{-1}..110

Tabela 4.2 - Concentração e desvio padrão de ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de lixiviado (mBq L^{-1}).....117

Tabela 4.3 – Fração disponível para os radionuclídeos (%).....122
Tabela 4.4 - Concentração e desvio padrão de As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg em amostras de solo, fosfogesso, solo com fosfogesso, Valores de Referência da Crosta Terrestre, Valores Orientadores da CETESB, Limites Máximos do MAPA (mg kg^{-1}).....128
Tabela 4.5 – Concentração e desvio padrão de As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg em amostras de lixiviado (µg L^{-1}).....132
Tabela 4.6 – Fração disponível para os elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg (%).....134

1. INTRODUÇÃO

Radionuclídeos de ocorrência natural estão presentes em inúmeros recursos naturais. Concentrações elevadas destes radionuclídeos são encontradas em materiais geológicos, principalmente rochas ígneas e minérios. As atividades humanas que exploram esses recursos podem ocasionar um incremento nas concentrações desses radionuclídeos (comumente definido como resíduo "Naturally Occurring Radioactive Material"- NORM) resultando em um aumento potencial de exposição à radiação natural em produtos, subprodutos e resíduos gerados. Tais atividades podem incluir, por exemplo, a mineração e processamento de minérios, a queima de combustível fóssil ou a produção de gás natural e óleo. Se esses resíduos que contêm radionuclídeos naturais não são manuseados de forma apropriada e segura, contaminações de grandes áreas podem ocorrer tendo em vista a quantidade de resíduos formados. Os resíduos NORM alterados por atividades humanas têm sido alvo de atenção em nível mundial nas últimas décadas. Essa crescente preocupação decorre das grandes quantidades de resíduo NORM gerados e consequente risco a longo prazo, devido à presença de radionuclídeos de meia vida longa e exposição do público.

Um passo importante no sentido de promover o desenvolvimento de mecanismos para implementar o gerenciamento efetivo de rejeitos e resíduos, incluindo os que contêm NORM, foi estabelecido na Agenda 21 no Rio de Janeiro em 1992. Nesta oportunidade, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (Agenda21, 1995) enfatizou a necessidade de: reduzir, reutilizar e reciclar a quantidade de resíduos e rejeitos a serem gerados e gerenciar tais rejeitos de forma a proteger a saúde humana e o meio ambiente. Quando os rejeitos e resíduos contendo material NORM apresentam concentração de radionuclídeos naturais acima dos valores de referência estabelecidos, este material passa a ser classificado como rejeito radioativo. Neste caso, devem ser aplicados os princípios estabelecidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1995) para o gerenciamento de rejeitos radioativos.

Uma etapa crucial, tanto para a indústria quanto para as agências reguladoras de um determinado país, é detectar quando e onde um material NORM

pode ocorrer em um processo e também identificar os locais onde se encontram as maiores concentrações de material NORM dentro de um determinado processo. Outra dúvida que surge é qual a concentração de um material NORM capaz de produzir um risco radiológico potencial?

De acordo com o TECDOC 1712 da Agência Internacional de Energia Atômica, “Management of NORM Residues” (IAEA, 2013a), em seu item 3.4.6, para material contendo radionuclídeos de origem natural, o critério geral de dispensa é atendido quando as concentrações de atividade de todos os radionuclídeos nas séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th forem menores ou iguais a 1 Bq g^{-1} e a concentração de atividade do ^{40}K for menor ou igual a 10 Bq g^{-1}.

O item 4 desse mesmo documento afirma que há uma **tendência mundial no sentido de se incrementar a reciclagem de resíduos NORM e de seu uso como subprodutos**. Essa atitude tem sido norteada por considerações de sustentabilidade, tais como a preocupação com o esgotamento de recursos não renováveis, pela legislação de proteção ambiental cada vez mais restritiva, pelo crescente reconhecimento de que a quantidade de resíduos NORM depositados como rejeitos precisa ser minimizada, de forma que sua deposição possa ser gerenciada, e às vezes simplesmente por considerações econômicas, algumas das quais se tornam evidentes apenas quando são levados em conta os custos reais e o passivo ambiental da deposição de resíduos NORM como rejeitos. Alguns países estão presentemente incorporando, em seus sistemas regulatórios, a reciclagem de resíduos NORM (IAEA, 2013a).

Portanto, as indústrias NORM, embora não sejam definidas como instalações nucleares ou radiativas apresentam risco potencial de causar impacto radiológico ambiental e ocupacional. O maior problema associado a estas indústrias é a geração de efluentes, resíduos e subprodutos contendo radionuclídeos em concentrações relevantes.

Os radionuclídeos de meia vida longa de interesse incluem a série de decaimento natural do U e do Th e o ^{40}K. Esses elementos encontram-se presentes na crosta terrestre em equilíbrio. Das séries naturais, os radionuclídeos relevantes são os produtos de decaimento de meia vida longa das séries radioativas do urânio (^{238}U, ^{234}U, ^{230}Th, ^{226}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po) (FIG. 1.1) e os da série de decaimento do tório (^{232}Th, ^{228}Ra e ^{228}Th) (FIG. 1.2) (UNSCEAR, 2000). É importante ressaltar

também o ^{222}Rn, que embora tenha meia vida curta, é responsável por mais de 50% da dose interna recebida pelos indivíduos devido à sua inalação.

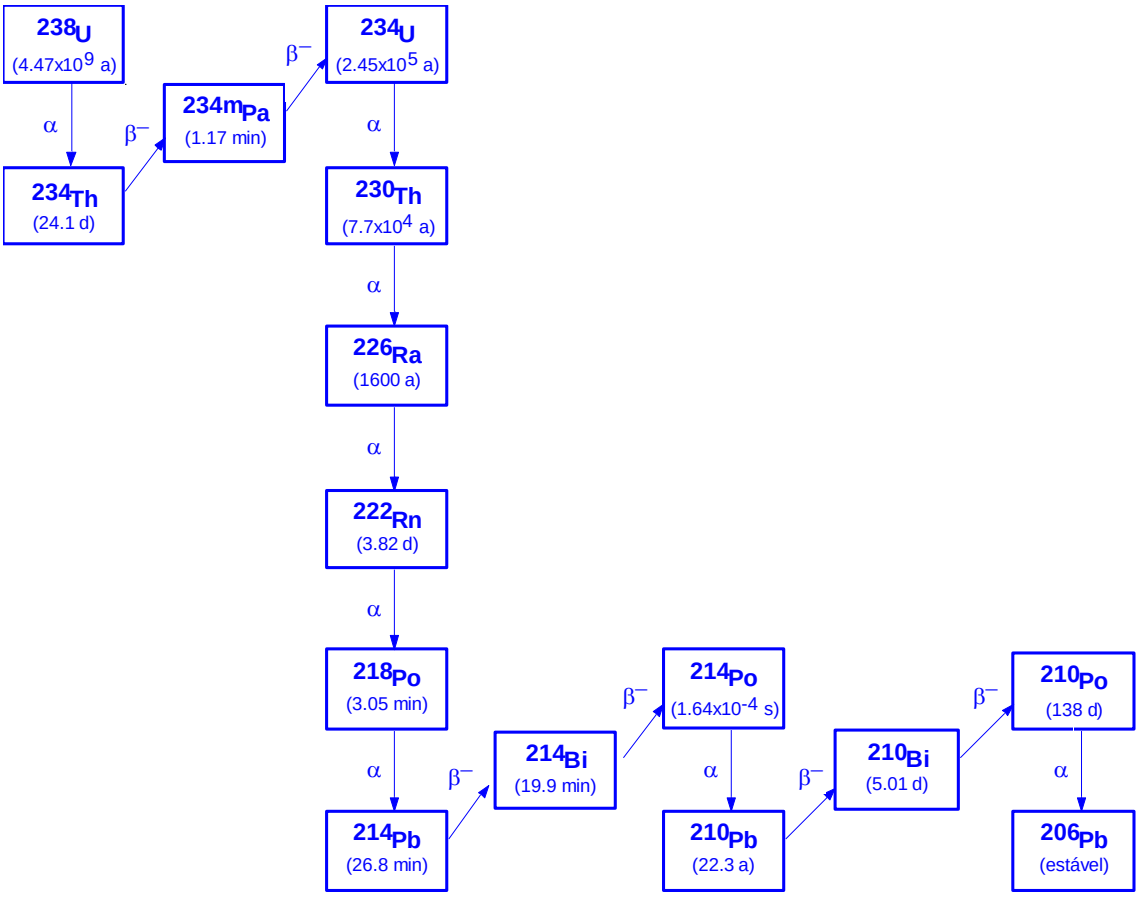


FIGURA 1.1 - Série de decaimento radioativo do urânio (IAEA, 2000)

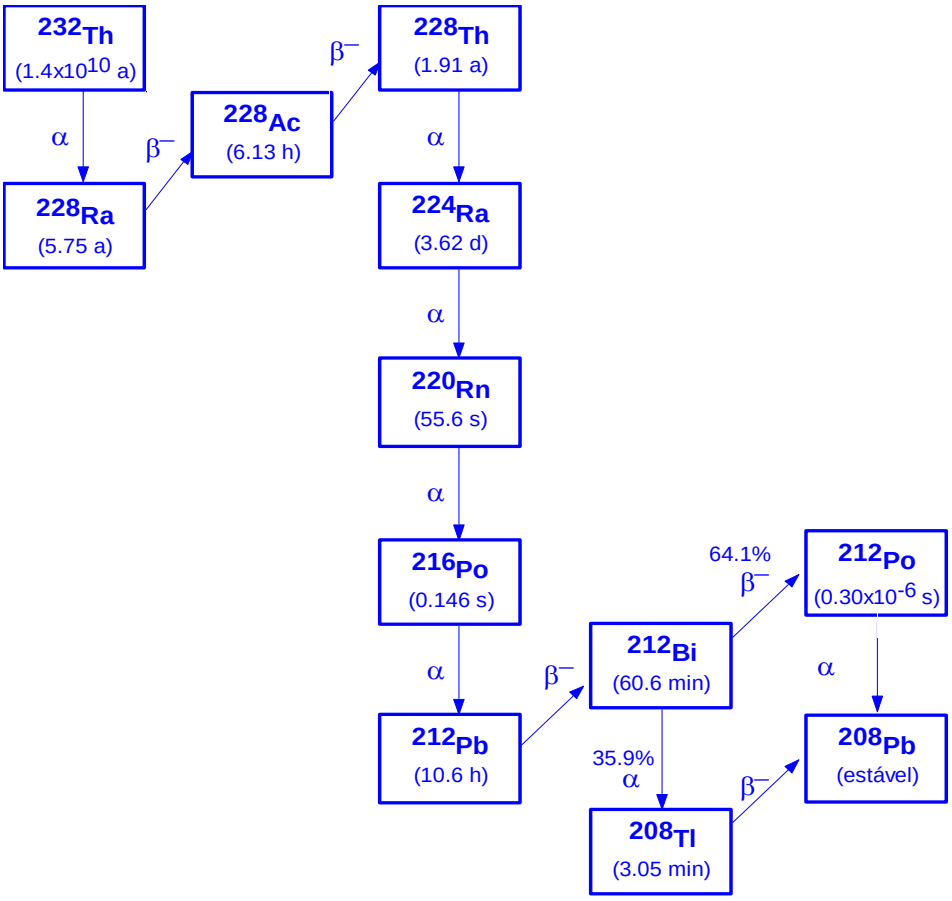


FIGURA 1.2- Série de decaimento radioativo do tório (IAEA, 2000)

Embora a concentração dos NORM na maioria das substâncias naturais seja relativamente baixa, concentrações mais altas podem ocorrer devido às atividades humanas. Um exemplo típico é a mineração e processamento da rocha fosfática para obtenção do ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados.

1.1 Mineração de fosfato e produção de fertilizantes

A utilização de fertilizantes e condicionadores no solo é fundamental para o fornecimento de elementos essenciais às plantas devido ao empobrecimento do solo com o decorrer da exploração agrícola.

O fósforo é um macro nutriente que ocorre mais frequentemente sob a forma de cristais de estrutura complexa da família das apatitas e foi o primeiro elemento a ser adicionado como fertilizante artificial.

A rocha fosfática é utilizada industrialmente na produção de ácido fosfórico, derivando e vários tipos de fertilizantes fosfatados e fosfatos em todo o mundo. A matéria prima usada em alguns paises é a apatita que é o mineral principal encontrado nas rochas fosfáticas enriquecidas. Os componentes minoritários são: fluorita, zircônio, turmalina, montmorillonita, caulinita, titanita e pirita (Rutherford e col., 1994). Os principais componentes do concentrado de rocha são (Becker, 1989): CaO (29 - 54%), P_2O_5 (24 - 40%), SiO_2 (0,1 - 14%), F (1,3 - 4,1%), CO_2 (0,2 - 7,3%), SO_3 (0,0 - 3,3%), Fe_2O_3 (0,1 - 2,6%), Al_2O_3 (0,2 - 1,8%), Na_2O (0,2 - 1,5%) e MgO (0,0 - 2,2%).

As reservas mundiais de rocha fosfática são de aproximadamente 66 bilhões de toneladas de P_2O_5. A produção mundial de fosfato em 2013 foi de 223 milhões de toneladas, sendo o maior produtor a China, com 43,4%, seguida pelos Estados Unidos (14,4%), Marrocos (12,5%), Rússia (5,6%), Jordânia (3,1%) e Brasil (3%). Excluindo Marrocos, estes países são responsáveis, juntamente com a Índia e a União Europeia, por 70% do consumo mundial de fertilizante (DNPM, 2014).

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral, a produção de P_2O_5 no Brasil em 2013 foi de 6,7 milhões toneladas, sendo considerado o maior produtor de fosfato na América do Sul (DNPM, 2014).

A TAB. 1.1 apresenta a concentração de radionuclídeos em rochas fosfáticas de várias procedências.

TABELA 1.1 Concentração de radionuclídeos em amostras de rocha fosfática de várias procedências (Bq g^{-1})

Procedência	^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{210}Po	^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Th
África do Sul	0,14	NI	0,14	0,12	NI	0,47	0,55	0,55
Argélia	0,65-0,9	NI	0,5-0,6	NI	NI	0,07-0,09	NI	NI
Carolina do Sul	4,8-5	NI	4,8-5	NI	NI	0,08	NI	NI
Egito	0,4-0,5	NI	0,3-0,5	NI	NI	0,02-0,04	NI	NI
EUA	NI	NI		NI	NI	NI	NI	NI
Florida	1,5	NI	1,6-2	NI	NI	NI	NI	NI
Idaho	1,9	NI	1,8	NI	NI	0,03	NI	NI
India	1,34	NI	1,32	NI	NI	NI	NI	NI
Israel	1,5-2,6	NI	1,5-1,8	NI	NI	NI	NI	NI
Itália	NI	NI	1,24-1,25	NI	NI	NI	NI	NI
Jordânia	0,5-1,9	NI	0,4-0,75	1	NI	0,002-0,02	NI	NI
Marrocos	1,34	1,5-2,0	0,9-2	0,7-1,9	1,7-1,9	0,007-0,03	NI	NI
Rússia	0,03-0,1	NI	0,02-0,09	NI	NI	0,06-0,09	NI	NI
Senegal	0,7-1,3	NI	1-1,1	1	NI	NI	NI	NI
Tanzânia	4,1-4,6	4,7	5	NI	NI	0,6	0,7	0,6-1,3
Togo	1-1,5	NI	1,1-1,3	0,9	NI	0,03-0,1	0,05	0,09
Tunísia	0,6	NI	0,5-0,8	NI	NI	0,09-0,29	NI	NI
Utah (EUA)	1,6	NI	1,9	NI	NI	0,03	NI	NI
Wyoming (EUA)	2,3	NI	2,3	NI	NI	0,01	NI	NI

Fonte: IAEA, 2013b NI: NÃO INFORMADO

Ao contrário das reservas mundiais, que ocorrem principalmente em rochas sedimentares, com teores entre 25% e 33% de P_2O_5 e com maior uniformidade e mineralogia mais simples, as reservas brasileiras ocorrem em rochas ígneas carbonatíticas, com teores médios de 10 a 11% de P_2O_5 e com mineralogia mais complexa e baixo grau de uniformidade, resultando em um aproveitamento industrial mais complexo e, consequentemente, com custos mais elevados. Cerca de 80% das reservas brasileiras são de rochas ígneas também conhecidas como magmáticas (DNPM, 1976).

Born e col. (1996) verificaram duas principais variedades na apatita brasileira, identificando na fase primária o flúor-apatita e a fase reprecipitada o carbonato-flúor-apatita. Estes dois tipos estão frequentemente associados aos óxidos de ferro, que ocorrem como cobertura superficial nos grãos primários e como partículas finas nas apatitas secundárias.

A extração de rocha fosfática no Brasil é realizada principalmente nos complexos de Tapira-MG, Araxá-MG, Catalão-GO e Cajati-SP, com teores de P_2O_5 na rocha torno de 10%. Após a extração do minério ocorre sua concentração em usinas localizadas nos próprios complexos, que elevam os teores através de processo físico para cerca de 37% de P_2O_5, produto esse a ser utilizado na produção de ácido fosfórico. O maior produtor nacional é o complexo localizado no município de Tapira, operado pela empresa Vale Fertilizantes, que respondeu em 2012 por 30% da produção nacional de concentrado, que é enviado para o município de Uberaba para a produção de ácido fosfórico e fertilizantes. No município de Catalão, encontram-se os complexos operados pelas empresas Anglo American/Copebrás e Vale Fertilizantes, sendo que a Anglo American/Copebrás foi responsável em 2012 por 20% da produção nacional de concentrado, enquanto que a Vale produziu 15%. Outro complexo de produção de concentrado a ser mencionado localiza-se no Município de Cajati, respondendo por 8% da produção nacional (DNPM, 2013). A TAB. 1.2 apresenta a localização com as coordenadas de latitude e longitude das jazidas de rocha fosfática.

TABELA 1.2 Localização das jazidas de minério de fosfato utilizadas pela indústria nacional

Jazida	Localização
Araxá / Uberaba (MG)	19º39´S – 46º56´W
Catalão I (GO)	18º08´S – 47º48´W
Catalão II (GO)	18º02´S – 47º52´W
Cajati (SP)	24º42´S – 48º07´W
Tapira (MG)	19º53´S – 46º50´W

A seguir, na FIG. 1.3, é apresentado um diagrama de blocos que ilustra o processo físico da obtenção do concentrado de rocha (Cekinski, 1990).

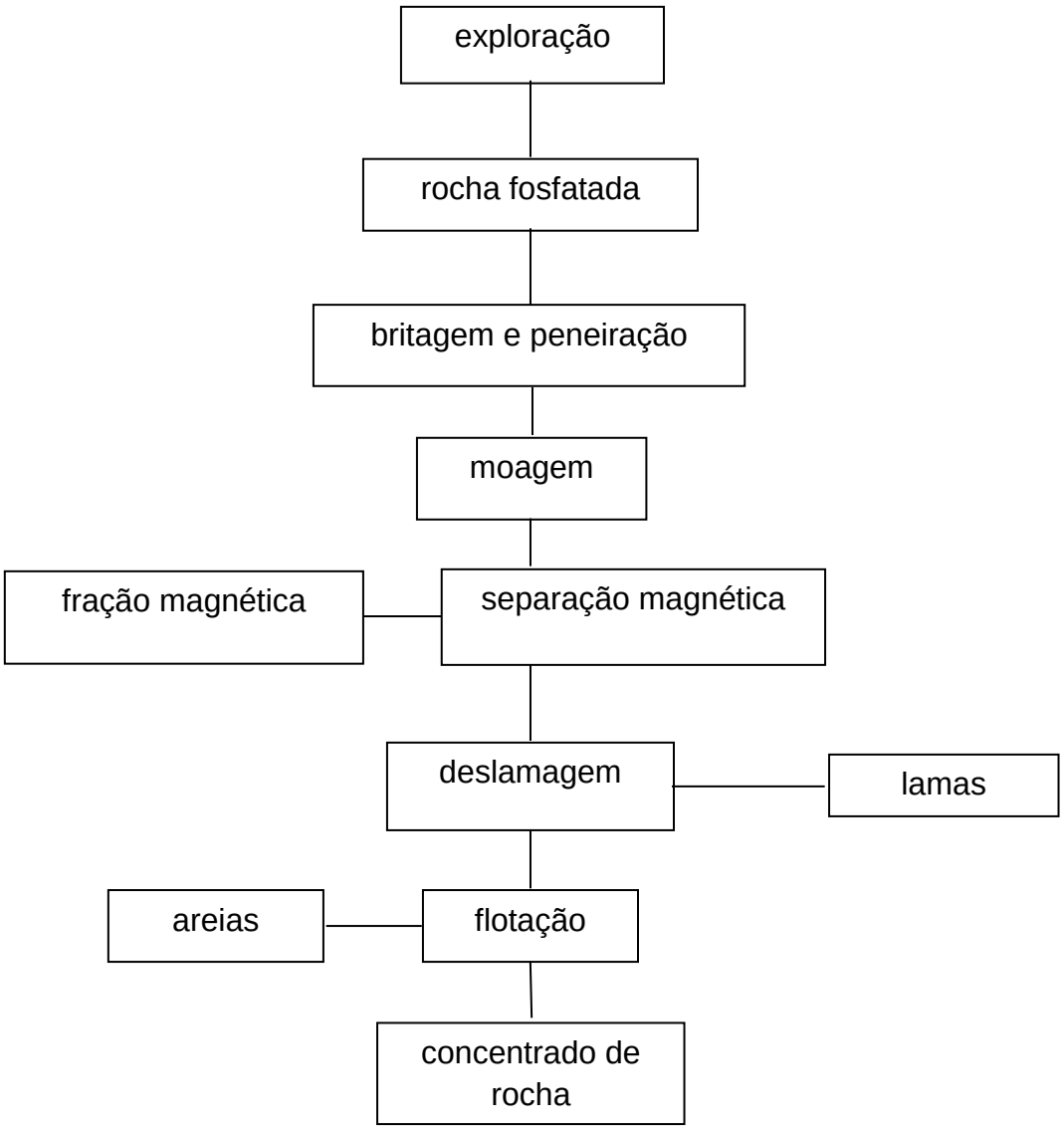


FIGURA 1.3 – Diagrama de bloco do beneficiamento físico da rocha fosfatada

O ácido fosfórico pode ser obtido por dois processos industriais a partir do concentrado de rocha, via térmica ou via úmida (Rutherford, 1994).

O processo via térmica é um processo que utiliza grande quantidade de energia elétrica basicamente para a produção do fósforo, ocorre com a redução do fosfato de cálcio pelo coque em presença de sílica e altas temperaturas, em seguida o fosforo é oxidado à P_2O_5, reagindo com água para formação do ácido fosfórico. O processo por via úmida, consiste na dissolução do concentrado de rocha, por ácidos fortes, atualmente por ácido sulfúrico. A temperatura na reação do ácido sulfúrico com a rocha fosfática modifica o grau de hidratação do fosfogesso gerando em maior proporção o bihidratado ou o hemihidratado (Rutherford e col., 1994). O processo via úmida é empregado em aproximadamente 90% das instalações de produção de ácido fosfórico no mundo (Becker, 1989).

A seguir, a FIG. 1.4, mostra um diagrama de blocos simplificado da planta industrial de obtenção de ácido fosfórico (Cekinski,1990).

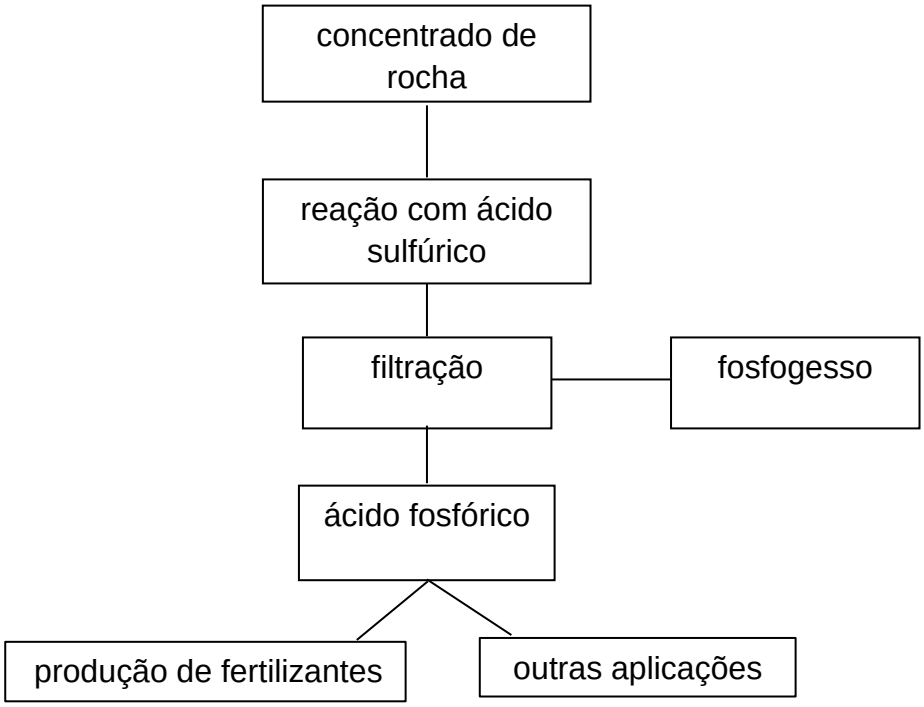


FIGURA 1.4- Diagrama de bloco simplificado da planta industrial para obtenção do ácido fosfórico, via úmida.

1.1.1 Fluxo de radionuclídeos no processo de acidulação com ácido sulfúrico

A produção do ácido fosfórico e fosfogesso pode ser descrita pela reação; para a flúor-apatita brasileira:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10H_2SO_4 + 10nH_2O \rightarrow 10CaSO_4nH_2O + 6H_3PO_4 + 2HF$$

Na rocha fosfática, as séries naturais de decaimento do U e Th encontram-se em equilíbrio radioativo. Durante o processo industrial, este equilíbrio é quebrado e os radionuclídeos migram para os produtos, subprodutos e resíduo de acordo com suas propriedades químicas e solubilidade. A produção de uma tonelada de ácido fosfórico resulta na geração de 4 a 5 toneladas de fosfogesso. A caracterização dos radionuclídeos nas indústrias brasileiras mostra que os isótopos de rádio, ^{210}Pb, ^{210}Po e os isótopos de tório migram preferencialmente para o fosfogesso, onde encontram-se porcentagens (em relação à rocha fosfática) de 90% (dos isótopos de rádio), 100% (^{210}Pb), 78% (^{210}Po) e 80% (dos isótopos de tório) (Saueia e Mazzilli, 2006). Os isótopos de urânio migram preferencialmente para o ácido fosfórico na forma de complexos de fosfato de uranila, sulfato e fluoreto. A FIG. 1.5 mostra o fluxo e distribuição dos radionuclídeos no processo de extração com ácido sulfúrico.

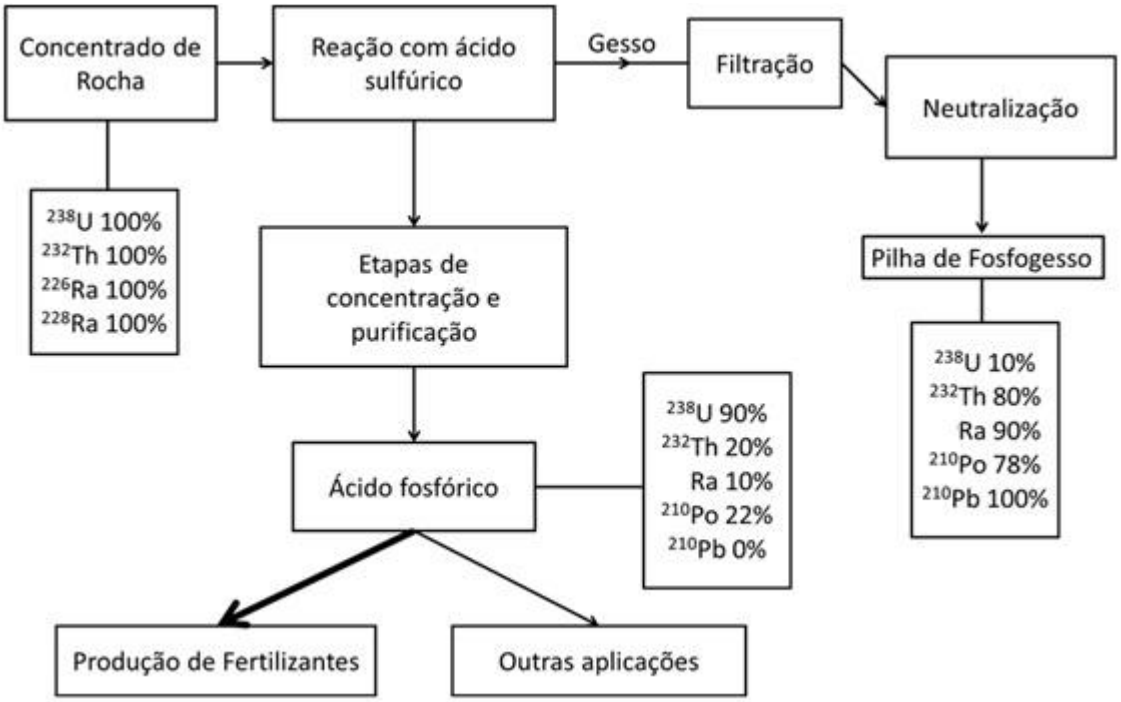


FIGURA 1.5 – Fluxo e distribuição dos radionuclídeos no processo de extração com ácido sulfúrico na indústria brasileira (Saueia e Mazzilli, 2006)

1.1.2 Concentração de radionuclídeos nos fertilizantes fosfatados e no fosfogesso

Os principais fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil são o superfosfato simples (SSP), o superfosfato triplo (TSP), monoamônio fosfato (MAP) e diamônio fosfato (DAP). Durante o ataque químico do concentrado de rocha, dependendo das condições do processo pode ser produzido o fertilizante SSP ou o TSP (Cekinski, 1990).

No processo de obtenção do SSP, o ácido sulfúrico reage com a apatita gerando ácido fosfórico, sulfato de cálcio e ácido fluorídrico, segundo a reação:

$$0{,}7Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 7H_2SO_4 + 3{,}5\ H_2O \rightarrow 4{,}2\ H_3PO_4 + 7\ CaSO_4.\ ½H_2O + 1{,}4\ HF$$

O ácido fosfórico produzido ataca a apatita que não reagiu para formar o fosfato monocálcico e ácido fluorídrico.

$$0{,}3Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 4{,}2H_3PO_4 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2.H_2O\ +\ 0{,}6HF$$

A reação global obtida no processo é descrita a seguir:

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 7H_2SO_4 + 6{,}5\ H_2O \rightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 7\ CaSO_4.\ ½H_2O + 2\ HF$$

No processo de fabricação do TSP, o ácido fosfórico reage com a apatita para formar o superfosfato triplo segundo a reação:

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14\ H_3PO_4 + 10\ H_2O \rightarrow 10\ Ca(H_2PO_4)_2.H_2O\ +\ 2\ HF$$

Os fosfatos de amônio são produtos intermediários e são comercializados dois tipos: o MAP e o DAP. A obtenção deles é feita pela reação do ácido fosfórico com amônia anidra (NH_3) em proporções adequadas, segundo as reações:

$$\text{MAP: } NH_3\ +\ H_3PO_4 \rightarrow NH_4H_2PO_4$$

$$DAP: 2\ NH_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4$$

A FIG. 1.6, a seguir, mostra um diagrama de blocos simplificado de uma matriz industrial de obtenção de produtos fosfatados (Cekinski, 1990).

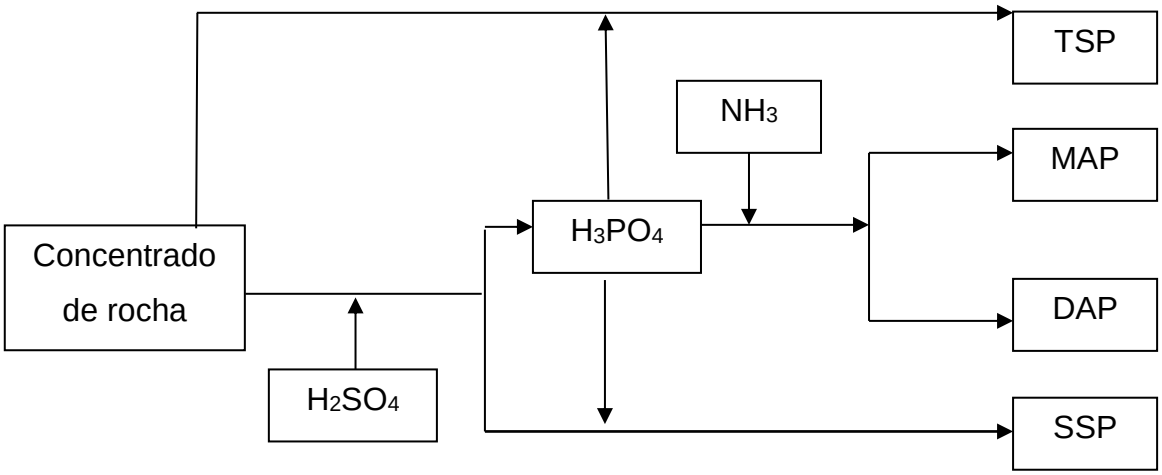


FIGURA 1.6 - Diagrama de bloco simplificado do processo de produção de fertilizantes

Uma revisão de dados sobre a concentração de atividade encontrada no concentrado de rocha fosfática, fosfogesso e fertilizantes fosfatados das principais indústrias brasileiras é apresentada na FIG. 1.7. Todos os radionuclídeos analisados migram preferencialmente para o fosfogesso, com exceção dos isótopos de urânio, que se concentram no ácido fosfórico e nos fertilizantes MAP e DAP devido à grande afinidade química deste elemento com os fosfatos. Observa-se também que os fertilizantes SSP e TSP apresentam em sua composição todos os radionuclídeos na mesma concentração da rocha fosfática usada como matéria prima. A rocha fosfática utilizada na instalação da Vale Fertilizantes situada em Cajati apresenta concentrações de U, Th e descendentes da mesma ordem de grandeza do solo.

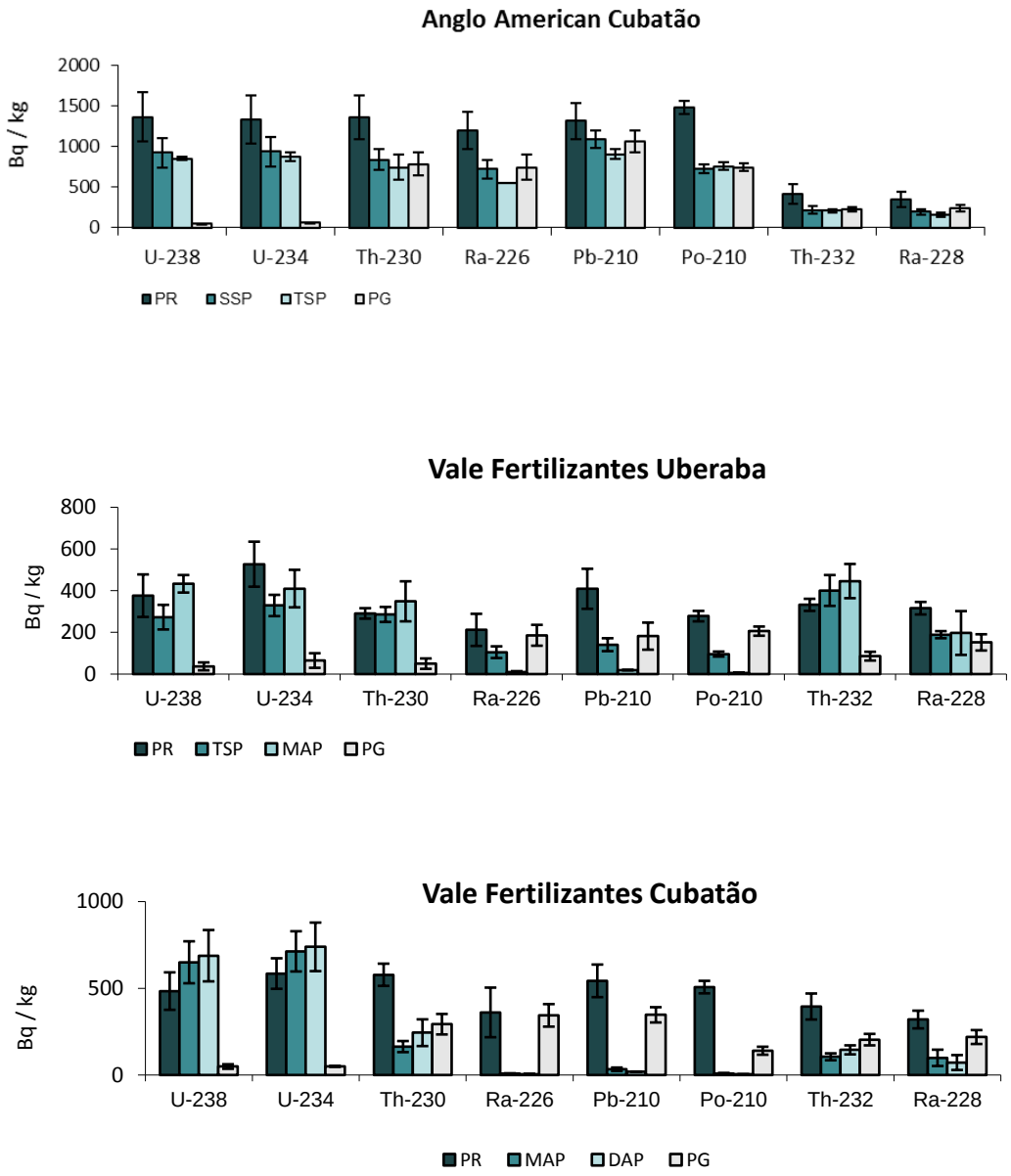


FIGURA 1.7 - Concentração dos radionuclídeos no concentrado de rocha fosfática (PR), fosfogesso (PG) e fertilizantes fosfatados (TSP, SSP, MAP e DAP) (Saueia e Mazzilli, 2006)

1.2 Fosfogesso

O principal constituinte da rocha fosfática brasileira é a apatita (carbonatito), de origem ígnea. Nas indústrias brasileiras, o ácido fosfórico é produzido pelo ataque da rocha fosfática com ácido sulfúrico, processo industrial por via úmida. Este processo forma um precipitado de sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4.2H_2O$), conhecido como fosfogesso, que é estocado e considerado resíduo devido ao seu conteúdo de impurezas. O fosfogesso formado no processo é filtrado e bombeado para lagoas, em forma de lama, aonde é estocado por um período suficiente para permitir sua completa deposição. Na instalação do complexo Vale Fertilizantes em Cubatão/SP, esse resíduo, após sua completa deposição em lagoas de decantação, é então transferido para a pilha próxima à instalação. No complexo da Vale Fertilizantes em Uberaba/MG, o fosfogesso é bombeado diretamente para a pilha, onde ocorre a decantação da fase sólida. Na medida que a lagoa é assoreada, ocorre a elevação do conjunto de diques da pilha com a utilização contínua de retroescavadeira, assim ocorrendo aumento na pilha de fosfogesso. As pilhas de fosfogesso ficam próximas à instalação, aonde são estocadas a céu aberto a uma taxa de aproximadamente $12x10^6$ toneladas por ano (DNPM, 2014).

A rocha fosfática apresenta em sua composição radionuclídeos das séries naturais do U e Th em equilíbrio. Os níveis de impurezas presentes no fosfogesso (metais e radionuclideos, entre outros) tornam o seu descarte em pilhas ou sua reutilização uma questão a ser discutida e avaliada.

Todos os países que produzem fertilizantes fosfatados pelo processo de ataque ácido da rocha fosfática (processo via úmida) têm o mesmo objetivo de encontrar aplicações segura para o fosfogesso, de forma a minimizar o impacto causado pela disposição de grandes quantidades de fosfogesso em pilhas. A seguir, são apresentadas as quatro pilhas principais de fosfogesso no Brasil.

A FIG. 1.8 e FIG. 1.9 mostram o aumento da pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Uberaba/MG de 2004 para 2016. Esse aumento de área foi aproximadamente de 550.000 m^2, totalizando uma área da pilha de fosfogesso de 1.625.000 m^2.

FIGURA 1.8. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Uberaba/ MG no ano de 2004, Fonte: Google Earth

FIGURA 1.9. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Uberaba/ MG no ano de 2016, Fonte: Google Earth

A pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Cubatão/SP, abrange uma área total de aproximadamente 160.000 m^2, sendo um fator de 10 vezes menor em relação à instalação de Uberaba/MG. Esta diferença de área se dá principalmente pela capacidade de produção de ácido fosfórico das instalações. A pilha de Cubatão está diminuindo com o passar do tempo e este decréscimo é proveniente de dois motivos principais, o primeiro pela localização da pilha, pois a cidade de Cubatão está localizada ao lado do Porto de Santos, o que facilita a logística do encaminhamento do fosfogesso para utilização na agricultura, contando com uma grande quantidade de caminhões sem carga, em direção ao interior do Estado de São Paulo. E outro motivo, em relação à grande produção agrícola do Estado de São Paulo, pois o fosfogesso está sendo utilizado constantemente na plantação de cana e açúcar. A FIG. 1.10 e FIG. 1.11 mostram a diminuição da pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Cubatão/SP de 2006 para a 2016.

FIGURA 1.10. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cubatão/ SP no ano de 2006, Fonte: Google Earth

FIGURA 1.11. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cubatão/ SP no ano de 2016, Fonte: Google Earth

A FIG. 1.12 e FIG. 1.13 mostram o aumento da pilha de fosfogesso do complexo da Vale Fertilizantes em Cajati/SP de 2005 para 2016. A pilha de fosfogesso de Cajati está localizada ao lado da jazida de rocha fosfática, e do complexo industrial de mineração, beneficiamento e a indústria de fertilizante fosfatado.

A pilha de fosfogesso do complexo da Anglo American em Cubatão/SP, abrange uma área da mesma dimensão da pilha da Vale Fertilizantes Cubatão/SP. A pilha de fosfogesso da Anglo American está diminuindo com o passar do tempo, sendo o motivo para esse decréscimo semelhante ao da pilha da Vale Fertilizantes Cubatão/SP. A FIG. 1.14 e FIG. 1.15 mostram a diminuição da pilha de fosfogesso do complexo da Anglo American em Cubatão/SP de 2006 para 2016.

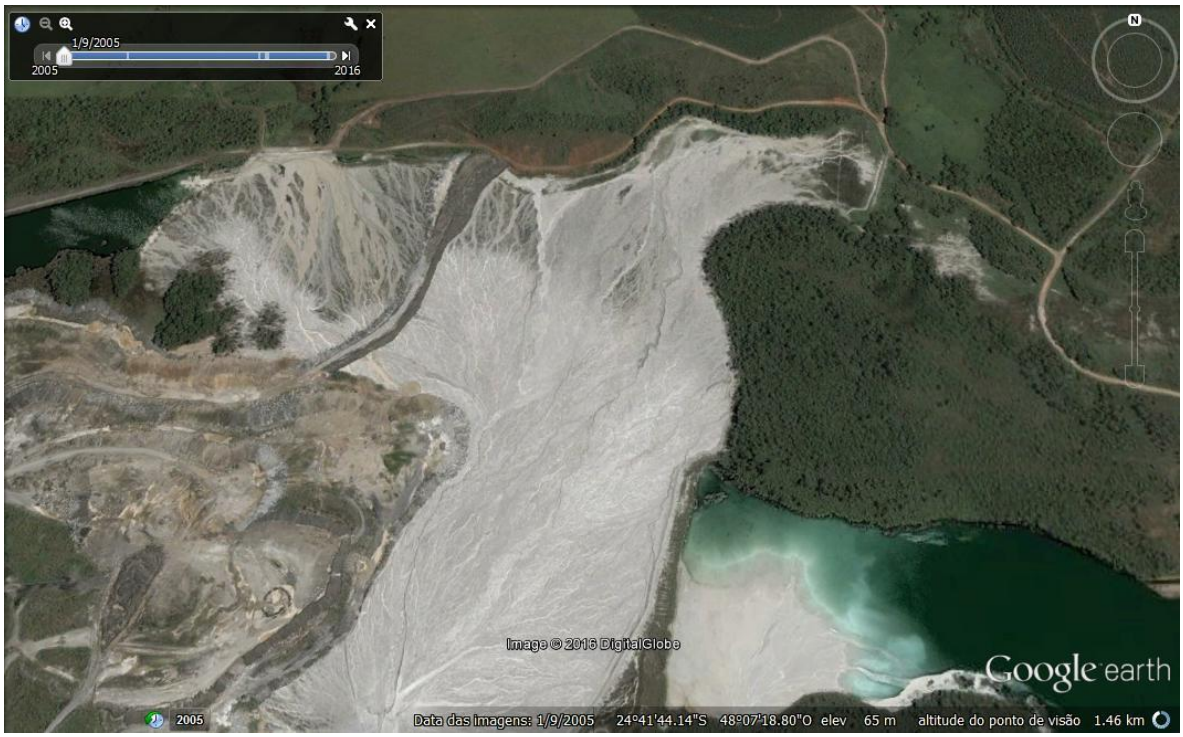


FIGURA 1.12. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cajati/ SP no ano de 2005, Fonte: Google Earth

FIGURA 1.13. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Vale Fertilizantes de Cajati/ SP no ano de 2016, Fonte: Google Earth

FIGURA 1.14. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Anglo American de Cubatão/ SP no ano de 2006, Fonte: Google Earth

FIGURA 1.15. Imagem da pilha de fosfogesso estocada ao ar livre do complexo da Anglo American de Cubatão/ SP no ano de 2016, Fonte: Google Earth

A TAB. 1.3 apresenta o intervalo de concentração dos macro constituintes no fosfogesso mundial (IAEA, 2013b).

TABELA 1.3 Composição dos macro constituintes no fosfogesso

Macro constituintes	**concentração (%)**	
	mínimo	**máximo**
CaO	24	34
SO_3	48	58
SiO_2	0,5	18
Na_2O	0,12	10
C (orgânico)	0,1	2,5
F	0,1	1,8
P_2O_5	0,05	8
Al_2O_3	0,05	0,6
Cl	0,035	0,045
MgO	0,01	0,54
Fe_2O_3	0,01	0,25

Fonte: IAEA, 2013b

1.3 Passivo ambiental no armazenamento do fosfogesso em pilhas

O fosfogesso gerado durante a produção do ácido fosfórico é estocado em pilhas, a céu aberto, junto às instalações produtoras. Aproximadamente 90% do fosfogesso é composto de sulfato e cálcio, além de várias impurezas, tais como: quartzo, fluoretos, fosfatos (Rutherford e col., 1994). O fosfogesso também apresenta concentrações de radionuclídeos das séries naturais, que podem impactar o meio ambiente. A concentração destes radionuclídeos no fosfogesso depende principalmente da quantidade de radionuclídeos presente na rocha fosfática utilizada como matéria prima, e do processo de produção do ácido fosfórico.

Segundo Rutherford (1994) e Hull e Burnett (1996) o fosfogesso estocado em pilhas tem potencial de contaminar o ambiente, do ponto de vista químico e radiológico. As vias principais de potencial contaminação ambiental resultantes

deste armazenamento são: a contaminação atmosférica por fluoretos e outros elementos tóxicos; a poluição de águas subterrâneas por ânions lábeis, acidez, elementos traço e radionuclídeos; emanação de radônio; inalação de poeira e a exposição direta à radiação gama. As principais vias de contaminação ambiental resultantes do armazenamento das pilhas de fosfogesso a céu aberto podem ser representadas pela FIG. 1.16.

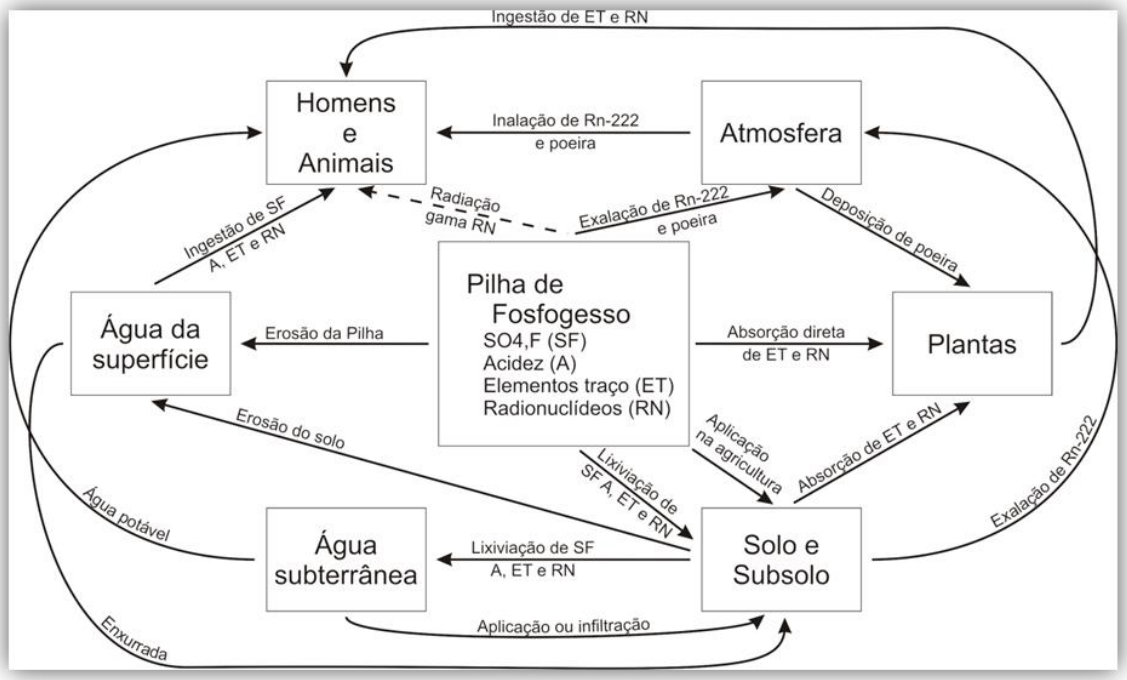


FIGURA 1.16 - Potenciais vias de transferência ambientais causadas pelas pilhas de fosfogesso. Adaptada de Rutherford, 1994.

Outras exigências da armazenagem do fosfogesso em pilhas ao céu aberto são: impermeabilização eficiente evitando que as soluções ácidas geradas no processamento industrial contidos no fosfogesso contaminem o meio ambiente, monitoração constante na formação das pilhas para evitar o escoamento na superfície, erosão e a instabilidade das pilhas (Rutherford e col., 1994; Santos, 2002).

Vale a pena salientar, também, o papel importante que a reciclagem e a reutilização eficiente de resíduos industriais desempenham no desenvolvimento sustentável. Portanto, pesquisas visando o desenvolvimento de tecnologias seguras e economicamente viáveis de utilização do fosfogesso são de extrema importância, uma vez que o fosfogesso é considerado um resíduo abundante e de baixo custo, e sua reutilização pode contribuir para a preservação de fontes naturais.

1.4 Caracterização radiológica do fosfogesso

A concentração de radionuclídeos no fosfogesso de várias procedências mundiais é apresentada na TAB. 1.4.

1.4.1 Caracterização radiológica do fosfogesso brasileiro

Existem vários trabalhos publicados na literatura sobre a caracterização radiológica do fosfogesso brasileiro (Mazzilli e col., 2000; Saueia e col., 2005; Saueia e Mazzilli, 2006; Oliveira, 2008; Saueia e col., 2009; Saueia e col., 2013a). As maiores concentrações de atividade da família do U são encontradas no fosfogesso da Anglo American/Copebrás em Cubatão, enquanto que o fosfogesso dos complexos indústrias da Vale Fertilizantes de Cubatão, Uberaba e Cajatí apresentam concentrações menores. Para as concentrações de atividade da família do Th, as indústrias Anglo American/Copebrás e Vale Fertilizantes de Cubatão e Uberaba apresentam concentrações bastante similares. Entre os fosfogessos dos complexos industriais da Vale Fertilizantes, o complexo de Cajati apresenta os menores valores de concentração (Mazzilli e col., 2000).

Na TAB. 1.5 são apresentados os intervalos de concentração de atividade dos radionuclídeos da série do urânio, ^{238}U, ^{234}U, ^{230}Th, ^{226}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po, e da série do tório, ^{232}Th, ^{228}Ra e ^{228}Th, presentes no fosfogesso brasileiro das indústrias Anglo American/Copebrás e Vale Fertilizantes de Cubatão e Uberaba (Mazzilli e col., 2000; Saueia e col., 2005; Saueia e Mazzilli, 2006; Saueia e col., 2009; Saueia e Mazzilli, 2012).

TABELA 1.4 Concentração de radionuclídeos presentes em fosfogesso de várias procedências (Bq g^{-1})

País	^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{210}Po	^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Th
África do Sul	0,05-0,07	NI	0,09-0,12	NI	NI	0,13-0,59	0,35-0,5	0,24-0,63
Alemanha	NI	NI	0,60	NI	NI	<0,005	NI	NI
Austrália	0,5	NI	0,5	NI	NI	0,01	NI	NI
Bélgica	NI	NI	0,44	NI	NI	<0,01	NI	NI
Canada	NI	NI	0,9	NI	NI	NI	NI	0,01
Egito	0,13	NI	0,41	NI	NI	0,019	NI	NI
Espanha	0,02-0,2	NI	0,17-0,6	0,16-0,8	0,17-0,8	0,01-0,02	NI	NI
EUA	0,20	NI	1,22-1,48	NI	NI	0,01	NI	NI
Finlândia	NI	NI	0,18	NI	NI	0,012	NI	NI
Florida (Central)	0,08-0,2	0,1-2,9	0,3-2,1	1,3-1,4	1-1,5	0,004-0,05	NI	0,001
Florida (Norte)	0,005	NI	0,50-0,55	NI	NI	NI	NI	NI
França	0,015	NI	0,44	NI	NI	0,003	NI	NI
Holanda	0,05	NI	0,9-1,25	NI	NI	NI	NI	NI
Hungria	NI	NI	1,1	NI	NI	NI	0,07	NI
Índia	0,14-0,21	NI	0,45-0,94	NI	NI	NI	NI	NI
Tanzânia	0,09	1,05	3,2	NI	NI	0,1	NI	0,15
Tunísia	0,04-0,07	NI	0,20-0,22	NI	NI	0,01-0,02	NI	NI
Ucrânia	0,13	NI	0,63-0,78	NI	NI	0,01-0,02	NI	NI

Fonte: IAEA, 2013b; NI: NÃO INFORMADO

TABELA 1.5 – Intervalo de concentração de atividade em Bq kg^{-1} para os radionuclídeos no fosfogesso brasileiro

	Anglo American Cubatão	**Vale Fertilizantes Uberaba**	**Vale Fertilizantes Cubatão**
U-238	20-69	15-50	31-61
U-234	13-63	15-89	37-52
Th-230	631-978	32-68	251-392
Ra-226	450-1251	104-236	249-594
Pb-210	539-1163	136-228	303-581
Po-210	541-801	115-203	255-344
Th-232	47-346	57-349	61-285
Ra-228	163-334	90-238	90-247
Th-228	166-253	47-169	178-209

Extraído de (Mazzilli e col., 2000; Saueia e col., 2005; Saueia e Mazzilli, 2006; Saueia e col., 2009; Saueia e col., 2013a)

1.4.2 Concentração de metais no fosfogesso

Os metais estão presentes naturalmente nas rochas fosfáticas usadas na produção dos fertilizantes fosfatados (Lambert e col., 2007; Nziguheba e Smolders, 2008). O aumento da concentração de metais nos solos por fertilizantes e condicionadores minerais pode ser um risco potencial de contaminação. Todos os fertilizantes fosfatados e fosfogesso de acordo com a origem, podem conter vários metais com diferentes concentrações, e quando aplicados no solo podem disponibilizar esses metais para as plantas com potencial risco de acumulação e sua transferência para a cadeia alimentar humana (Carnelo e col., 1997). Com isso, a utilização de fertilizantes e condicionadores pode ser preocupante devido ao seu potencial risco à saúde humana e ao meio ambiente com possível contaminação das áreas cultivadas.

A concentração de metais presentes em amostras de rocha fosfática de várias procedências está descrita na TAB. 1.6.

TABELA 1.6 Concentração de metais presentes em amostras de rocha fosfática de várias procedências (mg kg^{-1}) (IAEA, 2013b)

País (referência)	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb
Argélia	8	10-19	NI	0,004	28	1,1-2,7
Brasil*	NI	4	71	NI	117	45
China	NI	3	NI	5-6	NI	NI
Estados Unidos	11	6-51	60	0,02	28	17
Jordânia	2,6-28	2,7-35	NI	NI	20-71	1-2,3
Marrocos	13	<2-55	200	0,1	35-44	1-10
Russia	2-10	0,1-1,2	19	0,004-23	2-15	1,5-1,8

NI: NÃO INFORMADO, * (Conceição e Bonotto, 2005)

A TAB. 1.7 apresenta a concentração de metais em amostras de fosfogesso de vária procedências.

Tabela 1.7 Concentração de metais presentes em amostras de fosfogesso de várias procedências (mg kg^{-1})

País (referência)	As	Cd	Cr	Hg(*)	Ni	Pb	Se
África do Sul (Malan, 1988)	NI	NI	NI	<50	13	134	NI
Brasil (Malavolta, 1992 In: Vitti e col., 2008)	42	7	NI	NI	2	1	NI
Brasil (Jacomino e col., 2009)	<0,6	<0,1	<17	<25	15,7	<20	<1,5
Brasil (Agronelli, 2012 In: Araújo e Fernandes, 2013)	0,039	0,99	0,2	1	9,19	3,69	0,02
Brasil (Saueia e col., 2012)	<0,9	<1,5	<0,2-56	< 0,2	<0,3-17,6	1-23,3	<1,2
Estados Unidos (Mary e Sweeney, 1984)	40	7	NI	NI	2	NI	NI
Estados Unidos (Luther e col., 1993)	<1-2	9-28	<10-70	NI	3-15	3-7	4-64
Tunísia (Choura, 2015)	NI	40	20	14000	15	5	NI

(*) µg kg^{-1}; NI: NÃO INFORMADO

1.5 Regulamentação internacional referente ao uso seguro de produtos contendo material radioativo natural - NORM

Existe uma grande controvérsia mundial sobre o destino de produtos e resíduos contendo material radioativo natural (NORM) e, consequentemente, diferentes abordagens para tratar desta questão.

No cenário internacional, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 2013a; IAEA, 2014) e a Comunidade Europeia (EURATOM, 2013) publicaram recomendações sobre a aplicação dos conceitos de isenção e dispensa para as atividades com resíduos NORM.

Isenção é o ato regulatório que isenta uma prática ou fonte associada a uma prática de posterior controle regulatório, sob o ponto de vista de proteção radiológica. Cabe ressaltar que essa prática ou fonte associada deve obedecer ao princípio da justificativa, ou seja, deve produzir benefícios, para os indivíduos expostos ou para a sociedade, suficientes para compensar o detrimento correspondente, tendo-se em conta fatores sociais e econômicos, além de outros fatores pertinentes.

A dispensa é caracterizada pela retirada do controle regulatório de materiais ou objetos radioativos associados a uma prática autorizada. Enquanto a isenção é usada como parte de um processo para determinar a natureza e extensão da aplicação do sistema de controle regulatório, a dispensa tem o propósito de estabelecer qual material sob controle regulatório pode ser liberado desse controle.

Assim como a isenção, a dispensa pode ser concedida pelo órgão regulador para a liberação de um material associado a uma prática.

Na publicação “Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards” da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 2014) são estabelecidos os critérios de dispensa. O material pode ser dispensado quando, o risco derivado da radiação for baixo, e o controle regulatório contínuo não resulte em redução de dose individual ou redução do risco a saúde. Para obedecer aos níveis de dispensa, a concentração dos radionuclídeos naturais não pode exceder os valores apresentados na TAB. 1.8.

TABELA 1.8 – Níveis de dispensa dos radionuclídeos naturais (IAEA, 2014)

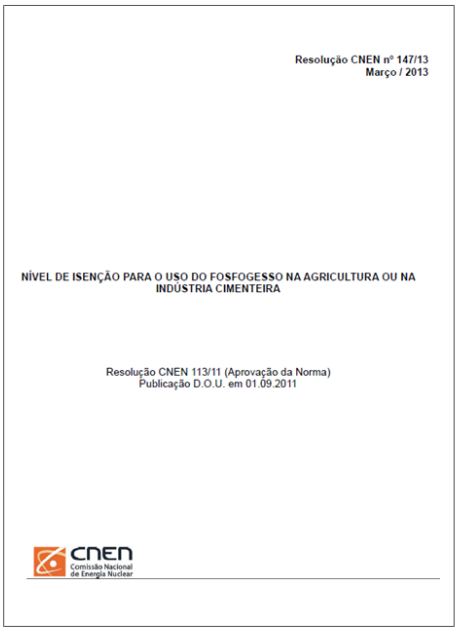
Radionuclídeos	Concentração (Bq g^{-1})
^{40}K	10
Cada radionuclídeo da série do urânio e da série do tório	1

De acordo com o TECDOC 1712 da Agência Internacional de Energia Atômica, “Management of NORM Residues” (IAEA, 2013a), em seu item 3.4.6, para material contendo radionuclídeos de origem natural, o critério geral de dispensa é atendido quando as concentrações de atividade de todos os radionuclídeos nas séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th forem menores ou iguais a 1 Bq g^{-1} e a concentração de atividade do ^{40}K for menor ou igual a 10 Bq g^{-1}.

A Comunidade Europeia publicou recomendações para os membros desta comunidade. O documento intitulado Diretiva 2013/59/EURATOM do Conselho em 5 de dezembro de 2013, fixa as normas de segurança de base relativas à proteção contra os perigos resultantes da exposição a radiações ionizantes (EURATOM, 2013). Nesta recomendação, os setores de atividade que processam materiais que contêm radionuclídeos naturais deverão seguir a mesma regulamentação que as restantes práticas. Em seu anexo VII, define os valores de isenção para os radionuclídeos naturais presentes em materiais sólidos, para os radionuclídeos naturais das séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th menores que 1 Bq g^{-1} e a concentração de atividade do ^{40}K menor que 10 Bq g^{-1}.

1.6 Regulamentação nacional referente às indústrias NORM e resíduos NORM

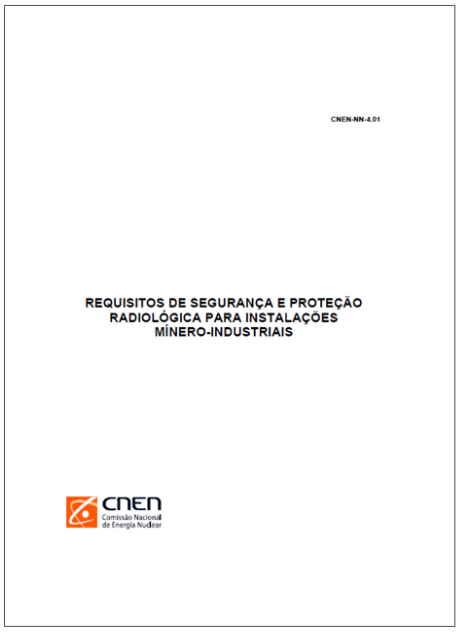
As diretrizes brasileiras estabelecidas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear referentes aos aspectos de radioproteção das indústrias NORM e da reutilização de resíduos NORM (fosfogesso) são apresentadas nos seguintes documentos (CNEN, 2005; CNEN, 2013):


Resolução CNEN nº 147/13
Março / 2013

NÍVEL DE ISENÇÃO PARA O USO DO FOSFOGESSO NA AGRICULTURA OU NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Resolução CNEN 113/11 (Aprovação da Norma)
Publicação D.O.U. em 01.09.2011

CNEN
Comissão Nacional de Energia Nuclear


CNEN-NN-4.01

REQUISITOS DE SEGURANÇA E PROTEÇÃO RADIOLÓGICA PARA INSTALAÇÕES MÍNERO-INDUSTRIAIS

CNEN
Comissão Nacional de Energia Nuclear

No Brasil, as indústrias NORM são passíveis de controle regulatório e devem obedecer às recomendações estabelecidas na norma CNEN-NN-4.01. Esta norma intitulada “Requisitos de Segurança e Proteção Radiológica para Instalações Mínero-industriais” publicada no Diário Oficial da União (DOU), em Janeiro de 2005, regulamenta as atividades de instalações mínero-industriais que manipulam, processam e armazenam minérios, matérias-primas, estéreis, resíduos, escórias e rejeitos contendo radionuclídeos das séries naturais do ^{238}U e ^{232}Th, simultaneamente ou em separado, e que possam a qualquer momento do seu funcionamento ou da sua fase pós-operacional causar exposições indevidas, aos indivíduos do público e aos trabalhadores, à radiação ionizante (CNEN-NN-4.01, 2005).

A presença de radionuclídeos no fosfogesso também limita a sua reutilização. A Resolução 147/2013 da CNEN estabelece nível de isenção de

controle regulatório para o uso de fosfogesso, o valor limite de 1 Bq g^{-1} para a concentração de ^{226}Ra ou de ^{228}Ra, para cada radionuclídeo, para que ele possa ser utilizado sem restrição na agricultura ou na indústria cimenteira (CNEN Resolução 147, 2013).

A Norma CNEN NN 8.01 “Gerência de Rejeitos Radioativos de Baixo e Médio Níveis de Radiação” estabelece critérios gerais e requisitos básicos de segurança e proteção radiológica relativos à gerência de rejeitos radioativo de baixo e médio níveis de radiação, bem como rejeitos radioativos de meia-vida muito curta. No anexo VI desta Norma, estabelece limite de concentração de atividade para dispensa de materiais sólidos (quantidade > 1000 kg), podendo ser dispensado quando as concentrações de atividade de todos os radionuclídeos nas séries de decaimento do U natural e do Th natural forem menores ou iguais a 1 Bq g^{-1} e a concentração de atividade do ^{40}K for menor ou igual a 10 Bq g^{-1}.

1.7 Regulamentação nacional sobre a concentração de metais em fertilizantes e condicionadores de solo

Estudos mostram que a incorporação de metais traço pelas plantas é diretamente relacionada à concentração destes elementos no solo (Kashem & Singh, 2002). A competição entre os metais para o efeito da adsorção nas superfícies do solo ou incorporação pelas plantas depende da proporção relativa destes metais no solo (Lambert e col., 2007).

Vários estudos têm demonstrado que a contaminação do solo por metais pesados provocada pela aplicação de fertilizantes não é significativa, mas requer um monitoramento, pois seu uso é maior do que outros produtos químicos utilizados na agricultura. Estes elementos, quando aplicados no solo, podem persistir por vários anos e serem disponibilizados rapidamente para as plantas com potencial risco de acumulação e transferência para a cadeia alimentar humana (Carnelo e col., 1997).

No Brasil, a Instrução Normativa número 27 de 2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) dispõe sobre os limites máximos de metais tóxicos em fertilizantes e corretivos de solo. Em especial, o Anexo II trata dos limites máximos admitidos para fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio

e macro nutrientes secundários e o anexo IV trata dos limites máximos para condicionadores de solo (MAPA, 2006).

A Resolução número 420 de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009).

No Estado de São Paulo foram estabelecidos valores orientadores da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014). Estes valores são estabelecidos para avaliar os níveis de concentrações dos elementos químicos encontrados nos solos e águas subterrâneas (CETESB, 2014). Os valores orientadores consistem em três níveis, referência de qualidade, prevenção e intervenção. O valor de referência de qualidade é a concentração de determinada substância no solo que define um solo como limpo (“background”). Valor de prevenção é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

Os valores de prevenção e intervenção para solo agrícola estabelecidos pela CETESB estão em conformidade com os valores orientadores de prevenção e investigação determinados pelo CONAMA.

1.8 Utilização do fosfogesso

A preocupação com a reutilização, a reciclagem, e o armazenamento adequado desse resíduo vem crescendo substancialmente nos últimos tempos.

A produção de fosfogesso em todo o mundo é estimado em 280 milhões de toneladas por ano, no entanto apenas 15% é reciclado e o restante armazenados em grandes pilhas (Contreras e col., 2015), ou descartados em rios, oceanos e estuários sem prévio tratamento (IAEA, 2013b). Cabe salientar, que os descartes nos recursos hídricos estão diminuindo, resultando aumento das pilhas de fosfogesso. A TAB. 1.9 mostra os tipos de descarte de fosfogesso para os recursos hídricos em diferentes países.

TABELA 1.9 – Liberação de fosfogesso para os recursos hídricos em diferentes países

País	Tipos de descarte
Canadá	descartado em baia e oceano, atualmente interrompeu o descarte.
China	25% do fosfogesso foi descartado em rios, atualmente interrompeu o descarte.
França	Houve descarte significativo em rios, atualmente interrompeu o descarte.
Líbano	descarte no oceano.
Marrocos	o fosfogesso é descartado no oceano. A política em relação ao descarte do fosfogesso está sob revisão.
Holanda	Todo fosfogesso foi descartado nos estuários, a sua liberação cessou em 2001, devido ao encerramento da fábrica pelo motivo dos custos para ajustar às novas regulamentações.
África do Sul	Descarte significativo de fosfogesso para o oceano.
Espanha	20% de fosfogesso foi liberado para estuário do rio, o descarte terminou em 1988.
Tunísia	encerramento gradual das descargas para o oceano, descarte planejado para cessar totalmente em 2012.
Reino Unido	Todo o fosfogesso foi descartado para o oceano. A liberação cessou em 1992.
EUA	Estima-se que 23% do fosfogesso produzido até 1981 (500 milhões de toneladas) foi descartado para os rios e oceano. A liberação cessou em 1982.

Fonte: IAEA, 2013b

A quantidade de fosfogesso armazenada em pilhas ocupam grande área, aproximadamente 3 bilhões de toneladas no mundo. Há pilhas de vários tamanhos em mais de 50 países, um exemplo são as pilhas de fosfogesso da Flórida nos Estados Unidos, existem cerca de 25 pilhas que cobrem uma área de mais de 50 km^2 (IAEA, 2013b).

Assim, sendo esta geração inerente ao processo via úmida, o mais empregado no mundo, tornam-se necessários realizar estudos sobre a viabilização do reaproveitamento do fosfogesso produzido pelas indústrias de fertilizantes fosfatados. Essa prática tem, numa primeira avaliação, a vantagem de minimizar

os problemas ambientais e econômicos decorrentes da disposição desse resíduo no meio ambiente, evitando que as enormes pilhas de fosfogesso continuem sendo estocadas a céu aberto ou que o fosfogesso seja simplesmente jogado em rios e oceanos. E o seu reaproveitamento segue uma tendência mundial para aumentar a reciclagem de resíduos NORM e sua utilização como subprodutos (IAEA, 2013a).

A alternativa para diminuir os problemas da estocagem do fosfogesso é sua utilização segura em diversos campos tais como, agricultura, materiais de construção, aplicações marítimas, aterro, entre outras.

Na agricultura pode ser utilizado como condicionador de solo, efeito de redução de salinidade, efeito fertilizante (fonte de enxofre e de cálcio), correção de solos sódicos e/ou com excesso de potássio, condicionador de estercos, preventivo de enfermidades de plantas, ligante para fertilizantes, aditivo no resíduo de bauxita para utilização na melhoria da retenção de fósforo no solo arenoso (Vitti e col., 2008; IAEA, 2013). Com isso contribui para a produção agrícola de quatro principais maneiras: recuperação de terras a fim de torná-las agricultáveis; remediação de solos salinos e sódicos; fertilização do solo para o cultivo agrícola e pasto, e alteração do solo para evitar formação de crostas assim aumentando a retenção de água, com isso resultando na redução do consumo de água na agricultura (IAEA, 2013b). Hoje o maior consumidor de água potável mundial é a agricultura, segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), aproximadamente 70% da água potável consumida no planeta destina-se para irrigação, estudos mostram que na lavoura de café quando aplicado o fosfogesso, economiza-se 50% de água na irrigação (Araújo e Fernades, 2013). Outro aspecto relevante e a substituição do calcário e outros minerais, diminuindo o impacto ambiental de retirada dos minerais que estão presentes na natureza.

Na construção civil utiliza-se cerca de 75% de recursos naturais (Angulo, 1999). O fosfogesso pode ser uma alternativa na fabricação de blocos, placas pré-fabricadas, telhas, entre outros; e também na indústria cimenteira.

Na África do Sul, onde há necessidade de construção de habitação de baixo custo, o fosfogesso é visto pelo governo como um material de construção com grande potencial. Desenvolvimento recente na indústria de fosfatos em países com

economia crescente, como a China, acarreta um grande aumento na produção de fertilizantes, com isso ocasionando um aumento significativo das pilhas de fosfogesso e despertando um grande interesse na sua utilização, inclusive a sua utilização em material de construção (Taher, 2007; Weiguo e col., 2007; Degirmenci, 2008).

No Brasil, vários estudos em relação à utilização do fosfogesso como material de construção foram desenvolvidos. Maduar e col. (2011) estudaram uma casa construída com placas de fosfogesso de três procedências diferentes, obtendo resultados de exposição abaixo dos limites de dose permitidos para o indivíduo do público.

Muitas pilhas de fosfogesso estão localizada em torno de zonas costeiras, portanto, atraente proposta do ponto de vista econômico para a sua utilização em aplicações marítimas. As vantagens são a estabilização de zonas costeiras vulneráveis, proteção de áreas contra o risco de inundações e o restabelecimento de indústrias costeiras (produção de marisco e ostras). Mistura de fosfogesso, cimento e cinzas em contato com a água do mar favorece a formação de uma camada superficial de carbonato de cálcio, atuando como uma barreira física na lixiviação de ^{226}Ra e metais pesados, tornando-se comparável ao cimento. Testes em campo, mostraram que a mistura de fosfogesso, cimento e cinzas são capazes de suportar o crescimento de ostras e outros moluscos e não ocorrendo qualquer bioacumulação significativa de metais pesados em peixes (IAEA, 2013b).

Uma importante alternativa para o fosfogesso é a utilização em aterro sanitário, demostrando um bom potencial para o seu uso como cobertura. Os estudos indicam que o enxofre no fosfogesso aumenta a atividade biológica no lixo, com isso aumenta a degradação de cerca de 30 a 45%, significando mais lixo para ser depositado em um determinado volume de aterro, prolongando-se consideravelmente a vida útil da instalação (IAEA, 2013b).

Além dos usos citados acima, outras utilizações do fosfogesso com bom desempenho, embora as quantidades de materiais envolvidos sejam geralmente pequenas, são: tratamento de resíduos industriais (resíduos de bauxita, resíduos de mineração de carvão (remoção de bário e rádio), resíduos de metal de acabamento, resíduos têxteis (remoção de cor e orgânicos), aditivo para melhorar o desempenho de perfuração resíduo de bauxita, entre outras.

No Brasil, a lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (BRASIL, 2010) que prevê a destinação final ambientalmente adequada, como a reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações com vista à gestão integrada. Nestes quesitos, a logística reversa prevê o retorno dos resíduos sólidos para os métodos de produção, sendo empregados como matéria prima.

A pesquisa visando o desenvolvimento de possíveis usos do fosfogesso torna-se cada vez mais importante, tanto do ponto de vista econômico, tecnológico, social e ambiental, uma vez que este é um produto abundante, de baixo custo e cujo aproveitamento evitaria o comprometimento ambiental de grandes áreas onde é armazenado.

1.8.1 Uso de fertilizantes e fosfogesso na agricultura

As atividades agrícolas podem ser divididas em três fases bem distintas. A primeira fase foi o aumento da área de plantio, o segundo período o aumento da área associado com a utilização mecânica na agricultura, e a terceira fase com o conhecimento químico, utilizando em larga escala fertilizantes, condicionadores de solo e agentes agroquímicos. O desenvolvimento agrícola está relacionado com o conhecimento dos compostos fosfáticos (Santos, 2002).

A população mundial e o consumo crescem significativamente conforme relatório das Nações Unidas para o Meio Ambiente GEO-5 (UNEP, 2012). Verifica-se a necessidade da produção crescente de alimentos no mundo. As terras agricultáveis em muitos países são de difícil acesso, solos degradados, geleiras e altas altitudes, além de áreas que necessitam serem conservadas, como áreas de proteção permanentes (APP), áreas de mananciais, florestas entre outras. Deste modo, as áreas atualmente destinadas à agricultura devem ser periodicamente reabilitadas, recuperando as características apropriadas para a produção máxima por área empregada, seja na agricultura familiar, agronegócio, monocultura ou agroflorestal.

Os fertilizantes são essenciais na agricultura. Eles são usados para suprir os nutrientes naturais, como potássio, fósforo e nitrogênio em solos empobrecidos

pela erosão. Grandes quantidades de fertilizantes químicos (NPK) são utilizados para reabastecer esses nutrientes que são absorvidos do solo para a planta. Na FIG. 1.17 pode-se observar a demanda de fertilizantes por colheita no Brasil (ANDA, 2008).

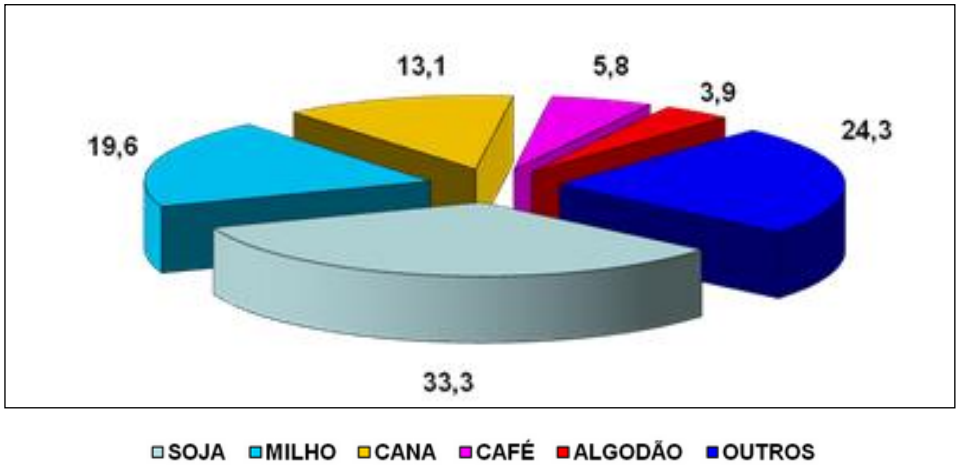


Figura 1.17 – Demanda de consumo de fertilizantes por tipo de colheita no Brasil (%), (ANDA, 2008)

O fosfogesso também tem um comportamento importante na agricultura brasileira, sobretudo em áreas de cerrados, onde funciona como um excelente melhorador das condições físicas e químicas do solo e uma fonte econômica de cálcio e enxofre para as plantas cultivadas (Souza e col., 1992).

O fosfogesso pode ser utilizado como condicionador do solo devido a vários fatores, como a alta solubilidade, o que permite que penetre mais facilmente no perfil do solo, fornecendo cálcio em profundidade, reduzindo a saturação de alumínio, aprofundando o sistema radicular e favorecendo a absorção de água e nutrientes.

Na FIG.1.18 pode-se observar a distribuição das raízes no perfil do solo sem aplicação e com aplicação de fosfogesso, e a FIG. 1.19 apresenta o efeito que proporciona o maior aproveitamento da água e nutrientes fornecidos pelo solo.

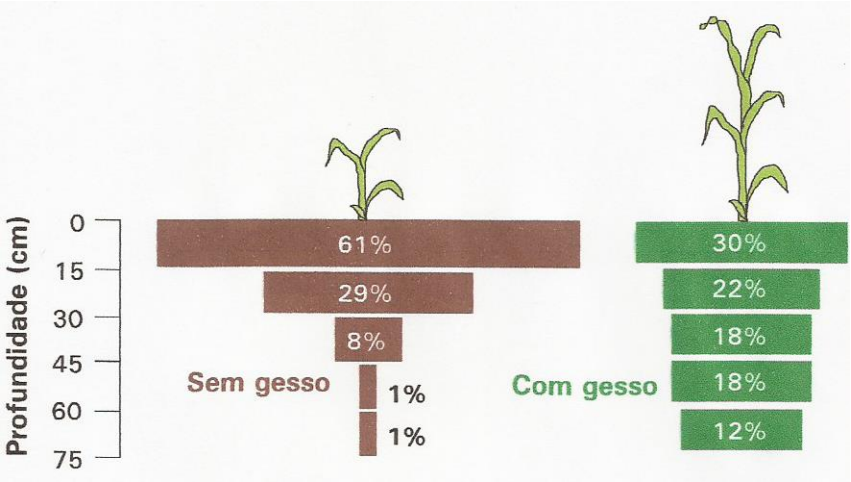


FIGURA 1.18 – Distribuição relativa de raízes de milhos no perfil de um latossolo argiloso, sem e com aplicação de fosfogesso, Fonte: EMBRAPA, 2005

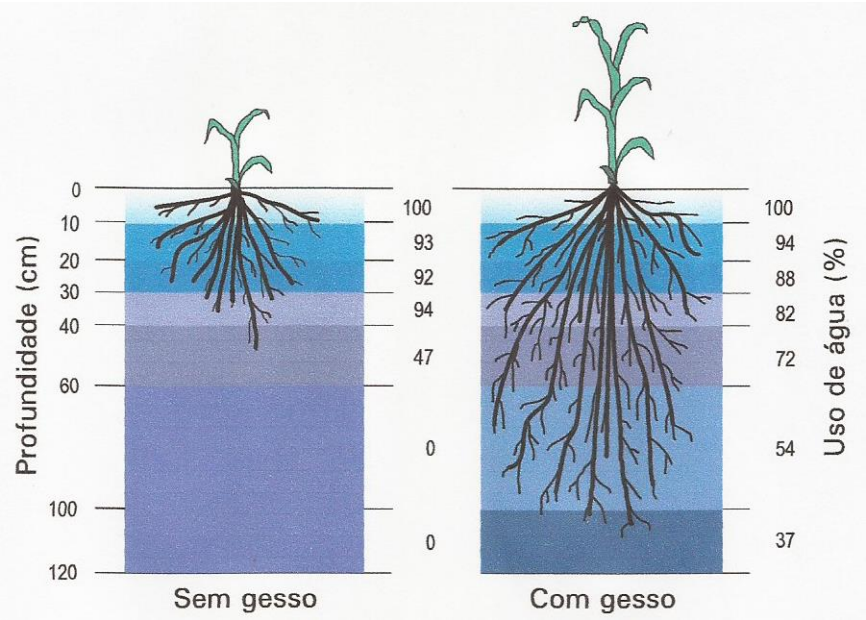


FIGURA 1.19 – Utilização relativa da lâmina de água disponível no perfil em um solo latossolo argiloso pela cultura do milho, depois de um veranico de 25 dias, por ocasião do lançamento de espigas, para tratamento sem e com aplicação de fosfogesso, Fonte: EMBRAPA, 2005

A solubilidade do fosfogesso em água é 150 vezes maior que o calcário (Vitti, 2008), conferindo-lhe maior mobilidade, justificando seus melhores efeitos em solos mais profundos.

O fosfogesso na solução do solo passa pelo processo de dissociação, fazendo com que o Ca^{2+} e o SO_4^{2-} participem das reações de troca iônica, conferindo ao produto propriedades de fertilizante. A troca de íons é uma importante propriedade, que permite ao solo reter diversos elementos em formas mais acessíveis para as plantas. Portanto, devido à sua alta solubilidade, o fosfogesso além de disponibilizar o Ca^{2+} também disponibiliza o SO_4^{2-} que na presença de Al^{3+} forma o complexo $AlSO^{4+}$, ou seja, transforma o alumínio para uma forma não tóxica e não assimilável pelas plantas (Sousa e col.,1992).

Em solos com teores elevados de sódio, a aplicação do fosfogesso diminui a salinidade pela substituição do Ca^{2+} na estrutura do $CaSO_4$ pelo Na^+, formando sulfato de sódio. Como o cálcio é mais fortemente retido pelo solo do que o sódio, ele fica disponível na forma iônica, sendo assimilado pelas plantas, enquanto que o sódio na forma de sulfato pode ser removido do solo posteriormente por lixiviação (Raij, 1988). Cabe salientar que a salinidade dos solos hoje é uma questão de grandes perdas da qualidade do solo em áreas irrigadas com águas fluviais. Nas margens de grandes rios, como o São Francisco, por exemplo, a lavoura encontra- se comprometida pela salinidade alta dos terrenos, por consequência desta prática. O uso do fosfogesso pode auxiliar na recuperação dessas áreas agricultáveis de salinidade alta.

Portanto, o fosfogesso tem sido utilizado como condicionador e melhorador de solos, bem como fonte de nutrientes, cálcio e enxofre, para o crescimento de plantas (Papastefanou e col. 2006; Oliveira, 2008). Todas estas aplicações têm resultado em melhorias substanciais dos sistemas radiculares de culturas e na infiltração de água em solos, resultando em melhores produções e decréscimo de escorrimento superficial e erosão, porém, após a consolidação do sistema plantio direto e da pastagem manejada intensivamente, não há possibilidade de incorporação de nutrientes com baixa mobilidade no solo, como P, Ca e Mg. Nesses sistemas, o fornecimento desses insumos deverá ocorrer em superfície. Ademais a movimentação das camadas superficiais implica em perdas de matéria orgânica e de propriedades associadas, como capacidade de troca catiônica (CTC), capacidade de retenção de umidade, estruturação, dentre outras. A aplicação de fosfogesso na superfície seguida por lixiviação para subsolos ácidos resulta em melhor crescimento radicular e maior absorção de água e nutrientes pelas raízes

das plantas. Devido às suas características físico-químicas, a aplicação de fosfogesso pode aumentar a movimentação de cátions, melhorando o ambiente em subsuperfície, sem a necessidade de incorporação do mesmo ao solo.

1.8.2 Características do solo

Os solos são constituídos por quatro fases, que são: sólida, líquida, gasosa e biológica. A parte sólida é constituída pelos minerais (primários: quartzo, mica, entre outras, e secundários: argilas, óxidos e dióxidos de ferro e alumínio). A parte líquida é a solução do solo que contém nutrientes essenciais às plantas, é a interface entre o solo e a planta. A gasosa é a combinação dos gases atmosféricos e emanados pelo solo e planta. A parte biológica é a responsável pelo mecanismo envolvido na disponibilidade de nutrientes para a planta (Raij, 1983).

A quantidade de matéria orgânica está relacionada com a velocidade de decomposição principalmente na superfície, influenciando diretamente na fertilidade do solo.

A matéria orgânica apresenta afinidade com metais pesados presentes no solo, por causa de sua configuração e dos grupos carboxílicos e fenólicos que geralmente formam estruturas negativas carregadas (Stevenson, 1994), assim podendo complexar os metais presentes na solução do solo, com isso diminuindo a sua toxicidade (Dumat e col., 2006). A matéria orgânica tem o comportamento capaz de formar locais de adsorção, atuando com ligação iônica ou como agente quelante na solução do solo, que podem afetar a mobilização de cátions metálicos na solução do solo e também ser agente tamponador do solo. Esta relação, depende do tamanho molecular, massa molar, estrutura e características de solubilidade e pH, podendo solubilizar ou imobilizar dependendo da sua forma coloidal, assim determinando uma maior ou menor adsorção dos metais (Kyziol e col., 2006).

Cada tipo de solo apresenta características físicas e químicas, tais como: cor, pH, textura, densidade, granulometria, porosidade, permeabilidade, nutrientes, contaminantes, trocas catiônicas, entre outras.

Os solos podem ser classificados pelo tamanho das partículas, em solos arenosos ($0,06 < \phi \leq 2$ mm), silte ($0,002 < \phi \leq 0,06$ mm) e solo argiloso ($\phi \leq 0,002$ mm) (ABNT, 1995).

Dependendo da sua textura e estrutura, o solo possui diferentes porosidades e permeabilidades, definindo a capacidade do solo em reter água. O solo arenoso é mais permeável em comparação ao solo argiloso, ocorrendo uma lixiviação em que a água e os nutrientes são transportados para as camadas inferiores do solo com mais facilidade.

Em solos ácidos ocorre toxidade pela concentração de alumínio, e concentrações baixas de cálcio, magnésio, fósforo e molibdénio na solução do solo. A disponibilidade ou não dos metais nos solos tem relação direta com o pH e textura do solo (Carbonell e col., 2002; Matos e col., 2001; Abreu e col., 2003; Lopes, 2009; Matos, 2011).

1.8.3 Impacto na utilização do fosfogesso na agricultura

Poucas referências são encontradas na literatura sobre o potencial de lixiviação, disponibilidade, concentração de radionuclídeos e metais no fosfogesso utilizado na agricultura no Brasil e suas implicações ambientais (Saueia e Mazzilli, 2006; Santos e col., 2006; Oliveira, 2008; Siqueira, 2009; Silva, 2010; Mazzilli e col., 2012; Mazzilli e Saueia, 2013; Saueia e col.).

O estudo de disponibilidade de metais e radionuclídeos para a solução do solo é importante, para uma melhor compreensão da mobilidade dos contaminantes no sistema água/solo, a fim de se estimar o impacto ambiental real. A mobilidade dos elementos no solo é influenciada por muitos fatores, tais como: raio iônico do elemento, pH, potencial de oxirredução, mas principalmente a particularidade dos sítios de adsorção do solo (Kabata-Pendias, 2004).

A utilização da quantificação total de um elemento contaminante presente na amostra para a avaliação do seu impacto ambiental requer o conhecimento de como este elemento está ligado à matriz. Na prática, é importante avaliar a fração da concentração do elemento total, que pode ser dissolvido e se disponibilizar para o ambiente. Um método utilizado para obter informação sobre a distribuição do elemento no solo ou no sedimento, é a extração sequencial. Neste procedimento,

a amostra é misturada com seis soluções diferentes, com extração variando de ação branda à drástica, que representam as fases: solúvel em água, trocável, associada aos carbonatos, óxidos de Fe / Mn, ligado à matéria orgânica e ligado à fase mineral ou residual (Tessier e col., 1979). As duas primeiras etapas da extração sequencial correspondem à fração lábil, que representam melhor a lixiviação leve que ocorre pela irrigação e chuva na terra cultivada.

Saueia e Mazzilli (2006) definiram um cenário, considerando uma exposição a longo prazo devido a sucessivas aplicações anuais de fosfogesso e de fertilizantes na agricultura por 50 anos. Neste cenário, os fertilizantes/fosfogesso são espalhados no solo acarretando uma contaminação da superfície que depende da concentração dos radionuclídeos no fertilizante/fosfogesso e da quantidade utilizada no solo. O uso desta mistura para melhorar a produção agrícola pode levar a uma exposição do público através da ingestão dos alimentos produzidos. O cenário escolhido levou em conta a aplicação da quantidade recomendada de fertilizante/fosfogesso por hectare, a transferência de radionuclídeos e sua distribuição de concentração nas matrizes ambientais, tais como solo e cadeia alimentar e, finalmente, as doses individuais, devido à ingestão, usando modelos matemáticos recomendados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1989). Os resultados obtidos para as doses foram sempre inferiores a 0,5 mSv/a, mostrando que o impacto radiológico do uso de fertilizantes na agricultura é insignificante (FIG. 1.14). Também é interessante notar que as doses devido ao uso de fosfogesso na agricultura são da mesma ordem de grandeza que aquelas decorrentes do uso dos fertilizantes SSP e TSP. Doses relatadas pela Comissão Europeia, Report EUR 19264 (2000), sobre o impacto radiológico resultante da utilização de fertilizantes, utilizando um cenário semelhante, variou de 0,1 a 1 mSv/a. Pode-se concluir que as doses derivadas da utilização de fosfogesso na agricultura estão na faixa observada para o uso de fertilizantes na Europa e no Brasil, e, portanto, não representam riscos adicionais de saúde aos consumidores finais.

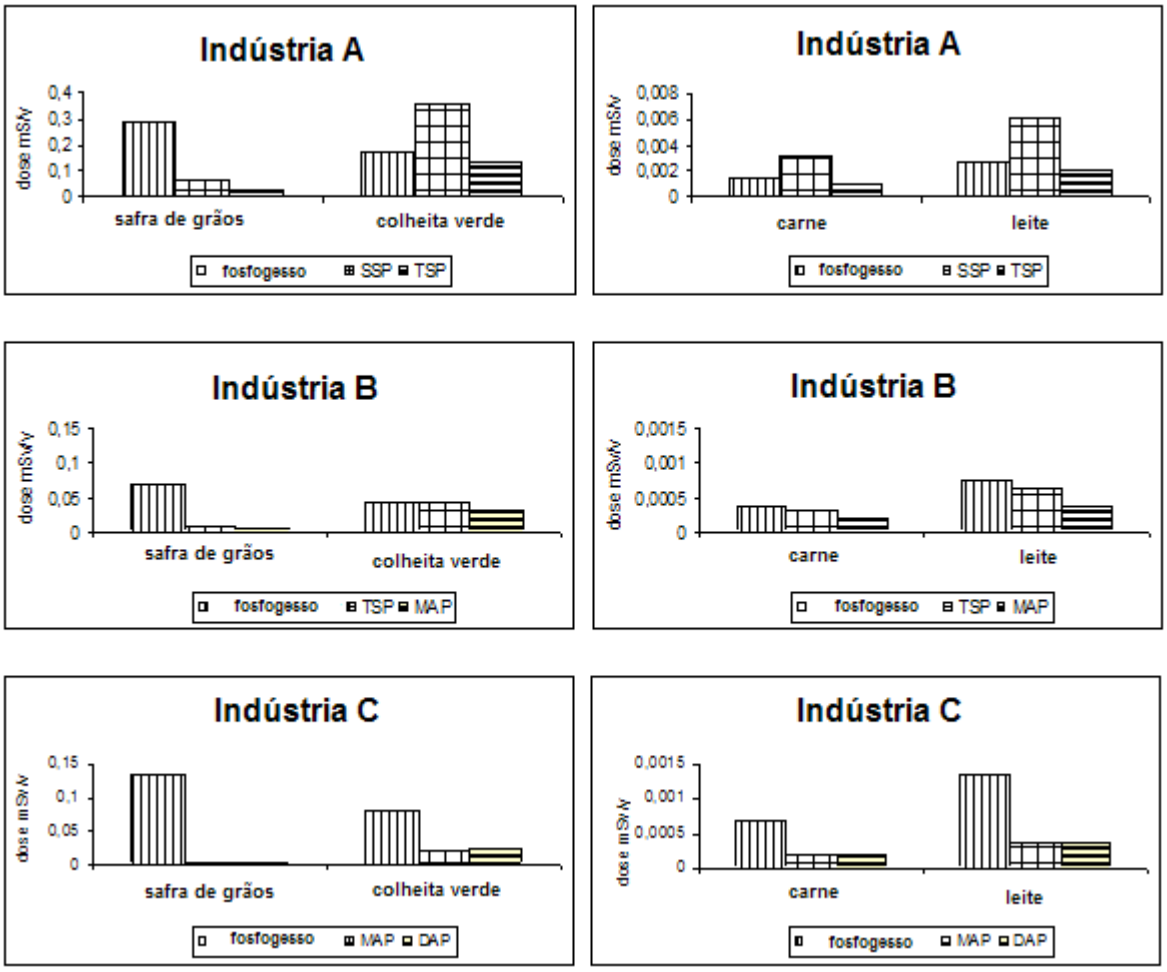


FIGURA 1.20 - Dose efetiva anual em 50 anos de aplicação de diferentes fertilizantes e fosfogesso nas indústrias A (Anglo American/ Copebras), B (Vale Fertilizantes Uberaba) e C (Vale Fertilizantes Cubatão). Fonte: Saueia e Mazzilli, 2006

Outro estudo relevante teve por objetivo a avaliação da disponibilidade dos radionuclídeos presentes no fosfogesso utilizado na agricultura para o ambiente circundante, que compreende o sistema aquático e a absorção pelas plantas. A disponibilidade foi avaliada pela aplicação de uma lixiviação sequencial de amostras de fosfogesso dos produtores brasileiros de ácido fosfórico (Santos e col., 2006). A abordagem escolhida foi a lixiviação sequencial dos solos definida por Tessier e col. (1979), que foi desenvolvida originalmente para avaliar a distribuição de metais de transição presentes no solo por meio de uma extração sequencial composta de 5 fases. Como o fosfogesso é solúvel em água, uma extração inicial

em água foi acrescentada, além das cinco extrações definidas por Tessier (1979). Os resultados obtidos para Ra, Pb e Th no experimento de extração sequencial é apresentado na (FIG. 1.15). Os resultados da extração sequencial mostram que não há uma variação significativa nos perfis de extração para ^{226}Ra e ^{210}Pb nas várias frações entre os diferentes tipos de amostras de fosfogesso. A maioria desses radionuclídeos é encontrada na fração óxido de ferro (41 e 55%), enquanto quantidades variando de 13 a 18% são distribuídas uniformemente na primeira (fração mais lábil) e nas duas fases posteriores da extração (frações de íons trocáveis e carbonato, respectivamente). Pode-se concluir que a disponibilidade de Ra e Pb não é predominante na fração solúvel que corresponde às condições ambientais, tais como percolação de água em forma de chuva. O Th foi encontrado predominantemente na fase residual, o que corresponde à presença de uma pequena fração da rocha fosfática, monazita e compostos insolúveis, tais como sulfatos, fosfatos e silicatos no $CaSO_4$ (Santos e col., 2006).

A conclusão deste estudo é que, apesar de radionuclídeos estarem presentes nas amostras de fosfogesso, os mesmos não estão associados com $CaSO_4$ solúvel e, portanto, como tal, não representam uma ameaça ao meio ambiente.

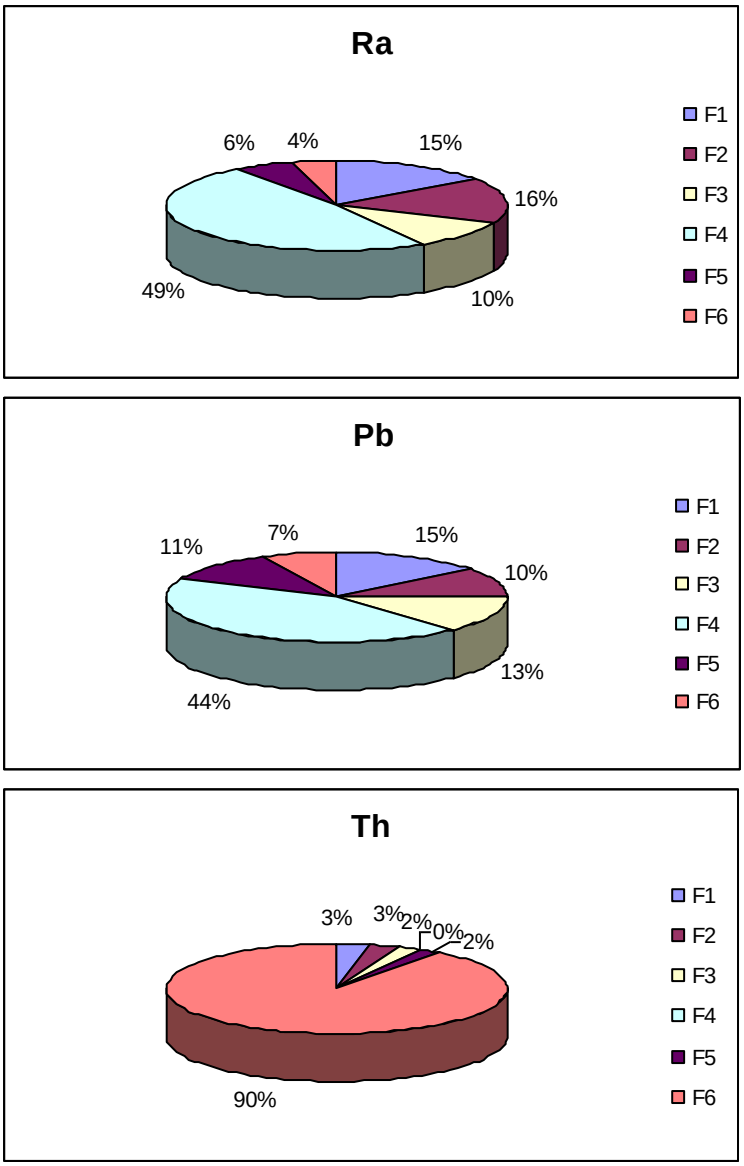


FIGURA 1.21 - Percentagem média de Ra, Pb e Th associada às seis frações operacionais do experimento de extração sequencial. (F1) solúvel em água, (F2) trocável, (F3) carbonatos, (F4) óxidos de Fe/Mn, (F5) orgânica e (F6) residual. Fonte: Santos e col., 2006

Oliveira (2008) determinou o fator de transferência dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po do solo para a alface e água percolada. Os experimentos foram realizados em casa de vegetação em vasos com dois tipos de solo condicionado, com metade, uma e duas vezes a dose recomendada de fosfogesso. O resultado obtido no trabalho indicou que a mobilidade dos

radionuclídeos em ambos os solos estudados foi baixa para as amostras de alface e para a água percolada dos vasos.

Silva (2010) avaliou a mobilidade de metais (Cd, Cr, Pb e Cu) e não metais (As e Se) no solo condicionado com fosfogesso e na água de drenagem. Foram utilizados dois tipos de solo (arenoso e argiloso) em vasos com culturas de alface, soja e milho, sendo um vaso sem a adição de fosfogesso e os outros três vasos com várias dosagens de fosfogesso. O resultado obtido para a concentração dos metais e não metais ficou abaixo do limite de detecção do equipamento, indicando baixa mobilidade desses elementos nos solos analisados.

Siqueira (2009) avaliou os fatores de transferência solo/planta e solo/ água percolada dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po em culturas de alface, milho e soja, em dois tipos de solo (arenoso e argiloso) condicionados com várias dosagens de fosfogesso. O experimento foi realizado em vasos em casa de vegetação. O resultado obtido para a água percolada apresentou valores de atividade média abaixo das concentrações mínimas detectáveis, e também foram baixos os fatores de transferência solo/planta.

Mazzilli e col. (2012) avaliaram os fatores de transferência para os radionuclídeos U, Th, ^{226}Ra e ^{210}Po em culturas de soja e milho e vegetais folhosos (alface) cultivados em dois tipos de solos (arenoso e argiloso) tratados com fosfogesso em estufa. Os autores concluíram que a adição de fosfogesso aos dois solos estudados, na dosagem de 1,0 g dm^{-3} para o solo argiloso e 0,4 g dm^{-3} para o solo arenoso, não alterou significativamente os níveis de radioatividade e, consequentemente, os fatores de transferência obtidos na soja, alface e milho. Portanto, o impacto de uma única aplicação de fosfogesso brasileiro como corretivo do solo não implica em qualquer risco adicional devido à transferência de radionuclídeos.

Mazzilli e Saueia (2013), determinaram a lixiviação de radionuclídeos naturais (^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb, U e Th) e os elementos terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Sm, Tb e Yb), em fertilizantes fosfatados (superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato monoamônio fosfato (MAP) e diamônio fosfato (DAP)) e fosfogesso brasileiro. Foram avaliadas as frações disponíveis destes elementos para o ambiente, as amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados foram

lixiviados com água e solução de EDTA. Os resultados obtidos usando a metodologia de lixiviação leve com EDTA e com água mostraram que os radionuclídeos e os elementos terras raras embora presente nos fertilizantes e fosfogesso não estão disponíveis para o meio ambiente.

Saueia e col. (2013a) avaliaram a disponibilidade dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes no fosfogesso brasileiro e nos fertilizantes fosfatados, por meio da lixiviação de 5 g de fertilizantes e fosfogesso em solução de EDTA-NH_4 0,05 M com pH 7. Observou-se que os fertilizantes SSP, TSP e MAP são mais solúveis na solução de EDTA do que as amostras de fosfogesso (solubilidade abaixo de 10%). O estudo permitiu concluir que os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb, embora presentes nas amostras de fosfogesso, não são lixiviados com a solução de EDTA e, portanto, não estão disponíveis para o solo e produtos agrícolas.

Os estudos realizados sobre a utilização do fosfogesso como condicionador de solo mostraram que a lixiviação e disponibilidade dos metais e dos radionuclídeos para a solução do solo é baixa. A aplicação de modelos matemáticos para a avaliação da exposição à radiação a longo prazo, devido a sucessivas aplicações anuais de fosfogesso e de fertilizantes na agricultura, também demonstrou que o impacto radiológico é insignificante. Estudos realizados em estufa demonstraram que os fatores de transferência para os radionuclídeos em culturas de soja, milho e alface cultivados em solos tratados com fosfogesso não sofreram alterações significativas. Para complementar estes estudos, surgiu a ideia deste trabalho, que desenvolveu um protocolo experimental para a avaliação da lixiviação e disponibilização de radionuclídeos e metais considerados mais críticos, sob o ponto de vista radiológico e toxidade química, em solos agricultáveis.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a disponibilidade dos radionuclídeos relevantes do ponto de vista radiológico (^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po) e dos elementos (As, Cd, Cr, Ni, Se, Hg e Pb) presentes no fosfogesso de procedência brasileira, levando em consideração sua aplicação em solo agricultável. Para atingir a este objetivo foram estabelecidos os seguintes objetivos secundários:

- ✓ Desenvolvimento de um protocolo experimental em escala de laboratório, no qual colunas foram preenchidas com misturas de solos arenosos e argilosos típicos brasileiros com diversas dosagens de fosfogesso. A essas colunas foi adicionada água destilada, a fim de se alcançar uma extração branda desses elementos. A solução percolada foi recolhida para a determinação dos metais e radionuclídeos.
- ✓ Implantação no laboratório de um procedimento analítico para a determinação sequencial dos radionuclídeos de interesse na solução obtida na lixiviação, envolvendo etapas de pré-concentração e separação dos radionuclídeos utilizando as resinas Sr-Spec e UTEVA.
- ✓ Determinação da fração disponibilizada dos radionuclídeos e metais inicialmente presentes no solo e no solo condicionado com fosfogesso.

Para a determinação dos radionuclídeos ^{238}U e ^{232}Th presentes nas amostras de solo, de fosfogesso e de solo condicionado com fosfogesso, empregou-se a técnica da análise por ativação com nêutrons instrumental, e para o ^{210}Po empregou-se a técnica de espectrometria alfa. Na amostra de solução lixiviada das colunas, os radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th e ^{210}Po foram determinados por espectrometria alfa, que apresenta sensibilidade para a determinação quantitativa desses radioisótopos presentes no lixiviado.

Para os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb foram utilizadas a técnica da espectrometria gama nas amostras de solo, fosfogesso e de solo condicionado com fosfogesso, e a medida alfa e beta total em detector proporcional de fluxo gasoso e cintilação em fase líquida para as amostras de lixiviado das colunas. A implantação da técnica da cintilação líquida para a determinação do radionuclídeo

^{210}Pb no Laboratório de Radiometria Ambiental também é inédita e foi escolhida em substituição à técnica de detecção com contador proporcional de fluxo gasoso por ser mais rápida e utilizar menos reagentes químicos, principalmente ácidos.

A análise dos elementos estáveis foi realizada utilizando a técnica de Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma (IPC-OES), com exceção da análise de Hg nas amostras sólidas, que foi realizada utilizando-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (CV-AAS).

Este trabalho foi realizado em parceria com o Departamento de Ciência do Solo (LSO) da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ - USP) e teve o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) na modalidade de Projeto Regular de Auxílio à Pesquisa (processo 2010/10587-0).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Arranjo experimental para realização dos testes de lixiviação

Neste trabalho, optou-se pelo método de colunas para realizar o teste de lixiviação de metais e radionuclídeos em solos condicionados com fosfogesso.

O método de colunas tem sido utilizado para avaliar a mobilidade e lixiviação dos elementos presentes em amostras de solo, lodo e resíduos, entre outros. Silva (2015) descreve vários trabalhos, nos quais são utilizadas colunas de várias dimensões, com diâmetro variando de 1,5 a 20 cm e comprimento variando de 5 a 60 cm; diferentes soluções de percolação; e sistemas de coluna aberta ou fechada. A utilização do método de colunas permite controlar de modo preciso variáveis, tais como: precipitação, evaporação, drenagem e também eliminar fatores que interferem na infiltração da água no solo, tais como: cobertura vegetal, raízes e folhas, compactação do solo, escoamento superficial e inclinação do terreno. Portanto, a utilização de colunas em laboratório para o estudo de lixiviação de elementos pode ser considerada uma análise conservativa que mais se aproxima das condições naturais de forma controlada.

Para se avaliar a disponibilidade dos radionuclídeos e metais presentes no fosfogesso brasileiro utilizado na agricultura foi confeccionado um arranjo experimental constituído de 36 colunas. As colunas foram confeccionadas em PVC com 14 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento e a parte interna da coluna foi revestida por camadas de tinta Epóxi, para evitar formação de veios preferenciais nas paredes das colunas durante o processo de lixiviação. A FIG. 3.1 apresenta a confecção das colunas para o teste de lixiviação.

FIGURA 3.1 - Confecção das colunas de PVC para o teste de lixiviação

Para a fixação das colunas foi necessário projetar e confeccionar uma bancada para sustentação e o adequado alinhamento. As colunas foram presas sobre bancada, sendo acoplado na parte inferior um reservatório para a coleta da água a ser percolada.

Na parte inferior da coluna utilizou-se uma tela plástica, para sustentação do solo, e em cima da tela foi colocado um papel de filtro quantitativo e uma fina camada de fibra de vidro, com a finalidade de reter as partículas de solo.

As colunas foram preenchidas com misturas de solo arenoso e argiloso típicos brasileiros e fosfogesso. A essas colunas foi adicionada água, a fim de se alcançar uma extração branda desses elementos. A solução percolada foi recolhida para a determinação dos metais e radionuclídeos.

A FIG. 3.2 mostra um diagrama de blocos simplificado das etapas envolvidas no teste de lixiviação.

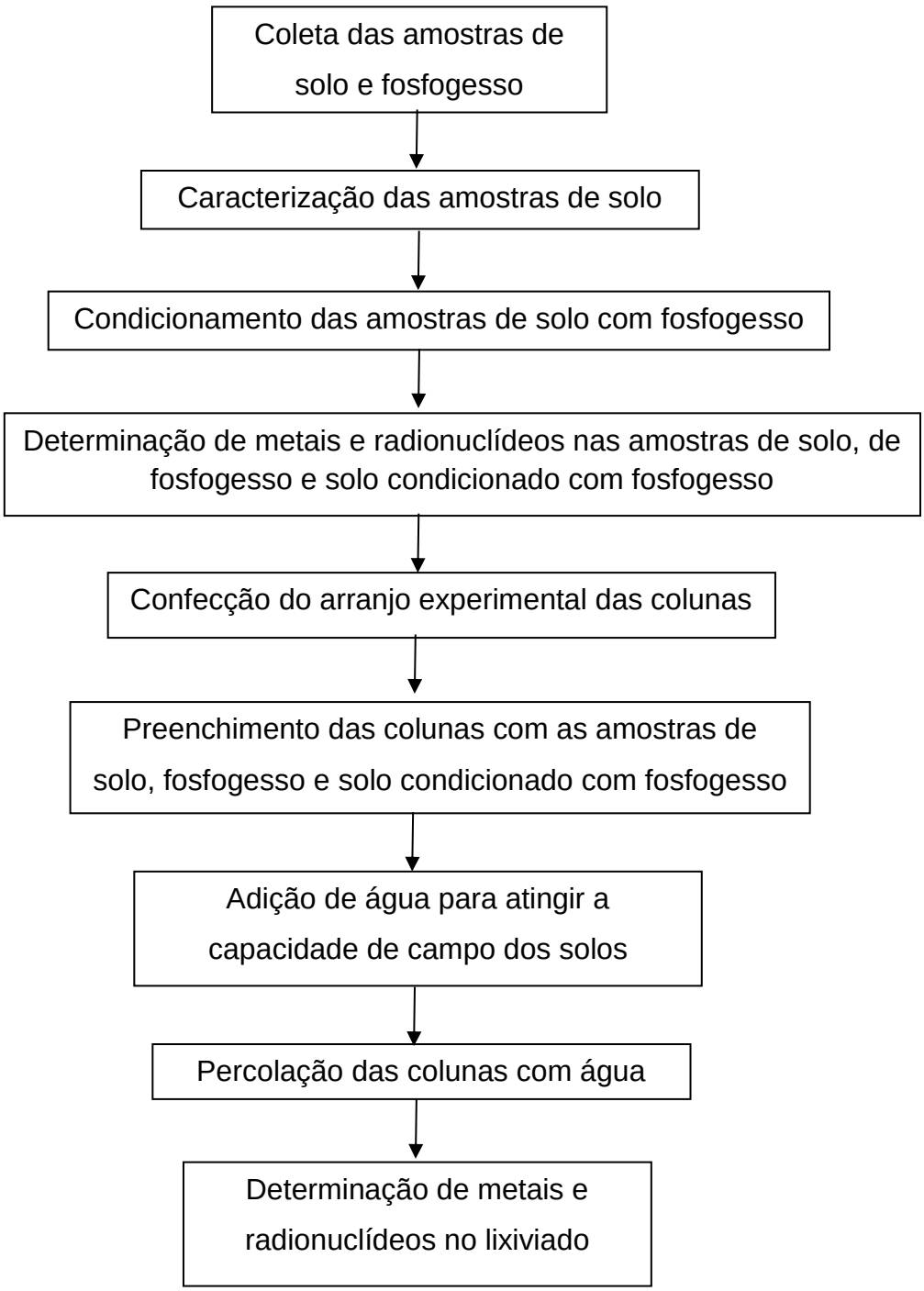


FIGURA 3.2 - Diagrama de bloco simplificado do teste de lixiviação

3.2 Coleta e caracterização das amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas pelo Departamento de Ciências de Solo da ESALQ/USP. Dois tipos de solo, um de textura arenosa e outro de textura argilosa, foram coletados em abril de 2012, na região do município de Piracicaba em São Paulo. As coordenadas geográficas dos pontos de coleta para o solo arenoso (solo AR) foram latitude 22° 41' 34.23" S e longitude 47° 51' 15.72" O, e para o solo argiloso (solo AG) latitude 22° 43' 32.13" S e longitude 47° 34' 17.70". Os pontos de coleta podem ser visualizados na FIG. 3.3.

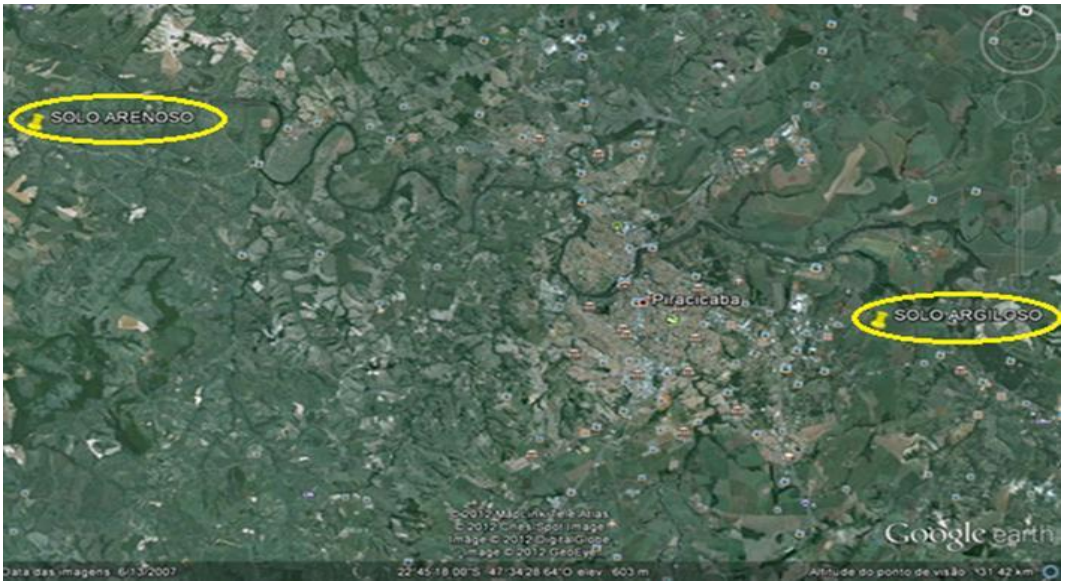


FIGURA 3.3 – Localização dos pontos de coleta dos solos. Fonte: Google Earth

Amostras pesando 150 kg de cada tipo de solo foram coletadas na profundidade de 25 aos 50 centímetros. A profundidade de coleta dos 25 aos 50 cm compreende a camada denominada subsolo, que é a região média utilizada para verificar a necessidade de correção do solo com gesso (Vitti e col., 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 uma queda de produtividade agrícola (Raij, 1988). As amostras foram peneiradas para retirar as raízes e sujeiras e caracterizadas por meio de análises físicas e químicas. Os resultados da análise física dos solos realizada pela ESALQ/USP, confirmando a natureza arenosa e argilosa dos mesmos, são apresentados na (TAB. 3.1).

TABELA 3.1 Granulometria e densidade dos solos

Amostra	Profundidade (cm)	Granulometria			Densidade ($g\ cm^{-3}$)
		Areia Total ($g\ kg^{-3}$)	Silte ($g\ kg^{-3}$)	Argila ($g\ kg^{-3}$)	
solo AR	25 - 50	837	14	150	1,12
solo AG	25 - 50	215	208	577	1,19

Afim de se determinar a fertilidade dos solos, bem como detectar a necessidade de se realizar uma correção química do mesmo, realizou-se a análise química das amostras, cujos resultados são apresentados nas TAB. 3.2.

TABELA 3.2 – Resultado da análise química dos solos

Amostra	Profundidade (cm)	pH ($CaCl_2$)	M.O. ($g.dm^{-3}$)	P ($mg.dm^{-3}$)	S	K ($mmolc.dm^{-3}$)	Ca	Mg	H+Al	Al
solo AR	25 - 50	3,8	13,0	3	14,6	0,5	7,0	1,4	42	2,6
solo AG	25 - 50	4,9	10,0	1	17,9	0,2	20,0	2,0	38	3,0

M.O.: matéria orgânica

TABELA 3.2 – Resultado da análise química dos solos (cont.)

Amostra	Profundidade (cm)	SB ($mmolc.dm^{-3}$)	CTC	$CTC_{efetiva}$	V (%)	m
solo AR	25 - 50	8,9	50,9	11,5	17	23
solo AG	25 - 50	22,2	60,2	25,2	37	12

SB: soma de bases, CTC: capacidade de troca catiônica, V%: saturação por bases, m%: saturação por alumínio

A capacidade de troca catiônica (CTC) representa a quantidade total de cátions retidos na superfície do solo em condição permutável, sendo a soma dos cátions (Ca^{2+}+Mg^{2+}+K^{+}+H^{+}+Al^{3+}). A capacidade de troca catiônica efetiva ($CTC_{efetiva}$) representa a soma dos cátions retidos sem levar em consideração a concentração de H^{+} na soma. Um valor baixo de CTC indica que o solo tem pequena capacidade para reter cátions na forma trocável. A soma de bases (SB) é a soma dos cátions permutáveis com exceção dos cátions potencialmente tóxicos H^{+} e Al^{3+}. A saturação por bases (V%) representa a divisão da soma de bases pela capacidade de troca catiônica expressa em porcentagem. Este parâmetro é utilizado como um indicativo das condições de fertilidade do solo, quando o valor de V% for maior do que 50%, o solo é considerado fértil, abaixo deste valor o solo é considerado pouco fértil. A saturação de alumínio (m%) é definida como o quociente entre a concentração de Al^{3+} e a $CTC_{efetiva}$, expressa em porcentagem. Este parâmetro indica a quantidade de Al^{3+} presente na soma dos cátions trocáveis ($CTC_{efetiva}$), quanto maior o teor de alumínio trocável mais ácido será o solo (EMBRAPA, 2010).

Segundo a análise química dos solos (TAB. 3.2), pode-se constatar que os solos são distróficos, sendo as suas saturações por base (V%) menores que 50, justificando então a necessidade de se corrigir os solos com o fosfogesso.

Para a determinação da quantidade recomendada a ser empregada na correção do solo, foi utilizado o cálculo sugerido por Vitti e col. (2008) de acordo com a equação 3.1.

$$NG = \left(\frac{(50 - V) \cdot CTC}{500} \right) \cdot 1{,}25 \qquad (3.1)$$

onde:

NG: necessidade de fosfogesso para se elevar a saturação de base para 50% na camada de 25 a 50 cm (ton ha^{-1});

V: saturação por base do solo na camada de 25-50 cm (%);

CTC: capacidade de troca catiônica na camada de 25 a 50 cm ($mmol_c$ /dm^3).

A quantidade recomendada de fosfogesso para o solo arenoso foi de 4,14 10^3 kg ha^{-1} que corresponde à quantidade de 7,39 g de fosfogesso para 5 kg de solo; e a quantidade de fosfogesso recomendada para o solo argiloso foi de 1,98 10^3 kg ha^{-1} que corresponde à quantidade de 3,32 g para 5 kg de solo.

As amostras de fosfogesso utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Vale Fertilizantes e coletadas nas unidades produtoras de Uberaba, Minas Gerais (gesso UBE) e de Cubatão, São Paulo (gesso CUB). A quantidade de fosfogesso necessária para condicionar os solos estudados foi pesada em balança semi- analítica (FIG. 3.4).

FIGURA 3.4 - Pesagem do fosfogesso

Na sequência da FIG. 3.5 são ilustradas as etapas de aplicação de fosfogesso no solo, homogeneização da mistura de fosfogesso e solo e finalmente a identificação das amostras.

FIGURA 3.5 - Aplicação do fosfogesso no solo, homogeneização da mistura de fosfogesso e solo e identificação das amostras

3.3 Preparo das colunas e realização do teste de lixiviação

Todos os experimentos em coluna foram realizados em triplicata. Três colunas foram preenchidas com 5 kg de solo arenoso (solo AR), três outras com 5 kg de solo argiloso (solo AG), três outras com 5 kg de fosfogesso de Cubatão (gesso CUB) e finalmente três com fosfogesso de Uberaba (gesso UBE), totalizando 12 colunas. Para cada um dos tipos de solo foram também preparadas colunas contendo uma mistura de 5 kg de solo mais a quantidade recomendada de fosfogesso das duas procedências, totalizando 12 colunas. Finalmente, um terceiro conjunto de colunas foi preparado, misturando-se 5 kg de cada tipo de solo com 10 vezes a dose recomendada de fosfogesso das duas procedências, totalizando 12 colunas. A FIG. 3.6 apresenta o arranjo das colunas para o teste de lixiviação.

FIGURA 3.6 - Arranjo das colunas para o teste de lixiviação

Em seguida, adicionou-se água às 36 colunas com a finalidade de se atingir a capacidade de campo de cada tipo de solo. A capacidade de campo é o limite superior de água que o solo é capaz de reter. A capacidade de campo foi obtida experimentalmente da seguinte forma: uma alíquota de 50 g de cada amostra foi pesada, colocada em um funil analítico forrado de papel de filtro previamente

saturado, e água foi adicionada lentamente de forma uniforme sobre sua superfície. Ao perceber a queda da primeira gota de água pelo funil, o experimento foi interrompido e a quantidade de água utilizada mensurada. Esse valor obtido foi multiplicado por 100 para se obter a capacidade de campo dos 5 kg das amostras de solo utilizadas em cada experimento. A quantidade de água necessária para atingir a capacidade de campo foi de 1400 mL para o solo arenoso, 2100 mL para o solo argiloso e 1000 mL para amostras de fosfogesso.

Em seguida, aguardou-se 24 horas para dar início à lixiviação das colunas. O volume de água adicionado para o teste de lixiviação foi baseado na média pluviométrica mensal do Estado de São Paulo, cerca de 150 mm de água (Carvalho e Assad, 2005; Blain e col., 2006). Foram adicionados 2300 mL de água em cada coluna, em dois dias consecutivos, sendo 1000 mL no primeiro dia e o restante no dia seguinte. A solução obtida foi recolhida para a determinação dos metais e radionuclídeos.

3.4 Determinação dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb nas amostras de solo, fosfogesso e solo condicionado com fosfogesso por espectrometria gama

A espectrometria gama é uma técnica não destrutiva baseada na interação da radiação emitida pela amostra com um detector que possibilita a discriminação dos radionuclídeos emissores gama presentes nesta amostra. A vantagem desta técnica sobre a espectrometria alfa, por exemplo, é que permite a preparação da amostra de forma simples, sem tratamento químico, além do caráter multielementar na discriminação das energias emitidas pelos radionuclídeos de interesse. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a determinação da concentração dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb.

As amostras de solo e fosfogesso foram secas a peso constante, e acondicionadas em frascos de polietileno denominados F-100, seladas e armazenadas por 30 dias para possibilitar o equilíbrio radioativo entre o ^{226}Ra e seus produtos de decaimento. As medidas de concentração de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb

nas amostras de solo e de fosfogesso foram feitas por meio da análise de espectrometria gama, utilizando um detector Germânio Hiperpuro (HPGe) GX2518 de 25% de eficiência relativa para o pico de 1332 keV do ^{60}Co da marca CANBERRA, com eletrônica associada, por 150.000 segundos (FIG. 3.7).

FIGURA 3.7 – Detector Germânio Hiperpuro (HPGe)

Para a determinação do ^{226}Ra pressupõe-se que este esteja em equilíbrio com ^{214}Pb e ^{214}Bi. Sua atividade é determinada pela linha dos seus produtos de decaimento ^{214}Pb, que emite energias gama de 295,2 keV e 351,9 keV, e do ^{214}Bi, que emite energias gama de 609,3 keV e 1120,3 keV, respectivamente. O ^{228}Ra foi determinado pela medida da intensidade dos picos de 911,07 keV e 969,11 keV do ^{228}Ac. O ^{210}Pb foi determinado diretamente por meio de sua linha de 46,5 keV. Para o ^{210}Pb foi realizado o cálculo de correção de auto-absorção utilizando o método descrito por Cutshall e col. (1983), devido à atenuação da radiação gama de baixa energia pela própria amostra.

Para a determinação da curva de eficiência de contagem foram utilizados padrões de referência da Amersham.

A determinação da radiação de fundo do sistema foi realizada medindo-se um frasco F-100 contendo água ultra pura na mesma geometria de contagem

utilizada para as amostras.

Os espectros gama foram obtidos pelo programa emulador de multicanal Maestro (Maestro, 2001) e foram analisados com o programa WinnerGamma na plataforma do InterWinner (InterWinner, 2004).

A concentração de ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb, obtida por meio da espectrometria gama das amostras, foi calculada por meio da equação 3.2

$$C = \frac{Área - BG}{m.t.Ef.I\gamma} \tag{3.2}$$

onde:

C: concentração do radionuclídeo na amostra (Bq kg^{-1});

Área: área líquida do pico da transição gama considerada (contagens);

BG: área líquida da radiação de fundo para a transição gama considerada (contagens);

m: massa da amostra (kg);

t: tempo de contagem (s);

Ef: eficiência de contagem para a energia da transição gama considerada (cps dps^{-1});

Iγ: intensidade absoluta da transição gama considerada (%).

3.4.1 Determinação do fator de auto-absorção do ^{210}Pb

A espectrometria gama é uma técnica não destrutiva que pode apresentar problemas quando são analisados radionuclídeos de baixa energia. Neste caso os fótons de baixa energia apresentam pequeno poder de penetração podendo interagir com a própria amostra e, consequentemente, deve-se consider a auto- absorção para que a atividade medida no detector seja correspondente à atividade real.

A correção da auto-absorção consiste na determinação da transmissão atenuada, colocando-se uma fonte de ^{210}Pb centralizada sobre a tampa do recipiente contendo as amostras e sobre a tampa do recipiente contendo água.

O fator de auto-absorção foi calculado de acordo com a equação 3.3:

$$A/O = \frac{\ln(\frac{T}{I})}{(\frac{T}{I} - 1)} \tag{3.3}$$

onde:

A: atividade corrigida (Bq kg^{-1});

O: atividade medida (Bq kg^{-1}).

Na equação 3.3 apresentada, T e I são as intensidades atenuadas através da amostra e de um recipiente contendo água, respectivamente. A intensidade atenuada T é definida como a diferença entre a medida da amostra com e sem a fonte de ^{210}Pb centralizada sobre a tampa do recipiente. O mesmo se aplica à intensidade atenuada I em relação ao recipiente contendo água.

3.4.2 Cálculo da concentração mínima detectável

A concentração mínima detectável (CMD), para a espectrometria gama, foi determinada pela medida da contagem do frasco F-100 com água ultra pura por 150000 segundos. A CMD foi determinada utilizando-se a equação descrita por Currie (Currie, 1968), conforme apresentado na equação 3.4.

$$CMD = 4{,}66 \frac{\sqrt{ÁREA}}{Ef \cdot m \cdot t \cdot I\gamma} \tag{3.4}$$

onde:

CMD: concentração mínima detectável (Bq kg^{-1});

ÁREA: área líquida da radiação de fundo para a transição gama considerada (contagens);

m: massa da amostra (kg);

t: tempo de contagem (s);

Ef: eficiência de contagem para a energia da transição gama considerada

(cps dps^{-1});

Iγ: intensidade absoluta da transição gama considerada (%);

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

Os valores obtidos para a concentração mínima detectável do ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Pb são 2,1; 2,9 e 8,8 Bq kg^{-1}, respectivamente.

O controle de qualidade da medida por espectrometria gama é realizado três vezes por ano, participando-se de um Programa Nacional de Intercomparação (PNI) de resultados, do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

3.5 Determinação de ^{238}U e ^{232}Th nas amostras de solo, fosfogesso e solo condicionado com fosfogesso por análise por ativação com nêutrons instrumental

A análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) é um método de análise multielementar, podendo-se determinar até 40 elementos em uma mesma medida (Larizzatti e col., 2001; Randle e Al-Jundi, 2001). Este método baseia-se em uma reação nuclear resultante da interação de um nêutron com um núcleo alvo, produzindo um núcleo radioativo, que irá decair de acordo com a meia vida do radioisótopo formado. A reação (n,γ) é a mais comumente empregada em análise por ativação, devido a utilização de detectores semicondutores com alta capacidade para medir e discriminar as energias dos raios gama emitidos pelos nuclídeos excitados. A irradiação pode ser feita com nêutrons térmicos e epitérmicos e a radioatividade resultante é medida por meio da espectrometria gama, para cada radioisótopo formado na irradiação.

Esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos traço em quantidades da ordem de mg kg^{-1}, em matrizes variadas. Uma vez que a intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do nuclídeo na amostra, é possível determinar as concentrações de U e Th e de outros elementos nas amostras por meio de comparações com concentrações em padrões

certificados

O procedimento experimental compreende a irradiação das amostras de solo e fosfogesso e materiais de referência IAEA-SL1 (Lake Sediment) e IAEA-SL3 (Lake Sediment), sob as mesmas condições. As massas das amostras e dos materiais de referência utilizados foram de aproximadamente 150 mg que, depois de pesadas, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN durante um período de 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}. As amostras foram medidas por espectrometria gama, com um detector da marca INTERTECHNIQUE com eficiência relativa de 25% e resolução de 2,1 keV para o pico de 1332 keV do ^{60}Co.

A primeira contagem realizada, após um tempo de 5 a 7 dias de decaimento, permitiu a identificação do elemento U. O ^{238}U foi determinado pela medida dos picos gama 228,5 keV e 277,6 keV do ^{239}Np, com meia vida de 2,35 dias. Na segunda contagem realizada após 14 dias de decaimento, foi identificado o Th. O ^{232}Th foi determinado pela medida do pico gama 312,01 keV do ^{233}Pa, com meia vida de 26,97 dias. O programa emulador de multicanal Maestro foi utilizado para efetuar a aquisição dos espectros, e a análise foi feita utilizando-se o programa InterWinner 6.0 da Eurisys Measures.

A concentração é obtida pela comparação das áreas dos picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada e dos padrões que são irradiados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a equação 3.5:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i) \cdot e^{\lambda(ta-tp)}}{A_p^i \cdot m_a} \qquad (3.5)$$

onde:

C_a^i: concentração do elemento i na amostra (µg g^{-1});

C_p^i: concentração do elemento i no padrão (µg g^{-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 (min^{-1});

t_a e t_p: diferença de tempo entre as contagens da amostra e do padrão, respectivamente (min).

3.5.1 Cálculo da concentração mínima detectável

A CMD, para a análise por ativação com nêutrons, foi determinada utilizando-se os materiais de referência IAEA-SL1 e IAEA-SL3 e seguindo o mesmo procedimento utilizado para as amostras. A CMD foi determinada segundo a equação 3.6 (Keith e col., 1983):

$$CMD = \frac{3 \cdot V.\sqrt{B}}{T.C} \qquad (3.6)$$

Onde:

CMD: concentração mínima detectável (Bq kg^{-1});

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

B: contagem da radiação de fundo no fotopico do elemento de interesse (contagens);

T: tempo de contagem (s);

C: contagens no fotopico do elemento de interesse (cps).

Os valores obtidos para a CMD do U e Th foram 7,0 e 3,8 Bq kg^{-1}, respectivamente.

3.5.2 Determinação da precisão e exatidão da metodologia

Para a determinação da precisão e exatidão do método foram utilizados os materiais de referência IAEA-SL1 e IAEA-SL3, submetidos ao procedimento experimental utilizado para as amostras. As análises foram realizadas em triplicata. O resultado obtido para o desvio padrão relativo e o erro relativo da análise da

amostra de referência IAEA-SL1 para U foi de 10% e 3,0%, e para Th foi de 7,8% e 4,0%. Para a amostra de referência IAEA-SL3 o desvio padrão relativo e o erro relativo para U foi de 8,8% e 3,5%, e para Th foi de 7,7% e 4,6%. A partir desses resultados, comprovou-se a precisão e exatidão do método analítico de INAA.

3.6 Determinação do ^{210}Po nas amostras de solo, fosfogesso e solo condicionado com fosfogesso por espectrometria alfa

A espectrometria alfa se baseia na interação das emissões alfa de uma amostra com um meio detector, permitindo a determinação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos presentes na amostra (Holm, 1984).

O sistema utilizado para detecção de partículas alfa é constituído por um detector de barreira de superfície, bomba de vácuo, fonte de alta tensão, amplificador, analisador multicanal e um registrador. A partícula alfa interage com o detector emitindo pulsos que são amplificados e separados pelo analisador multicanal, que fornece as contagens por canal. O vácuo instalado na câmara permite que a partícula alfa percorra o caminho da fonte ao detector sem perder energia, uma vez que a partícula alfa possui massa e carga ela pode interagir com a matéria perdendo alcance, ou seja, possui baixo poder de penetração (Knoll,1989).

Esta técnica pode apresentar desvantagens em relação a outras, devido à necessidade de submeter à amostra a uma separação radioquímica para purificar os radionuclídeos presentes, além de preparar uma fonte de eletrodeposição delgada que evite problemas de auto-absorção. Porém, é amplamente utilizada por permitir discriminar os isótopos emissores alfa devido à alta resolução do sistema para medir energias emitidas e por possuir baixa radiação de fundo.

A determinação da concentração de ^{210}Po nas amostras de solo, de fosfogesso e de solo condicionado com fosfogesso, foi realizada por espectrometria alfa. O procedimento de abertura das amostras foi realizado seguindo-se a metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996), por meio da digestão em forno de micro-ondas (CEM MARS 5) de 1 g da amostra juntamente com a adição de 200 μL de

traçador de ^{209}Po com atividade de 1,7251 Bq g^{-1}. À solução obtida da abertura foi levada à secura em chapa aquecedora com temperatura controlada em 80ºC, para evitar perda por volatilização. O resíduo foi ressuspendido com 1mL de HCl concentrado e levado à secura, sendo ressuspendido com 10mL de HCl 0,5 mol L^{-1}; em seguida foram adicionados 5 mL de cloridrato de hidroxilamina 20%, 5 mL de citrato de sódio 25%. O pH da solução foi ajustado em 2. Em seguida, a solução foi transferida para uma cela de deposição espontânea sob agitação em banho maria por 4h e os isótopos de polônio foram depositados em disco de prata, utilizando um sistema de célula de Teflon desenvolvida na Gerência de Radiometria Ambiental (GRA) e confeccionada pela Divisão de Projetos e Fabricação (DPF) do IPEN (FIG. 3.8). Após esta etapa, os isótopos de polônio foram medidos por espectrometria alfa, utilizando detector de barreira de superfície Alpha Analyst com 8 câmaras da marca Canberra (FIG. 3.9). O tempo de contagem das amostras foi de 80.000 segundos

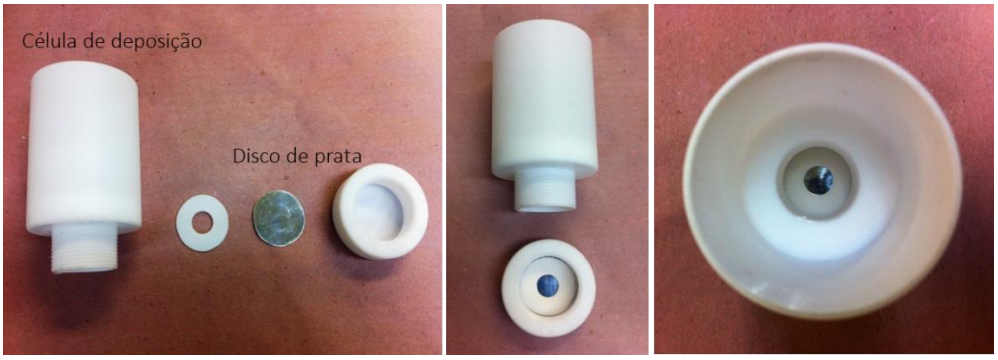


FIGURA 3.8 – Sistema de célula de deposição espontânea

FIGURA 3.9 – Detector de barreira de superfície

A concentração de ^{210}Po foi obtida utilizando-se a equação 3.7.

$$C = \frac{Rn - Rb}{Ef \cdot Rq \cdot m} \tag{3.7}$$

onde:

C: concentração ($Bq.kg^{-1}$);

Rn: taxa de contagem na região do isótopo (cps);

Rb: taxa de contagem do branco na região considerada (cps);

Ef: eficiência de contagem do detector ($cps.dps^{-1}$);

Rq: rendimento químico;

m: massa da amostra (kg).

3.6.1 - Determinação da eficiência de contagem alfa

Para a determinação da eficiência de contagem do detector alfa foi contada uma fonte calibrada de ^{241}Am com atividade de 5,55 kBq, fornecida pela Amersham. A eficiência foi obtida utilizando a equação 3.8:

$$Ef = \frac{C_f}{A_f} \tag{3.8}$$

onde:

Ef: eficiência de contagem ($cps.dps^{-1}$);

C_f : contagem da fonte (cps);

A_f: atividade da fonte (Bq).

Os resultados obtidos para as eficiências do espectrômetro alfa são apresentados na TAB. 3.3.

TABELA 3.3 – Eficiência de cada câmara do espectrômetro alfa

Câmara	Eficiência ($cps.dps^{-1}$)
1A	0,229 ± 0,003
1B	0,236 ± 0,003
2A	0,269 ± 0,002
2B	0,233 ± 0,003
3A	0,225 ± 0,002
3B	0,233 ± 0,003
4A	0,233 ± 0,003
4B	0,232 ± 0,002

3.6.2 - Determinação do rendimento químico para ^{210}Po

O rendimento químico foi obtido pela adição de uma quantidade conhecida de traçador ^{209}Po no início do procedimento analítico. Conhecendo-se o valor da concentração do traçador e o valor da contagem do isótopo depositado, bem como a eficiência do detector e o branco do processo, obtém-se o rendimento químico conforme a equação 3.9.

$$RQ = \frac{C - Rb}{A \cdot Ef} \tag{3.9}$$

onde:

RQ: rendimento químico do processo;

C: taxa de contagem da amostra (cps);

Rb: taxa de contagem do branco do processo (cps);

A: atividade do traçador (Bq);

Ef: eficiência do detector ($cps.dps^{-1}$).

Os valores de rendimento químico obtidos para o ^{210}Po variaram de 68 a 80%.

3.6.3 - Cálculo da concentração mínima detectável

A CMD para a espectrometria alfa, foi determinada utilizando-se o branco do processo, utilizando-se o mesmo procedimento experimental e substituindo-se a amostra por 1 mL de água ultra pura juntamente com o traçador. A CMD foi determinada utilizando-se a equação descrita por Currie (Currie, 1968), conforme apresentado na equação 3.10.

$$CMD = 4{,}66 \frac{\sqrt{Rn}}{Ef \cdot m \cdot t \cdot RQ} \qquad (3.10)$$

onde:

CMD: concentração mínima detectável (Bq kg^{-1});

Rn: número de contagens do branco do processo (contagens);

m: massa da amostra (kg);

t: tempo de contagem (s);

Ef: eficiência do sistema de detecção (cps dps^{-1});

RQ: rendimento químico (%);

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

O valor obtido para a concentração mínima detectável do ^{210}Po foi de 2,2 Bq kg^{-1}.

3.6.4 - Determinação da precisão e exatidão da metodologia

Para a determinação da precisão e exatidão do método foi utilizado o material de referência certificado IAEA-385 – Irish Sea Sediment, submetido ao mesmo procedimento experimental utilizado para as amostras. O experimento foi realizado em triplicata. Os valores médios obtidos para o desvio padrão relativo e

o erro relativo foram de 6,7% e 3,6%, respectivamente, comprovando dessa forma a precisão e exatidão do método.

3.7 Determinação dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po nas amostras de solução lixiviada

Para a determinação sequencial dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po na solução lixiviada foi necessário desenvolver metodologia que tivesse sensibilidade suficiente para quantificar os radionuclídeos de interesse em concentrações muito baixas. A metodologia utilizada foi inicialmente proposta pela Agência Internacional de Energia Atômica “A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Phosphogypsum” (IAEA, 2014), tendo sido modificada para atender às necessidades do trabalho desenvolvido. A modificação da metodologia relacionou-se com a inclusão da análise do radionuclídeo ^{228}Ra, que não fazia parte da metodologia proposta no documento da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA,2014), e a utilização da resina UTEVA para separação do Th e U, resultando na eliminação da resina TEVA no processo de separação radioquímica.

Para a determinação dos radionuclídeos no lixiviado, as técnicas foram escolhidas considerando a sua sensibilidade. O procedimento analítico desenvolvido envolveu as seguintes etapas de préconcentração e separação dos radionuclídeos: percolação da solução em resinas Sr-Spec e resina UTEVA, sendo as técnicas utilizadas na determinação das concentrações dos radionuclídeos ^{210}Po, ^{232}Th e ^{238}U a espectrometria alfa, do radionuclídeo ^{210}Pb a cintilação líquida e dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra um contador proporcional de fluxo gasoso. A FIG. 3.10, a seguir, mostra um diagrama de blocos simplificado da metodologia utilizada neste trabalho.

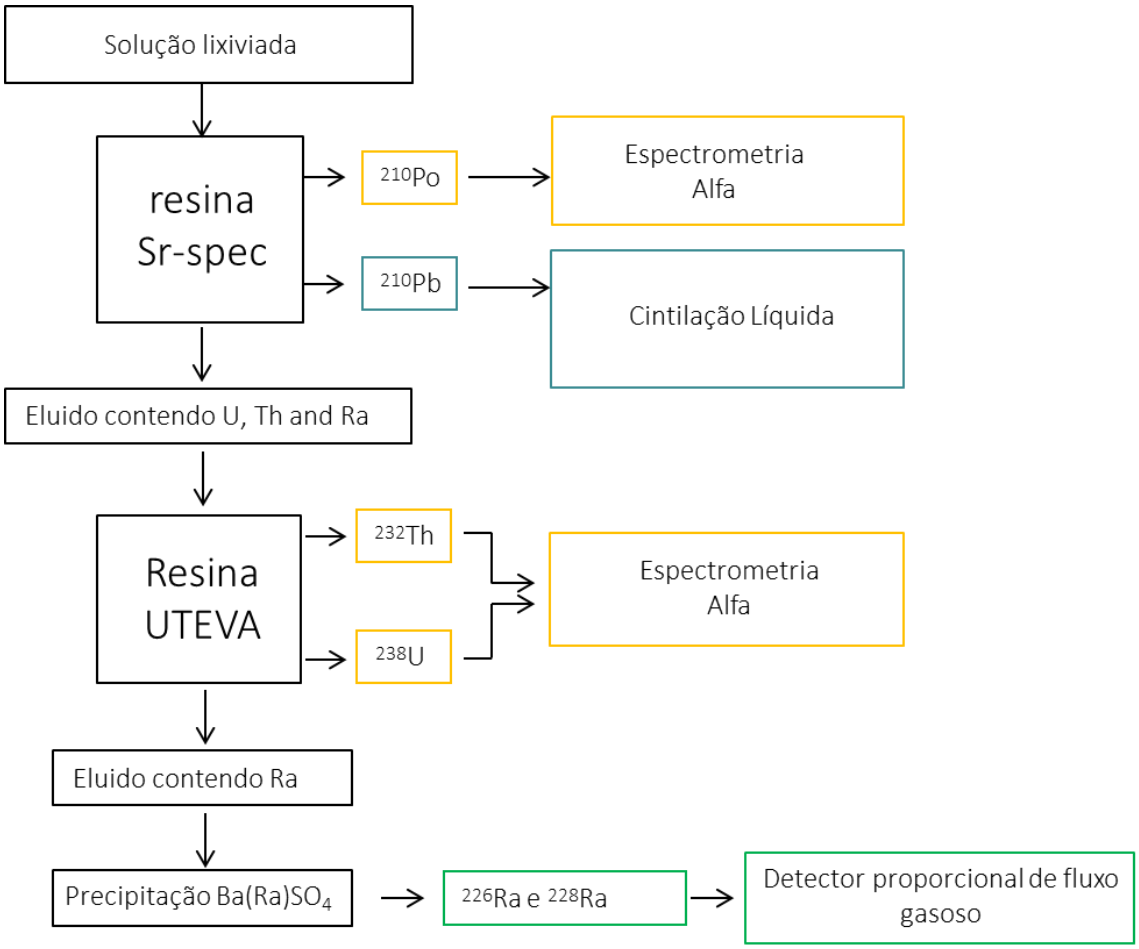


FIGURA 3.10 - Diagrama de bloco simplificado da metodologia

As etapas do procedimento radioquímico são apresentadas a seguir. Inicialmente um volume de 500 mL do lixiviado foi concentrado para 50 mL. À solução obtida foram adicionados 500 μL de traçador de ^{232}U com atividade de 0,8989 Bq g^{-1}, 500 μL de traçador de ^{229}Th com atividade de 0,6264 Bq g^{-1}, 200μL de traçador de ^{209}Po com atividade de 1,7251 Bq g^{-1}, 1000 μL de carregadores de Ba^{+2} e 1000 μL de carregador de Pb^{+2}, ambos na concentração de 20 mg mL^{-1}. Todos os traçadores utilizados são certificados pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria IRD - CNEN.

Esta solução foi levada à chapa aquecedora com temperatura controlada, até redução de volume e a solução obtida foi ressuspendida com 30 mL de HCl 2 mol L^{-1}.

3.7.1 Determinação de ^{210}Po por espectrometria alfa

A solução obtida foi percolada em coluna de troca iônica contendo resina Sr-Spec Eichron, condicionada em HCl 2 mol L^{-1}. Nestas condições o Pb e o Po ficam retidos e os isótopos de U, Th e Ra passam como efluente. O Po foi eluído pela passagem de 60 mL de HNO_3 6 mol L^{-1}, e a solução obtida foi levada quase à secura, em seguida foi adicionado 1 mL de HCl concentrado, aquecido quase à secura, adicionado 10 mL de HCl 0,5 mol L^{-1}, 5 mL de cloridrato de hidroxilamina 20%, 5 mL de citrato de sódio 25%. O pH foi ajustado em 1,5 e os isótopos de polônio foram depositados em disco de prata sob agitação em banho maria por 4h, utilizando um sistema de célula de teflon. Após esta etapa, os isótopos de polônio foram contados por espectrometria alfa, utilizando detector de barreira de superfície Alpha Analyst da marca Canberra por 80.000 segundos.

A determinação da concentração, da eficiência de contagem, CMD e do rendimento químico estão descritos no item 3.6. O rendimento químico variou de 65 a 77 %.

A CMD da metodologia sequencial utilizou-se o branco do processo, foi determinada partindo-se de 500 mL de água ultrapura e empregando o mesmo procedimento experimental. Para o ^{210}Po a CMD foi de 4,5 mBq L^{-1}.

A FIG. 3.11 apresenta o diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{210}Po.

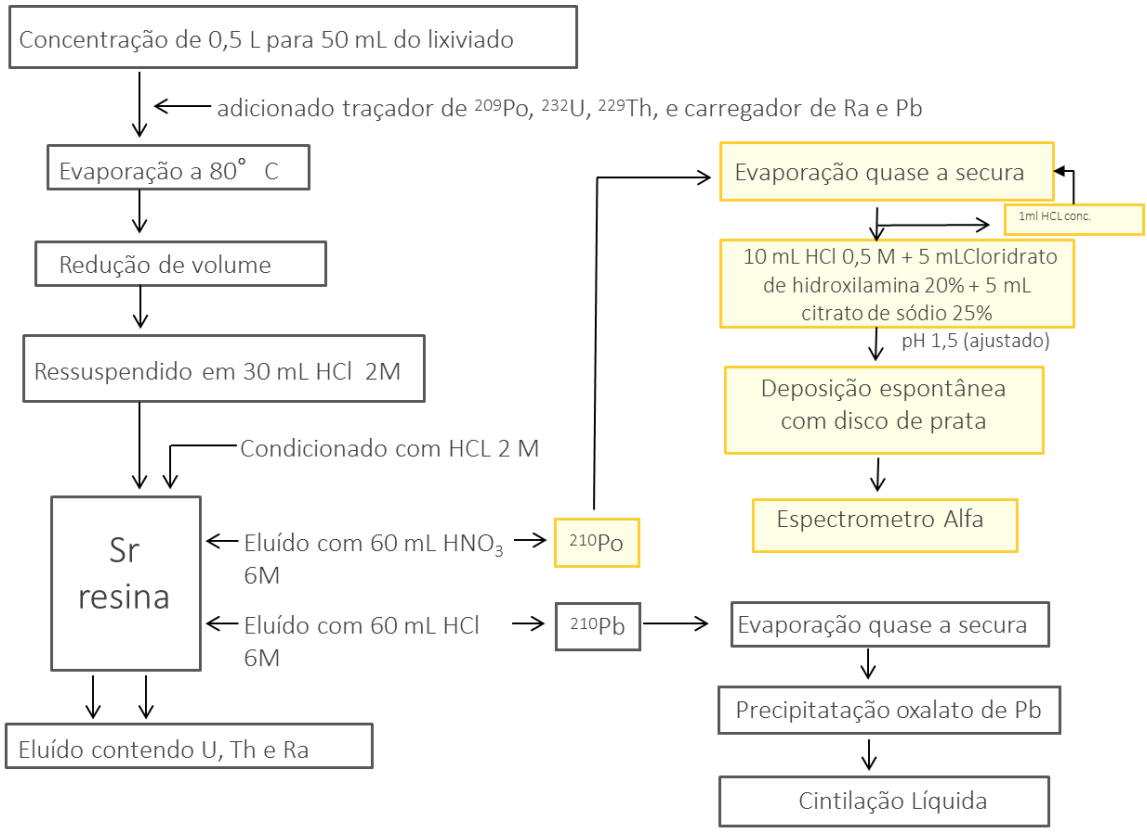


FIGURA 3.11 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{210}Po

3.7.2 Determinação de ^{210}Pb por cintilação líquida

A contagem por cintilação líquida é uma técnica na qual a amostra é misturada a um líquido cintilador, formando uma solução cintiladora. A interação da energia beta com o meio líquido se processa por excitação, resultando na emissão de fótons de radiação ultravioleta. Os fótons incidem em um tubo fotomultiplicador, onde os elétrons são multiplicados gerando um sinal elétrico proporcional ao número de fótons incidentes.

O Pb foi eluído da coluna Sr-Spec pela passagem de 60 mL HCl 6 mol L^{-1} e aquecido até quase a secura e foram adicionados três vezes 2mL de HNO_3 concentrado, levando à secura. Em seguida foram adicionados 10 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} e 40 mg de ácido oxálico. O pH foi ajustado entre 8 a 9 com NH_4OH concentrado e nestas condições o Pb precipita como oxalato de chumbo. A solução foi filtrada à vácuo em papel Whatman 41, previamente pesado, lavando o

precipitado com álcool 80%. Em seguida o papel filtro contendo o precipitado foi seco em estufa a 50ºC, esfriado e pesado para a determinação do rendimento químico. O papel filtro juntamente com o precipitado foi transferido para um vial de cintilação, foi adicionado 1mL de HNO_3 6 mol L^{-1} seguido de 15 mL de solução cintiladora Hisafe III e foi contado no Cintilador Líquido Quantulus por 60.000 segundos. (FIG. 3.12).

A determinação da concentração de ^{210}Pb por cintilação líquida foi obtida utilizando-se a equação 3.11:

$$C = \frac{R_A - R_B \cdot f_{A/B}}{Ef \cdot Rq \cdot V} \qquad (3.11)$$

onde:

C : concentração (Bq L^{-1});

R_A : taxa de contagem líquida no intervalo de canais entre 115 a 320 (cps);

R_B : taxa de contagem líquida no intervalo de canais entre 320 a 410 (cps);

$f_{A/B}$: fator de correção;

Ef : eficiência de contagem do detector (cps dps^{-1});

Rq : rendimento químico do processo;

V : volume da amostra (L).

3.7.2.1 Cálculo do fator de correção

Para a determinação do fator de correção, utilizou-se um espectro puro de ^{210}Bi extraído de uma solução padrão de ^{210}Pb. Para obtenção a solução contendo o ^{210}Bi puro, uma solução padrão de ^{210}Pb foi percolada em coluna de troca iônica contendo resina Sr-Spec Eichron, previamente condicionada em HCl 2 mol L^{-1}. O ^{210}Bi foi eluído pela passagem de 80 mL de HCl 2 mol L^{-1}.

Para o cálculo do fator de correção utilizou-se a contagem obtida no espectro puro de ^{210}Bi no intervalo de canais entre 115 a 320 (definido como R_A), que corresponde à região do pico do ^{210}Pb com interferência de parte das

contagens do ^{210}Bi. Essa interferência foi eliminada utilizando a razão entre as contagens obtidas no intervalo de canais "R_A" e as contagens obtidas no intervalo de canais entre 320 a 410 (definido como R_B). O intervalo "R_B" corresponde ao final da região do pico do ^{210}Bi.

3.7.2.2 Rendimento químico e concentração mínima detectável

O rendimento químico do ^{210}Pb foi determinado pelo método gravimétrico pela adição de carregador de Pb^{+2}, na concentração de 20 mg mL^{-1}. Para um rendimento de 100%, a massa de PbC_2O_4 obtida no final do procedimento experimental seria de 28,5 mg. O cálculo do rendimento químico foi determinado de acordo com a equação 3.12.

$$RQ = \frac{m_{total} - m_{filtro}}{m_{PbC_2O_4}} \qquad (3.12)$$

m_{total}: massa do filtro + precipitado (g);

m_{filtro}: massa do filtro (g);

m_{PbCrO_4}: massa correspondente ao precipitado de PbC_2O_4 (g).

Os valores obtidos para o rendimento químico variaram de 41 a 72%.

A CMD de ^{210}Pb na metodologia sequencial foi determinada partindo-se de 500 mL de água ultrapura e empregando-se o mesmo procedimento experimental. A CMD foi determinada utilizando-se a equação descrita por Currie (Currie, 1968), conforme apresentado na equação 3.13.

$$CMD = 4{,}66 \frac{\sqrt{Rn}}{Ef \cdot V \cdot t \cdot RQ} \qquad (3.13)$$

onde:

CMD: concentração mínima detectável (Bq L^{-1});

Rn: número de contagens do branco do processo (contagens);

V: volume da amostra (L);

t: tempo de contagem (s);

Ef: eficiência do sistema de detecção (cps dps^{-1});

RQ: rendimento químico (%);

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

O valor obtido para a CMD para o ^{210}Pb foi de 6,0 mB L^{-1}.

Para a determinação da eficiência do cintilador líquido foi utilizada solução padrão fornecida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD, analisadas em triplicata nas mesmas condições descritas para as amostras. O valor obtido para a eficiência foi de 0,881 ± 0,029 cps.dps^{-1}.

FIGURA 3.12 – Detector de cintilação líquida Quantulus

A FIG. 3.13 apresenta o diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{210}Pb.

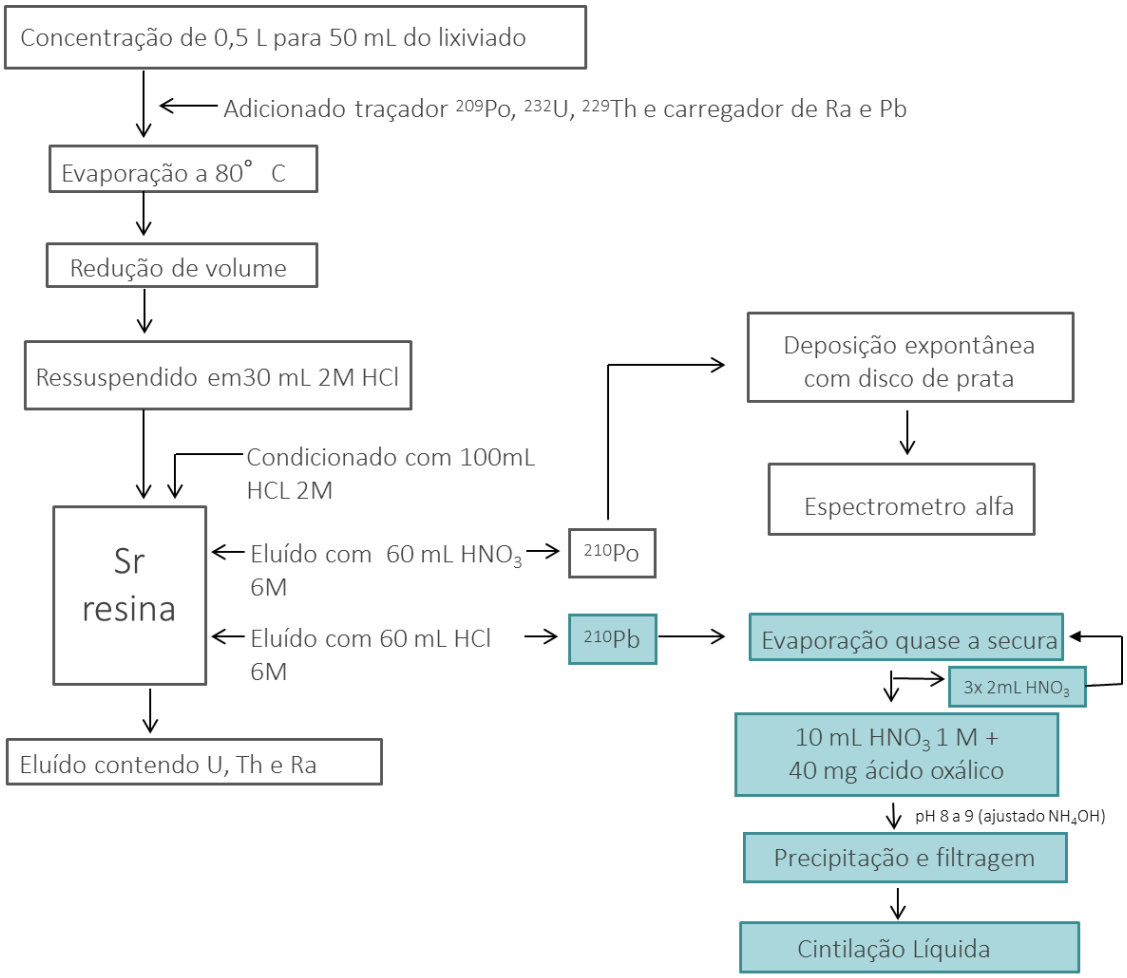


FIGURA 3.13 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{210}Pb

3.7.3 Determinação de ^{238}U e ^{232}Th por espectrometria alfa

Para a separação do ^{238}U e ^{232}Th utilizou-se o procedimento descrito por Casacuberta e col. (2012), que utiliza a resina UTEVA para a separação do tório e urânio.

O efluente contendo U, Th e Ra foi levado à secura e ressuspendido em 10 mL de HNO_3 3 mol L^{-1} e percolado na coluna UTEVA da Eichron (FIG. 3.14) previamente condicionada com 20 mL de HNO_3 3 mol L^{-1}, e lavada com mais duas alíquotas de 5 mL de HNO_3 3 mol L^{-1}. Nestas condições os isótopos de U e Th ficam retidos na coluna enquanto o Ra passa como efluente.

O tório foi eluído pela passagem de 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} na coluna UTEVA e

recolhido em béquer, obtendo-se então uma solução contendo os isótopos de tório purificados. A solução foi levada a aquecimento até quase a secura e adicionou-se 2 mL de HNO_3 concentrado e gotas de H_2O_2 e levado a secura novamente, foi realizado 3 vezes este procedimento. O resíduo foi retomado com a adição de 10 mL de solução $(NH_4)_2SO_4$ 10% com pH ajustado entre 1,5 a 2,0 e transferido para uma cela de eletrodeposição (FIG. 3.15), 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.

Os isótopos de Th foram eletrodepositados em disco de aço inox com corrente de 1,2 A, sob potencial de 8 V por uma hora. Um minuto antes do término foi adicionado 1 mL de NH_4OH concentrado para fixação do depósito. Por fim a cela foi desmontada, o disco de aço inox foi lavado com água ultra pura e álcool e colocada para secar sob lâmpada de 250 W durante 10 minutos. A amostra preparada foi então contada em espectrômetro alfa de barreira de superfície Alpha Analyst da marca Canberra pelo tempo de contagem de 80.000 segundos.

O urânio foi eluído da coluna UTEVA pela passagem de 20mL de HCl 0,01 mol L^{-1} e recolhido em béquer, obtendo-se então uma solução contendo os isótopos de urânio purificados. A solução foi levada à secura e então foram adicionadas alíquotas de 2mL de HNO_3 concentrado e gotas de H_2O_2 e levado a secura novamente, foi realizado 3 vezes este procedimento. O resíduo foi retomado com a adição de 10mL de solução $(NH_4)_2SO_4$ 10% com pH ajustado entre 1,5 e 2,0 e transferido para uma cela de eletrodeposição. A eletrodeposição foi realizada nas mesmas condições que os isótopos de tório. A amostra preparada foi então contada em espectrômetro alfa de barreira de superfície Alpha Analyst da marca Canberra pelo tempo de contagem de 80.000 segundos.

A concentração foi obtida utilizando-se a equação 3.14.

$$C = \frac{Rn - Rb}{Ef \cdot Rq \cdot V} \qquad (3.14)$$

onde:

C: concentração ($Bq.kg^{-1}$);

Rn: taxa de contagem na região do isótopo (cps);

Rb: taxa de contagem do branco do processo na região considerada (cps);

Ef: eficiência de contagem do detector (cps.dps^{-1});

Rq: rendimento químico;

V: volume da amostra (L).

3.7.3.1 Determinação da eficiência de contagem alfa e do rendimento químico

Para a determinação da eficiência de contagem do detector alfa utilizou-se uma fonte calibrada de ^{241}Am com atividade de 5,55 kBq, fornecida pela Amersham International, conforme descrito no item 3.6.1. Os resultados obtidos foram apresentados na TAB 3.3.

O rendimento químico foi obtido pela adição de 500 μL de traçador de ^{232}U com atividade de 0,8989 Bq g^{-1} e 500 μL de traçador de ^{229}Th com atividade de 0,6264 Bq g^{-1} de traçadores no processo de cada análise. Conhecendo-se o valor da atividade do traçador e o valor da contagem do isótopo depositado, bem como a eficiência do detector e o branco do processo, obtém-se o rendimento químico do procedimento analítico utilizado, conforme a equação 3.15:

$$RQ = \frac{C - Rb}{A \cdot Ef} \qquad (3.15)$$

onde:

RQ: rendimento químico do processo;

C: taxa de contagem da amostra (cps);

Rb: taxa de contagem do branco do processo (cps);

A: atividade do traçador (Bq);

Ef: eficiência do detector (cps.dps^{-1}).

Os valores de rendimento químico obtidos para os isótopos de urânio e tório variaram de 84 a 93% e de 29 a 55%, respectivamente.

3.7.3.2 - Cálculo da concentração mínima detectável

A CMD da metodologia sequencial utilizou-se o branco do processo, foi determinada partindo-se de 500 mL de água ultrapura e empregando o mesmo procedimento experimental. Para calcular a CMD utilizou-se a equação 3.13.

Os valores obtidos para a CMD na determinação sequencial dos radionuclídeos ^{238}U e ^{232}Th na solução lixiviada foram 1,5 mBq L^{-1} e 7,5 mBq L^{-1}, respectivamente.

FIGURA 3.14 - Colunas UTEVA utilizadas no procedimento para purificação do urânio e tório

FIGURA 3.15 – Cela de eletrodeposição para U e Th

A FIG. 3.16 apresenta o diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{238}U e ^{232}Th.

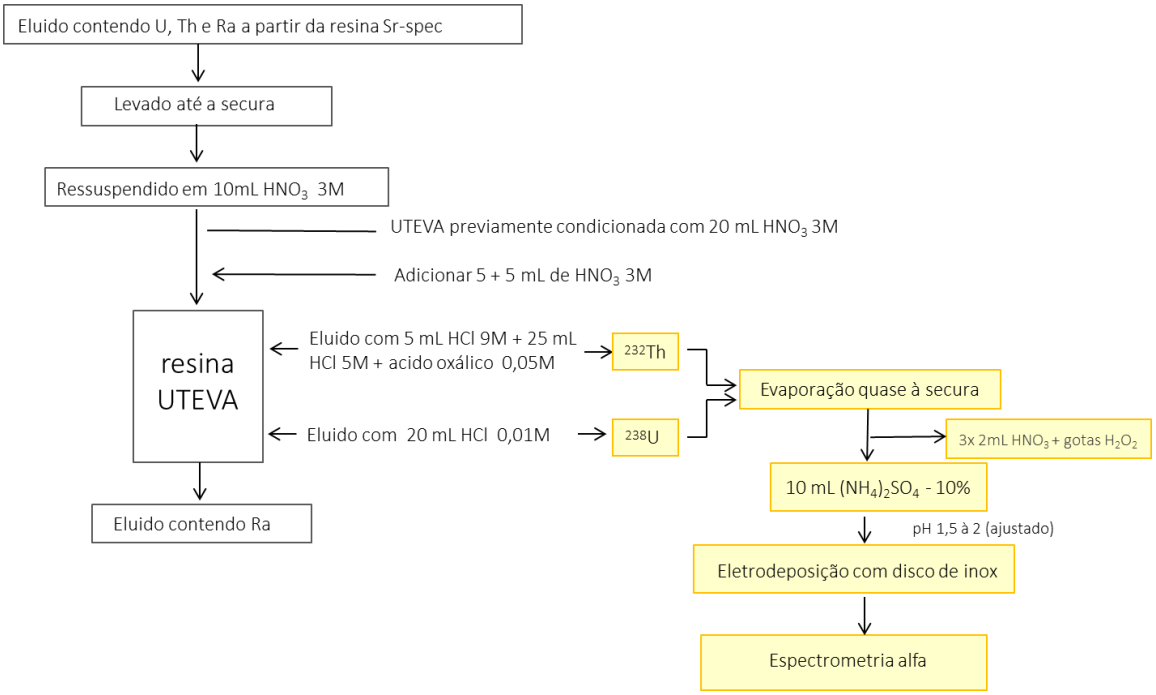


FIGURA 3.16 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{238}U e ^{232}Th

3.7.4 Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra pela medida alfa e beta total em detector proporcional de fluxo gasoso

O princípio do detector proporcional de fluxo gasoso é a interação das partículas alfa e beta com o meio gasoso pelos fenômenos de excitação e de ionização das moléculas de gás. A ionização das moléculas do gás caracteriza-se pela proporcionalidade entre a energia da radiação emitida no meio de detecção e a amplitude do pulso resultante. A distinção entre as partículas alfa e beta é possível pela diferença de ionização resultante. A partícula alfa pela sua massa maior do que a partícula beta, gera um sinal análogo maior. O gás utilizado no detector proporcional de fluxo gasoso pode compreender diferentes misturas, neste trabalho o gás utilizado foi o P-10, uma composição de 90% de argônio e 10% de metano (Berthold, 2011).

A solução final contendo os isótopos de Ra foi avolumada para 1 L com água

ultra pura. Em seguida adiciona-se gotas de indicador vermelho de metila e 10mL de ácido cítrico 1M, sob agitação, adiciona-se NH_4OH concentrado até a viragem do indicador de vermelho para amarelo.

A solução foi levada a aquecimento até quase a ebulição e adicionou-se sob agitação, 50mL de H_2SO_4 3M e deixou-se decantar até o dia seguinte. Da solução obtida, descartou-se o sobrenadante e o precipitado foi então centrifugado, lavado com H_2SO_4 0,1M e novamente centrifugado. Em seguida, adicionou-se ao precipitado 2g de EDTA (ácido etilieno diaminatetracético), 40mL de água ultra pura e 7mL de NaOH 6M e a mistura foi aquecida, em banho Maria, até a dissolução total. À solução obtida, adicionou-se 5mL de $(NH_4)_2SO_4$, com concentração 25 mg mL^{-1}, e o pH foi ajustado entre 4,5 e 5,0 com ácido acético glacial. Anotou-se dia e hora da precipitação. O precipitado foi filtrado no dia seguinte e contado vinte e um dias após a precipitação no detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo com 10 detectores, modelo Berthold LB 770 (FIG. 3.17), tempo necessário para que o ^{226}Ra entre em equilíbrio com seus filhos e para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa, ^{223}Ra e ^{224}Ra, sejam nulas. Este intervalo de tempo é suficiente para que o equilíbrio $^{228}Ra/^{228}Ac$ seja igualmente atingido. A concentração foi determinada pela medida alfa e beta total no precipitado de $Ba(Ra)SO_4$, pelas medidas simultâneas de partículas alfa e beta total.

A concentração de atividade de ^{226}Ra pode ser obtida a partir da seguinte equação 3.16:

$$C(^{226}Ra) = \frac{Rn - Bg}{60.RQ.EF\alpha.fabs.[1 + k(1 - e^{-\lambda t})].Q} \qquad (3.16)$$

onde:

$C(^{226}Ra)$: concentração de ^{226}Ra, em Bq/L;

Rn: taxa de contagem alfa total (cpm);

Bg: taxa de radiação de fundo alfa total do branco do processo (cpm);

RQ: rendimento químico;

$EF\alpha$: eficiência de contagem alfa total, calculada pelo ^{241}Am (cps/dps);

Q : quantidade de amostra (L);

fabs : coeficiente de auto-absorção do ^{226}Ra no precipitado de $Ba(Ra)SO_4$.

λ ^{222}Rn : 0,181 d^{-1};

t : tempo desde a precipitação até a contagem (d);

k : constante que leva em conta a razão entre os coeficientes de auto-absorção das 4 partículas alfa que são emitidas no decaimento do ^{226}Ra e que tem as energias: ^{226}Ra(4,8 MeV), ^{222}Rn(5,5 MeV), ^{218}Po(6,0 MeV) e ^{214}Po(7,7 MeV).

Os valores do coeficiente de auto-absorção (fabs) e da constante k foram obtidos experimentalmente, realizando-se o experimento com amostras contendo solução padrão de ^{226}Ra com atividade de 10 Bq fornecida pelo IRD. As análises foram realizadas em triplicata. O precipitado formado de $Ba(Ra)SO_4$ foi medido no contador proporcional de fluxo gasoso em intervalos de tempo consecutivos, iniciando no instante zero da precipitação até 22 dias após esta data. Com os resultados obtidos da contagem alfa total média foi montada uma curva experimental apresentando na ordenada a função ((Rn-Bg)/60.RQ.EFα. A(^{226}Ra)) e na abcissa a função ($1-e^{-0,181.t}$). O fabs corresponde ao coeficiente linear desta reta e a constante k foi obtida pela razão entre o coeficiente angular e o coeficiente linear da reta (equação 3.17).

$$k = \frac{fabs(Rn-222) + fabs(Po-218) + fabs(Po-214)}{fabs(Ra-226)} \tag{3.17}$$

A concentração de atividade de ^{228}Ra foi obtida a partir da equação 3.18.

$$C(^{228}Ra) = \frac{Rn - Bg}{60.RQ.EF\beta(Ra-228).Q} - \frac{EF\beta(Ra-226).C(Ra-226)}{EF\beta(Ra-228)} \tag{3.18}$$

onde:

$C(^{228}Ra)$: concentração do ^{228}Ra, em Bq/L;

Rn: taxa de contagem beta total (cpm);

Bg: taxa de radiação de fundo beta total do branco do processo (cpm);
RQ: rendimento químico;
EFβ(^{228}Ra): eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de Ba(^{228}Ra)SO_4 (cps/dps);
EFβ(^{226}Ra): eficiência de contagem beta total, calculada pela medida de um precipitado padrão de Ba(^{226}Ra)SO_4 (cps/dps);
C(^{226}Ra): concentração calculada para o ^{226}Ra, em Bq/L;
Q: quantidade de amostra (L).

3.7.4.1 Determinação da eficiência de Ra-226 e Ra 228

A calibração do detector proporcional de fluxo gasoso, com a finalidade de determinar a eficiência para a medida alfa total das amostras de Ba(Ra)SO_4, foi realizada utilizando-se três padrões de referência de ^{241}Am eletrodepositados em disco de níquel, com dimensões iguais às usadas no experimento, fornecidos pelo IRD. A eficiência foi determinada de acordo com a equação 3.19.

$$EF\alpha(Ra-226) = \frac{Rn - Bg}{60.A_{corr}(Am-241)} \qquad (3.19)$$

onde:
EFα(^{226}Ra): eficiência de contagem alfa para a medida de ^{226}Ra, calculada pelo padrão de ^{241}Am (cps/dps);
Rn: taxa de contagem alfa (cpm);
Bg: taxa de radiação de fundo alfa total do branco do processo (cpm);
A_{corr}(^{241}Am): atividade da fonte de ^{241}Am corrigida para a data da medida (Bq);

Quando realizamos a medida beta total das amostras de Ba(Ra)SO_4, estão presentes os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra. Assim, na voltagem de operação em que são realizadas as medidas beta total (1.650 Volts), as partículas alfa emitidas pelo ^{226}Ra, bem como por seus descendentes, são detectadas juntamente com as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac (1,2 MeV, 2,1 MeV). Deste modo, obtém-se uma taxa de contagem beta total relativa a ^{226}Ra e filhos e ^{228}Ac, fazendo-se necessário

determinar uma eficiência de contagem beta para ^{226}Ra e descendentes nesta voltagem de operação, com a finalidade de discriminar posteriormente, o quanto este isótopo contribui para a taxa de contagem beta total obtida na medida. A eficiência beta para ^{226}Ra foi determinada a partir da medida beta total de amostras de $Ba(Ra)SO_4$ obtidas realizando-se o experimento com amostras contendo solução padrão de ^{226}Ra com atividade conhecida fornecida pelo IRD. As análises foram realizadas em triplicata. A eficiência foi calculada a partir da equação 3.20.

$$EF\beta(Ra-226) = \frac{Rn - Bg}{60.RQ.A_{corr}(Ra-226)} \qquad (3.20)$$

onde:

EFβ(^{226}Ra): eficiência de contagem beta para a medida de ^{226}Ra (cps/dps);

Rn: taxa de contagem beta (cpm);

Bg: taxa de radiação de fundo beta total do branco do processo (cpm);

A_{corr}(^{226}Ra): atividade da solução de ^{226}Ra corrigida para a data da medida (Bq).

RQ: rendimento químico %.

A eficiência beta para ^{228}Ra foi determinada pela medida beta total de amostras de $Ba(Ra)SO_4$ obtidas realizando-se o experimento com amostras contendo solução padrão de ^{228}Ra com atividade conhecida fornecida pelo IRD. Durante a medida deve-se colocar sobre o precipitado uma folha de papel de filtro quantitativo Whatman 50 que tem por finalidade barrar as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra, sendo portanto, contadas somente as partículas beta emitidas pelo ^{228}Ac que está em equilíbrio com o precursor, o ^{228}Ra. A eficiência foi calculada a partir da equação 3.21.

$$EF\beta(Ra-228) = \frac{Rn - Bg}{60.RQ.A_{corr}(Ra-228)} \qquad (3.21)$$

onde:

EFβ(^{228}Ra): eficiência de contagem beta para a medida de ^{228}Ra (cps/dps);

Rn: taxa de contagem beta (cpm);

Bg: taxa de radiação de fundo beta total do branco do processo (cpm);

A_{corr}(^{228}Ra): atividade da solução de ^{228}Ra corrigida para a data da medida (Bq);

RQ: rendimento químico %.

As eficiências de contagem do detector proporcional de fluxo gasoso obtidas para o ^{226}Ra e o ^{228}Ra são apresentadas na TAB. 3.4.

TABELA 3.4 – Eficiência do detector proporcional de fluxo gasoso

Detector	**EFα(^{226}Ra) (cps.dps^{-1})**	**EFβ(^{226}Ra) (cps.dps^{-1})**	**EFβ(^{228}Ra) (cps.dps^{-1})**
1	0,269 ± 0,006	0,622 ± 0,013	0,322 ± 0,007
2	0,271 ± 0,006	0,552 ± 0,013	0,322 ± 0,008
3	0,271 ± 0,006	0,634 ± 0,012	0,338 ± 0,008
4	0,270 ± 0,006	0,583 ± 0,012	0,328 ± 0,007
5	0,267 ± 0,006	0,566 ± 0,012	0,332 ± 0,008
6	0,265 ± 0,006	0,610 ± 0,013	0,327 ± 0,008
7	0,272 ± 0,006	0,623 ± 0,014	0,325 ± 0,008
8	0,270 ± 0,006	0,615 ± 0,015	0,345 ± 0,008
9	0,272 ± 0,006	0,639 ± 0,012	0,338 ± 0,008
10	0,266 ± 0,006	0,532 ± 0,011	0,339 ± 0,008

3.7.4.2 **Rendimento químico e concentração mínima detectável**

O rendimento químico da determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra foi obtido gravimetricamente, pela adição de uma solução de carregador de Ba^{2+}, na concentração de 20 mg mL^{-1}. Para um rendimento de 100%, a massa de $Ba(Ra)SO_4$ obtida no final do procedimento experimental seria de 34,0 mg.

O cálculo do rendimento químico foi determinado de acordo com a equação 3.22.

$$RQ = \frac{m_{total} - m_{filtro}}{m_{Ba(Ra)SO4}} \quad (3.22)$$

m_{total}: massa do filtro + precipitado (g);

m_{filtro}: massa do filtro (g);

m_{PbCrO4}: massa correspondente ao precipitado de $Ba(Ra)SO_4$ (g).

Os valores obtidos para o rendimento químico variaram de 80 a 97%.

A CMD para o ^{226}Ra e o ^{228}Ra foi determinada medindo-se o branco do processo, partindo-se de 500 mL de água ultrapura e utilizando o mesmo procedimento experimental (equação 3.13). Os valores obtidos para a CMD do ^{226}Ra e ^{228}Ra na solução lixiviada foram de 3,0 e 4,0 mB L^{-1}, respectivamente.

FIGURA 3.17 – Detector proporcional de fluxo gasoso da marca Berthold LB770 e filtros com precipitado contendo o precipitado de $Ba(Ra)SO_4$

A FIG. 3.18 apresenta o diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra.

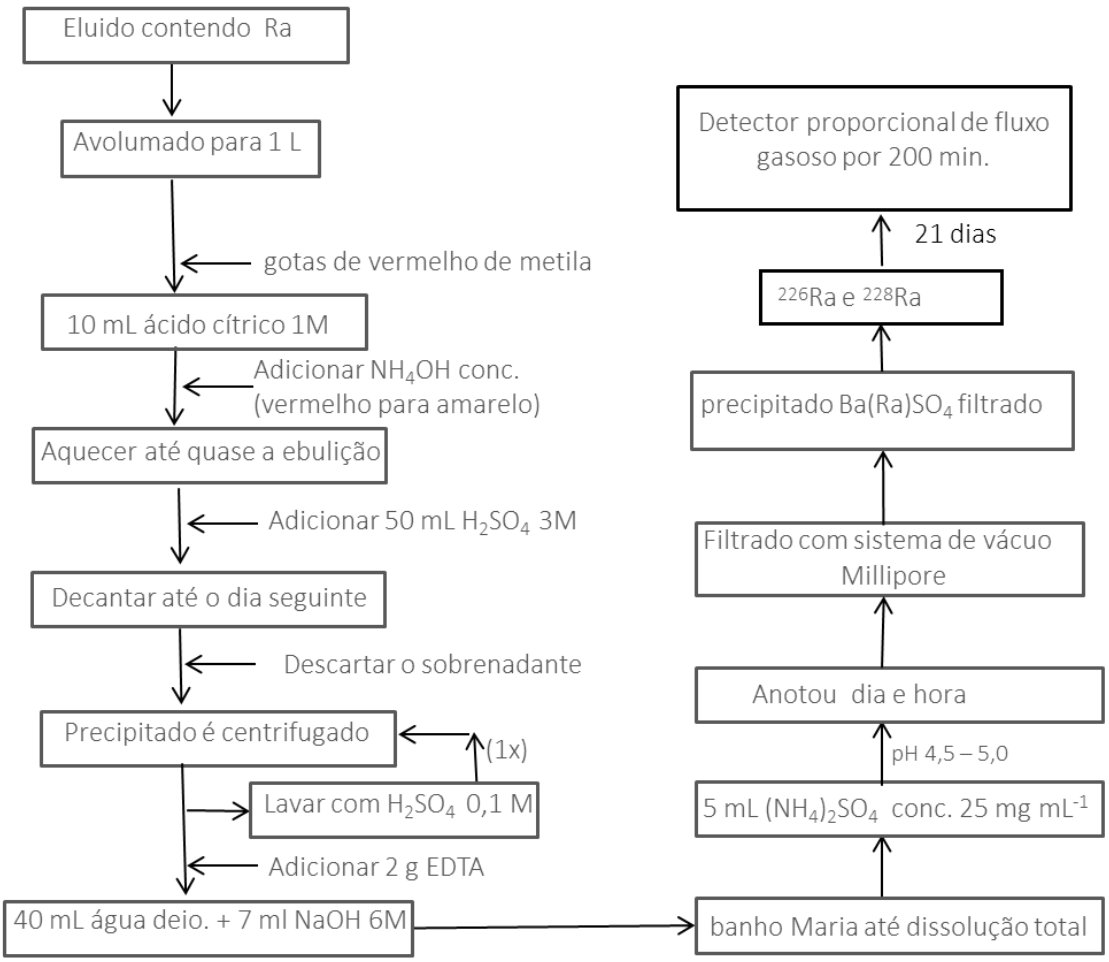


FIGURA 3.18 - Diagrama do procedimento experimental empregado na determinação do ^{226}Ra e ^{228}Ra.

3.7.5 Determinação da precisão e exatidão da metodologia

Para a determinação da precisão e exatidão do método foram utilizados o material de referência certificado IAEA-385 – Irish Sea Sediment, e uma solução contendo os isótopos de interesse com atividade conhecida fornecida pelo IRD, submetidos ao procedimento experimental utilizado para as amostras de solução lixiviada (item 3.7). A abertura do material de referência certificado IAEA-385 foi realizada utilizando-se a metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996) e as análises foram realizadas em triplicata. Os valores médios obtidos para o desvio padrão relativo e o erro relativo estão apresentados na TAB. 3.5.

TABELA 3.5 – Avaliação da precisão e exatidão da metodologia sequencial

IAEA – 385 (Bq kg^{-1})					
Radionuclídeo	Valor encontrado	Valor recomendado	Intervalo de confiança	DPR	ER
^{238}U	29,7±1,8	29	28-30	6,1	2,3
^{232}Th	32,7±3,2	33,7	32,8-33,9	9,7	3,1
^{210}Po	32,1±2,8	32,9	31,2-35,3	8,7	2,4
^{210}Pb	33,6±3,5	32,9	31,2-35,3	10,4	2,1
^{226}Ra	21,7±0,7	21,9	21,6-22,4	3,1	1,0
^{228}Ra	31,8±1,2	32,0	31,3-32,5	3,8	0,7
Solução padrão do IRD (Bq L^{-1})					
^{238}U	3,16±0,21	3,24±0,48	-	6,6	2,5
^{232}Th	0,75±0,10	0,81±0,12	-	13,3	7,4
^{210}Po	1,59±0,09	1,43±0,29	-	5,7	11,2
^{210}Pb	1,57±0,09	1,43±0,29	-	5,4	9,6
^{226}Ra	0,79±0,03	0,91±0,14	-	3,3	13,2
^{228}Ra	0,39±0,05	0,329±0,082	-	13,6	18,5

DPR: desvio padrão relativo, ER: erro relativo

Os resultados obtidos para a precisão e a exatidão mostram que a metodologia adotada foi satisfatória para a determinação dos radionuclídeos. A metodologia apresentou também sensibilidade adequada para medir os radionuclídeos em baixas concentrações.

3.8 Determinação dos elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg nas amostras de solo, fosfogesso e na solução lixiviada

As análises dos elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb e Se nas amostras de solo, fosfogesso, solo condicionado com fosfogesso e solução lixiviada foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP), utilizando-se o equipamento Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma (ICP-OES) com vista axial, modelo Vista MPX, marca VARIAN. Para a análise de Hg nas amostras de lixiviado foi utilizado o Gerador de vapor/hidretos modelo VGA77, com sistema acoplado para o ICP-OES, marca VARIAN. A abertura das amostras sólidas (solo, solo condicionado com fosfogesso e fosfogesso) foi realizada seguindo o método EPA 3050B (USEPA, 1996).

Para a análise de Hg nas amostras sólidas (solo, solo condicionado com fosfogesso e fosfogesso) o equipamento utilizado foi o Flow Injection Mercury System (FIMS – Perkin Elmer) por CV AAS; a análise foi realizada pelo Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do Centro de Reator de Pesquisas do IPEN. A abertura das amostras sólidas foi realizada com uma mistura de HNO_3, H_2SO_4 e 30% de H_2O_2 em recipiente de teflon (Favaro e col., 2007).

Os valores obtidos para o limite de quantificação dos elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg nas amostras solo, solo condicionado com fosfogesso, fosfogesso e nas amostras da solução de lixiviado são apresentados na TAB. 3.6.

TABELA 3.6 - Limite de quantificação dos elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg nas amostras solo, solo condicionado com fosfogesso, fosfogesso e as amostras da solução de lixiviado

Amostra	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Se	Hg
Solidas (mg kg^{-1})	4,5	1,1	0,9	0,5	0,7	1,0	0,01
Lixiviadas (µg L^{-1})	50,0	13,0	3,0	5,0	14,0	20,0	0,4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da concentração dos radionuclídeos e elementos obtidos nas amostras de solo, solo condicionado com fosfogesso, fosfogesso e lixiviado. As amostras foram codificadas como: solo argiloso (solo AG), solo arenoso (solo AR), fosfogesso de Cubatão (gesso CUB), fosfogesso de Uberaba (gesso UBE), solos condicionados com fosfogesso na quantidade recomendada (solo AR + gesso UBE_D1 e solo AG + gesso CUB_D1) e solos condicionados com fosfogesso na quantidade dez vezes a dose recomendada (solo AR + gesso CUB_D10 e solo AG + gesso UBE_D10).

4.1 Concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de solo, solo condicionado com fosfogesso e fosfogesso

As medidas das concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de solo, solo condicionado com fosfogesso e fosfogesso foram obtidas a partir dos procedimentos descritos nos itens 3.4, 3.5 e 3.6.

Na TAB. 4.1 são apresentados os valores médios e desvio padrão dos resultados obtidos para as concentrações dos radionuclídeos analisados nas amostras de solo, fosfogesso e solo condicionado com fosfogesso, juntamente com dados encontrados na literatura para valores médios mundiais de solo (UNSCEAR, 2000) e valores de solo do Estado de São Paulo (Peres, 2007). Os radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{232}Th e ^{228}Ra apresentaram concentrações mensuráveis nas amostras de solo e solo condicionado com fosfogesso, variando de 7 Bq kg^{-1} a 55 Bq kg^{-1}.

TABELA 4.1 - Concentração e desvio padrão de ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{232}Th e ^{228}Ra, em amostras de solo, fosfogesso e de solo condicionado com fosfogesso em Bq kg^{-1}

Código da Amostra	**^{238}U**	**^{226}Ra**	**^{210}Pb**	**^{210}Po**	**^{232}Th**	**^{228}Ra**
gesso CUB	< 7	294±5	352±23	346±7	210±6	228±6
gesso UBE	< 7	144±11	149±4	155±11	86±8	116±1
solo AG	40±2	38±1	46±8	38±2	52±1	51±2
solo AG + gesso CUB_D1	51±2	39±1	51±7	33±2	49±1	51±1
solo AG + gesso CUB_D10	51±2	39±2	54±17	42±4	53±1	51±2
solo AG + gesso UBE_D1	55±4	38±1	54±6	39±3	46±5	51±3
solo AG + gesso UBE_D10	43±2	38±2	47±10	41±3	50±3	50±1
solo AR	11±1	6±1	13±2	14±1	14±2	12±1
solo AR + gesso CUB_D1	9±2	7±1	21±6	16±2	18±3	12±3
solo AR + gesso CUB_D10	12±3	9±1	19±2	19±1	19±3	16±1
solo AR + gesso UBE_D1	7±1	7±1	19±5	16±1	15±1	13±2
solo AR + gesso UBE_D10	9±1	9±1	21±4	19±1	15±2	15±1
Solo - UNSCEAR (2000)	35	35	-	-	30	-
Intervalo de concentração de solo Peres (2007)	<47-411(*)	1-61,8	<20-121	-	8-82(**)	3,3-97,6
Concentração de solo (média geométrica) Peres (2007)	93±1,8(*)	17,1±2,4	46±1,6	-	30±1,8(**)	27,8±2,2

(*) valores de U natural (**) valores de Th natural

As concentrações dos radionuclídeos analisados no solo argiloso são quatro vezes superiores às do solo arenoso (FIG. 4.1); os resultados obtidos são coerentes com valores apresentados na literatura para solos brasileiros (Peres, 2007; Jacomino e col., 2009; Mazzilli e col., 2012; Ruby, 2013).

A concentração de atividade de ^{238}U, ^{226}Ra e ^{232}Th nos solos estudados são da mesma ordem de grandeza dos valores das concentrações médias mundiais de radioatividade natural no solo (35 Bq kg^{-1} para ^{238}U, 35 Bq kg^{-1} para ^{226}Ra e 30 Bq kg^{-1} para ^{232}Th) (UNSCEAR, 2000).

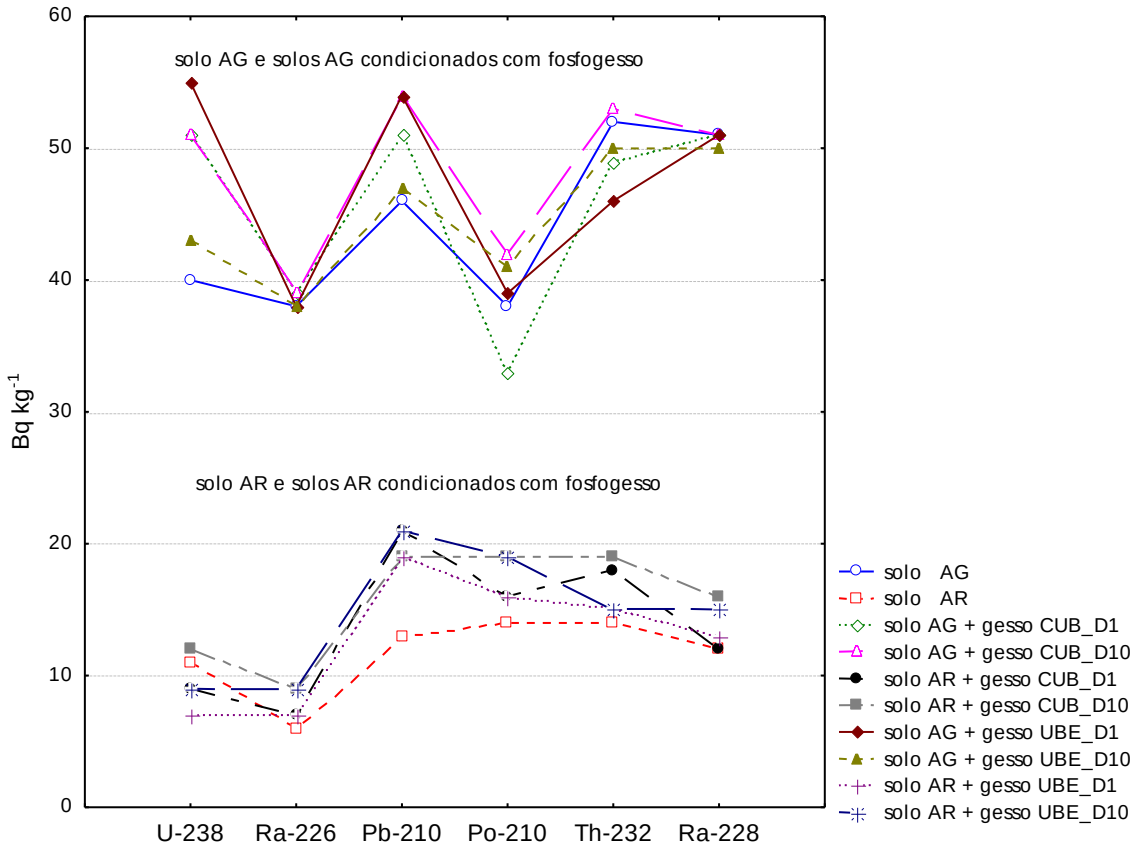


FIGURA 4.1 - Concentração de atividade dos radionuclídeos no solo argiloso, no solo arenoso e misturas de solo com fosfogesso

O aumento da concentração dos radionuclídeos no solo argiloso em relação ao solo arenoso pode ser explicado pela quantidade de argila e sua CTC (TAB. 3.1 e TAB. 3.2). Na argila, esses radionuclídeos podem ser adsorvidos por troca iônica ou formando complexos fortemente aderidos. A quantidade de argila do solo argiloso apresentou valor 4 vezes maior do que o solo arenoso (TAB. 4.1). Os compostos orgânicos atuam como adsorvedores de elementos, mas também podem formar complexos orgânicos ou coloides, aumentando assim a mobilidade dos elementos (Becegato e col., 2006; Rachkova e col., 2010; Mitchell e col., 2013; Peixoto, 2013). A quantidade de matéria orgânica no solo argiloso e no solo arenoso é de 13 g dm^{-3} e 10 g dm^{-3}, respectivamente (TAB. 3.2). Concentrações mais elevadas dos radionuclídeos estudados no solo argiloso em relação ao solo arenoso foram encontradas também em outras publicações sobre o solo brasileiro (Jacomino e col, 2009).

Os valores de concentração dos radionuclídeos na mistura solo com fosfogesso são da mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas nas amostras de solo (FIG 4.1). Para estabelecer a similaridade entre os resultados obtidos no solo e solo condicionado com fosfogesso, utilizou-se análise de agrupamento.

A análise de agrupamento é utilizada para organizar conjunto de objetos ou dados em grupos cada vez maiores, usando medidas de similaridade ou distância. Os objetos similares são classificados em um mesmo grupo ou em grupos próximos formando uma hierarquia semelhante à de uma árvore. Na medida em que as distâncias entre os grupos aumentam, também aumenta a diferença entre os objetos classificados naquele grupo. A forma mais comum de medir a distância entre objetos em um espaço multidimensional é pela distância euclidiana, a qual foi adotada neste trabalho. Para o cálculo de agrupamento o método utilizado foi da distância dos vizinhos mais próximos. A análise de agrupamento é uma ferramenta estatística muito utilizada para análise de dados multivariados (Everitt, 1980; Bassab e col., 1990).

A FIG. 4.2 apresenta o resultado da análise de agrupamento das concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{232}Th e ^{228}Ra no conjunto de solos estudados.

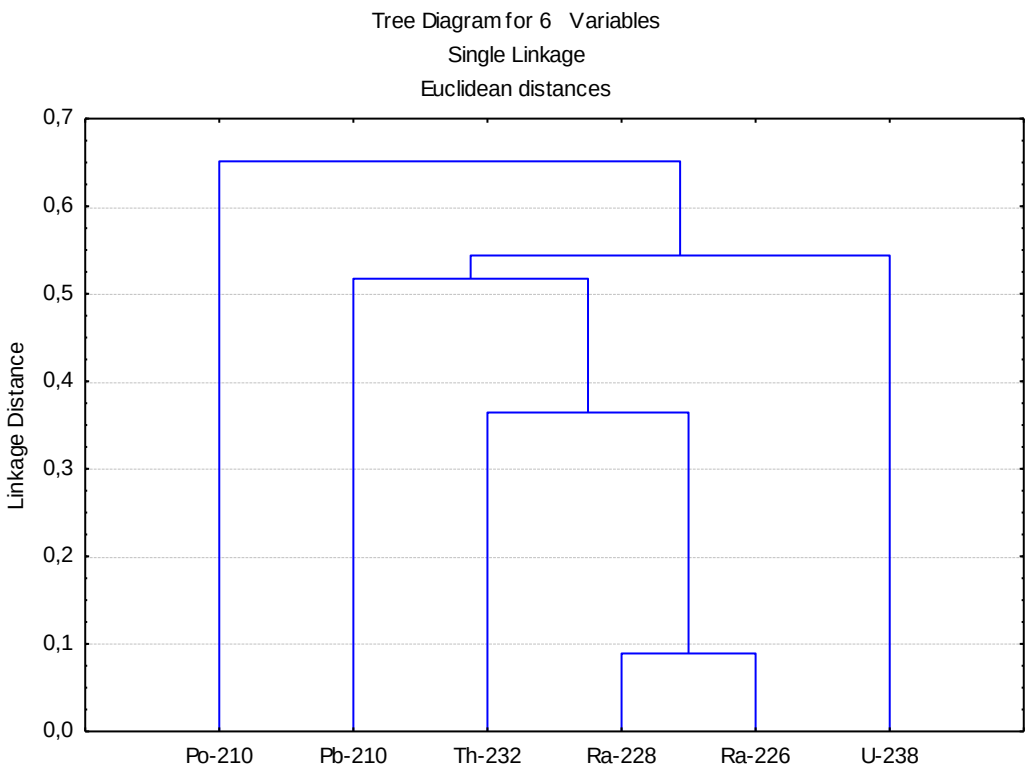


FIGURA 4.2 – Dendrograma empregando a concentração do radionuclídeo nos solos e solos condicionados com fosfogesso

Na análise de agrupamento da concentração de cada radionuclídeo no solo e solo condicionado com fosfogesso verifica-se a formação de dois grupos de similaridade. O primeiro grupo é composto pelo radionuclídeo ^{210}Po; e o segundo grupo composto pelos radionuclídeos ^{210}Pb, ^{232}Th, ^{228}Ra, ^{226}Ra e ^{238}U. Pode-se observar que os grupos formados não agruparam as séries radioativas do ^{238}U e ^{232}Th. Os grupos foram formados seguindo o comportamento químico dos radionuclídeos no solo e nos solos condicionados com fosfogesso.

A FIG. 4.3 apresenta o resultado da análise de agrupamento da concentração de todos os radionuclídeos em função dos tipos de solos.

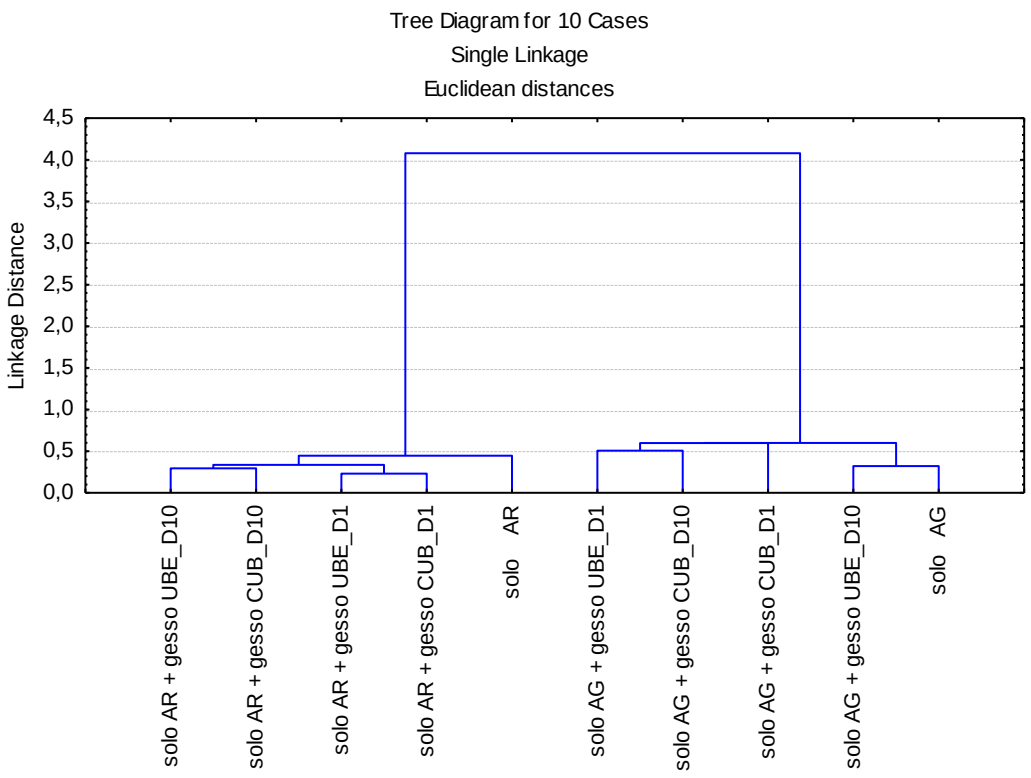


FIGURA 4.3 – Dendrograma empregando o agrupamento de todos os radionuclídeos em função dos solos e solos condicionados com fosfogesso

Aplicando-se a análise de agrupamento para o solo argiloso, solo arenoso e solos condicionados com fosfogesso, pode-se observar a formação de dois grupos por similaridade. O primeiro grupo é composto das amostras de solos arenosos, e o segundo grupo composto das amostras de solos argilosos. Pode-se observar que embora cada tipo de solo, com e sem condicionamento com fosfogesso, apresentem concentrações dos radionuclídeos da mesma ordem de grandeza, verifica-se a formação de um grupo específico para a solo condicionado com a dose recomendada e o solo condicionado com 10 vezes a dose.

A contribuição do fosfogesso no acréscimo da atividade foi mais relevante nas amostras de solo arenoso condicionado com 10 vezes a dose recomendada. Exemplificando com o rádio, pode-se afirmar que a adição de 10 vezes a dose recomendada do fosfogesso de Cubatão e Uberaba no solo arenoso correspondeu a um aumento de 72% e 35% de atividade de ^{226}Ra, respectivamente; enquanto que para o solo argiloso o condicionamento com 10 vezes a dose recomendada correspondeu a um aumento na atividade de ^{226}Ra de 5% e 2,5%, respectivamente.

As concentrações dos radionuclídeos no fosfogesso proveniente das

instalações de Uberaba e Cubatão variaram de 144 a 294 Bq kg^{-1} para ^{226}Ra, de 149 a 352 Bq kg^{-1} para ^{210}Pb, de 155 a 346 Bq kg^{-1} para ^{210}Po, de 86 a 210 Bq kg^{-1} para ^{232}Th e de 116 a 228 Bq kg^{-1} para ^{228}Ra, respectivamente. A concentração de ^{238}U foi inferior à CMD do sistema de medida utilizado, demonstrando que no processamento da rocha fosfática para produção de ácido fosfórico, o U se concentra no próprio ácido fosfórico (FIG 1.5). Para os demais radionuclídeos analisados, o fosfogesso de Cubatão apresentou concentrações 2 vezes maior do que o fosfogesso de Uberaba. Estas diferenças observadas são características das rochas fosfáticas usadas como matéria prima pelas instalações, a indústria Vale Fertilizantes de Cubatão utiliza como matéria prima o minério proveniente de Catalão (GO) e a indústria Vale Fertilizantes de Uberaba utiliza minério proveniente de Tapira (MG) (Saueia, 2006).

Os valores obtidos no fosfogesso proveniente de Cubatão e de Uberaba estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (Mazzilli e col., 2000; Saueia, 2006; Saueia e col., 2013a).

A FIG. 4.4 apresenta o resultado da análise de agrupamento de cada radionuclídeo no fosfogesso das duas procedências.

Na análise de agrupamento dos radionuclídeos no fosfogesso, verifica-se a formação de dois grupos de similaridade. O primeiro grupo composto pelos radionuclídeos ^{228}Ra e ^{232}Th; e o segundo grupo composto de ^{210}Po, ^{210}Pb e ^{226}Ra. Pode-se observar que os grupos formados agruparam as séries radioativas do ^{238}U e ^{232}Th.

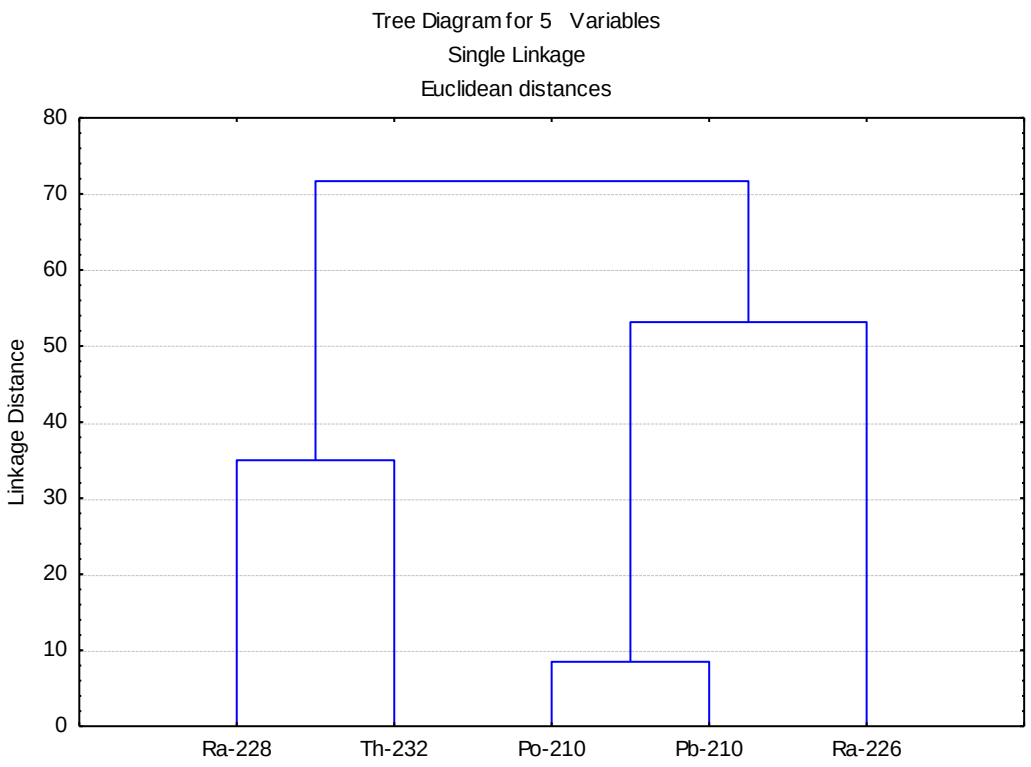


FIGURA 4.4 – Dendrograma empregando a concentração de cada radionuclídeo nos fosfogesso de Uberaba e Cubatão

A resolução da Comissão Nacional de Energia Nuclear 147/13, publicada em março de 2013, estabelece o nível de isenção para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira (CNEN, 2013). O valor máximo da concentração de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra não deve ultrapassar o valor de 1.000 Bq kg^{-1}. As concentrações obtidas para o ^{226}Ra e ^{228}Ra nos fosfogesso estudados são inferiores ao valor limite especificado nesta Resolução, atendendo às condições para o seu uso na agricultura.

Cabe salientar que a instalação que produz fertilizante fosfatado e fosfogesso é considerada instalação minero industrial passível de controle pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. O fertilizante produzido na instalação e o fosfogesso gerado no processo contem radionuclídeos das séries naturais do urânio e tório e, portanto, deve obedecer aos quesitos da Norma CNEN-NN-4.01, que estabelece os requisitos de segurança e proteção radiológica de instalações mínero-industriais. As instalações de produção de fertilizantes fosfatados

estudadas se enquadram na categoria III da Norma, por apresentar atividade específica das substâncias radioativas sólidas naturais inferior a 10 Bq g^{-1} (CNEN, 2005).

4.2 Concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de lixiviado

As medidas das concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de lixiviado foram obtidas a partir do procedimento descrito no item 3.7.

Os valores médios e desvio padrão dos resultados obtidos para a concentração dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Po nas amostras de lixiviado são apresentados na TAB. 4.2. Os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po e ^{228}Ra apresentaram concentrações mensuráveis nas amostras de lixiviado, variando de 10 mBq L^{-1} a 161 mBq L^{-1}; os radionuclídeos ^{238}U e ^{232}Th apresentaram valores abaixo da CMD.

TABELA 4.2 - Concentração e desvio padrão de ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{232}Th e ^{228}Ra nas amostras de lixiviado (mBq L^{-1})

Código da Amostra	**^{238}U**	**^{226}Ra**	**^{210}Pb**	**^{210}Po**	**^{232}Th**	**^{228}Ra**
gesso CUB	265±135	81±2	18±7	59±6	< 7.5	<4
gesso UBE	1487±337	57±18	11±4	200±19	< 7.5	<4
solo AG	< 1,5	21±13	15±7	35±13	< 7,5	29±12
solo AG + gesso CUB_D1	< 1,5	38±15	39±4	40±21	< 7,5	52±16
solo AG + gesso CUB_D10	< 1,5	40±22	18±3	41±3	< 7,5	62±22
solo AG + gesso UBE_D1	< 1,5	26±5	17±4	25±3	< 7,5	26±14
solo AG + gesso UBE_D10	< 1,5	32±7	10±3	37±4	< 7,5	38±9
solo AR	< 1,5	17±11	14±8	20±3	< 7,5	20±14
solo AR + gesso CUB_D1	< 1,5	67±21	30±18	35±4	< 7,5	132±21
solo AR + gesso CUB_D10	< 1,5	54±10	30±21	47±4	< 7,5	68±10
solo AR + gesso UBE_D1	< 1,5	87±6	35±6	47±4	< 7,5	161±33
solo AR + gesso UBE_D10	< 1,5	69±12	38±9	37±24	< 7,5	142±39

A composição química do fosfogesso é predominantemente $CaSO_4 \cdot 2H_20$, que apresenta uma solubilidade de 0,240g por 100g de água, os radionuclídeos por estarem agregados na rede cristalina do $CaSO_4$ deveriam seguir o mesmo comportamento químico. Entretanto os resultados obtidos para a concentração dos radionuclídeos no lixiviado do fosfogesso mostram comportamento diferente do esperado. As concentrações encontradas para o ^{232}Th nas amostras de lixiviado do fosfogesso foram inferiores à CMD; o ^{238}U apresentou valores de 265 mBq L^{-1} e 1487 mBq L^{-1}, para as procedências Cubatão e Uberaba, respectivamente; e os radionuclídeos ^{210}Pb, ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Po apresentaram comportamento semelhante para o fosfogesso das duas procedências. Mazzilli e Saueia (2013) avaliaram a lixiviação dos radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{232}Th e ^{228}Ra presentes no fosfogesso em água. Os resultados experimentais mostraram que a lixiviação do ^{226}Ra foi de 9% e a do ^{228}Ra foi de 3%, e o ^{210}Pb foi de 2,1%, em uma solução na qual 93% do fosfogesso havia sido dissolvido. Para os radionuclídeos ^{238}U e ^{232}Th, não foi possível a determinação da lixiviação, pois as concentrações no lixiviado ficaram abaixo da CMD.

No caso específico do fosfogesso brasileiro, trabalho publicado por Santos e col. (2006), onde o fosfogesso foi submetido a uma extração sequencial de Tessier (1979), mostrou que o Th embora presente no fosfogesso, encontra-se ligado a uma fase residual do mesmo, e para Ra e Pb a maior parte encontra-se na fração óxido de ferro. Uma possível explicação para a presença de ^{238}U no lixiviado do fosfogesso, embora este elemento esteja presente no fosfogesso em concentrações inferiores a 7 Bq kg^{-1}, seria a presença de ácido fosfórico residual contido nos poros do fosfogesso no processamento industrial (Saueia e Mazzilli, 2006), que é lixiviado durante o processo de percolação da água nas colunas. A solubilidade do urânio presente no ácido fosfórico é muito maior do que a solubilidade do mesmo no fosfogesso (Santos e col., 2006).

Em relação aos resultados obtidos no lixiviado das amostras de solo e solo condicionado com fosfogesso, as concentrações de ^{238}U e ^{232}Th ficaram abaixo da CMD. O tório está presente na natureza no estado de oxidação +4, com pouca mobilidade. A solubilidade do tório em água é muito baixa, sendo que aproximadamente 90% encontra-se em suspensão na fase coloidal, com relação direta com a matéria orgânica presente no solo (Rachkova e col., 2010; Mitchell e

col., 2013). O urânio possui duas formas iônicas principais: +4 e +6. O urânio (IV) ou dióxido de urânio (UO_2) predomina em ambientes redutores e tende a formar precipitados poucos solúveis ou complexos fortemente ligados com materiais orgânicos. O urânio (VI) ou uranila (UO_2^{2+}) ocorre predominante sob condições oxidantes e sua mobilidade depende também da formação de complexos com ligantes orgânicos ou inorgânicos dissolvidos (Rachkova e col., 2010; Vodyanitskii, 2011; Mitchell e col., 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 e col., 2013). O pH das amostras de solo analisadas neste trabalho estão entre 3,8 e 4,9; condição necessária para que o urânio fique pouco disponível para água.

A concentração obtida para ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po e ^{228}Ra nas amostras de lixiviado do solo arenoso e solo arenoso condicionado com fosfogesso foram maiores em relação à concentração nas amostras de lixiviado do solo argiloso e solo argiloso condicionado com fosfogesso (FIG. 4.5).

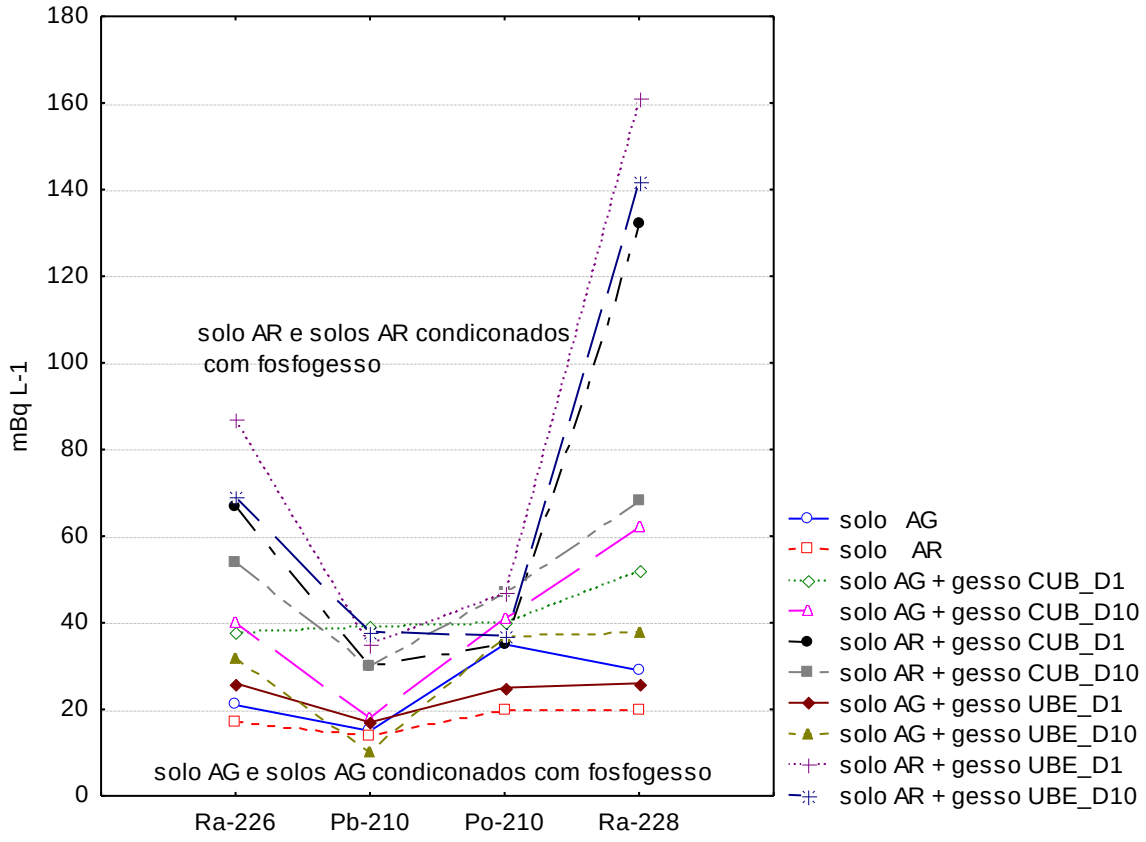


FIGURA 4.5 - Concentração de atividade dos radionuclídeos nas amostras de lixiviado

O ^{228}Ra e o ^{226}Ra foram os radionuclídeos que apresentaram maior variação de concentração no lixiviado dos solos condicionados com fosfogesso em relação ao solo natural; por outro lado, o ^{210}Pb e o ^{210}Po apresentaram uma variação pequena. Este comportamento mostra a maior labilidade dos isótopos de rádio em relação ao ^{210}Pb e o ^{210}Po.

A FIG. 4.6 apresenta o resultado da análise de agrupamento de cada radionuclídeo nas amostras de lixiviado dos solos e solos condicionados com fosfogesso.

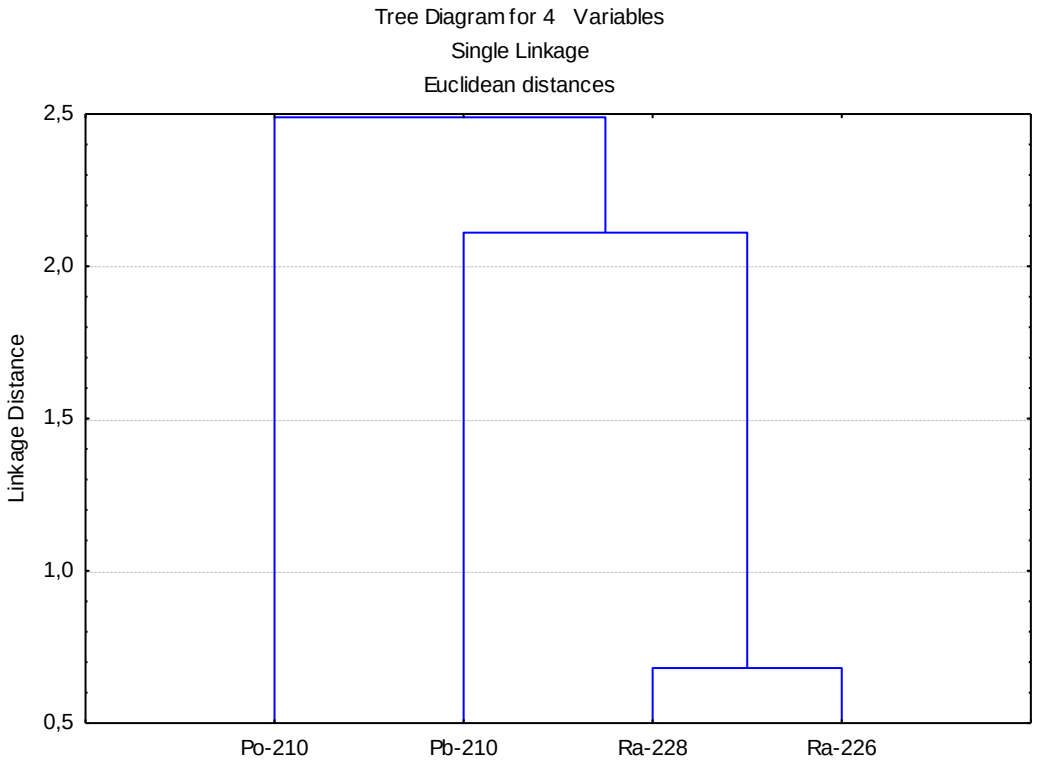


FIGURA 4.6 – Dendrograma empregando a concentração de cada radionuclídeo nas amostras de lixiviado dos solos e solos condicionados com fosfogesso.

Na análise de agrupamento dos radionuclídeos nas amostras de lixiviado, verifica-se a formação de três grupos de similaridade. O primeiro grupo é composto pelo radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra, o segundo grupo pelo ^{210}Pb e finalmente o ^{210}Po formando o terceiro grupo.

A FIG. 4.7 apresenta o resultado da análise de agrupamento dos radionuclídeos na solução lixiviada de todos os solos estudados. Pode-se observar a formação de dois grupos por similaridade. A concentração dos radionuclídeos na solução lixiviada do solo argiloso, dos solos argilosos condicionados com fosfogesso e do solo arenoso se agruparam num único grupo. O segundo grupo é formado praticamente por todos os solos arenosos condicionados com fosfogesso, demonstrando que neste grupo há uma relação direta entre a concentração dos radionuclídeos no fosfogesso e a sua labilidade.

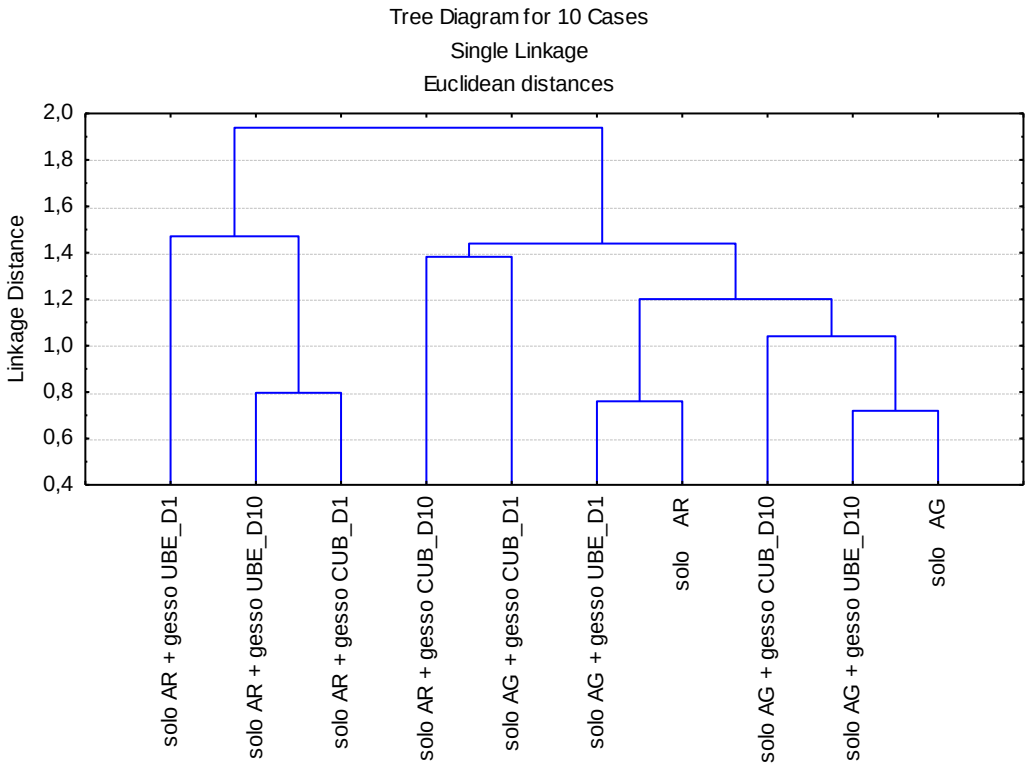


FIGURA 4.7 – Dendrograma empregando agrupamento dos radionuclídeos na solução lixiviada de todos os solos estudados.

4.3 Fração disponível para os radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra e ^{228}Ra

As frações disponíveis obtidas utilizando-se a razão entre as concentrações dos radionuclídeos no lixiviado e as concentrações dos radionuclídeos nas amostras de solo, solo condicionado e fosfogesso são apresentadas na TAB. 4.3. Os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po e ^{228}Ra apresentaram frações disponíveis nos solos e solos condicionados com fosfogesso variando de 0,02% a 1,2%; para o ^{238}U e ^{232}Th as frações disponíveis apresentaram valores inferiores a 0,05%.

TABELA 4.3 – Fração disponível para os radionuclídeos (%)

Código da Amostra	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{210}Po	^{232}Th	^{228}Ra
gesso CUB	-	0,03	0,01	0,02	< 0,01	< 0,01
gesso UBE	-	0,04	0,01	0,13	< 0,01	< 0,01
solo AG	< 0,01	0,06	0,03	0,09	< 0,01	0,06
solo AG + gesso CUB_D1	< 0,01	0,10	0,08	0,12	< 0,02	0,10
solo AG + gesso CUB_D10	< 0,01	0,10	0,03	0,10	< 0,01	0,12
solo AG + gesso UBE_D1	< 0,01	0,07	0,03	0,06	< 0,02	0,05
solo AG + gesso UBE_D10	< 0,01	0,08	0,02	0,09	< 0,02	0,08
solo AR	< 0,01	0,28	0,11	0,14	< 0,05	0,17
solo AR + gesso CUB_D1	< 0,02	0,96	0,14	0,22	< 0,04	1,10
solo AR + gesso CUB_D10	< 0,01	0,60	0,16	0,25	< 0,04	0,43
solo AR + gesso UBE_D1	< 0,02	1,24	0,18	0,29	< 0,05	1,24
solo AR + gesso UBE_D10	< 0,02	0,77	0,18	0,19	< 0,05	0,95

A fração disponível dos radionuclídeos no fosfogesso apresentaram valores inferiores a 0,04%, com exceção do Po no gesso de Uberaba que apresentou valor de 0,13%. Estes resultados demonstram que, embora os radionuclídeos ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{232}Th e ^{228}Ra estejam presentes no fosfogesso, os mesmos não são lixiviados para a água. Não foi possível a determinação da fração disponível para o ^{238}U, pois o valor obtido de concentração no fosfogesso ficou abaixo da CMD.

Os elementos Ra e Ba apresentam comportamento químico similar. No fosfogesso, o Ra precipita na forma de $Ba(Ra)SO_4$ ao invés de $CaSO_4$ que é a composição predominante do fosfogesso, assim formando compostos insolúveis. Determinou-se a concentração de Ba nas amostras de fosfogesso e de lixiviado de fosfogesso, utilizando a técnica de análise por ativação neutrônica. As concentrações nas amostras de fosfogesso de Cubatão e Uberaba foram de 3870 mg kg^{-1} e 750 mg kg^{-1}, respectivamente. As concentrações nas amostras de lixiviado de fosfogesso de Cubatão e Uberaba foram de 340 µg L^{-1} e 410 µg L^{-1}, respectivamente. Com os resultados obtidos das concentrações determinou-se as frações disponíveis para as amostras de Cubatão e Uberaba, obtendo resultados de 0,01 % e 0,05%, respectivamente. Os resultados obtidos demonstram comportamento de lixiviação no fosfogesso similar para o Ra e o Ba.

Pode-se concluir que a lixiviação dos radionuclídeos nas colunas de fosfogesso de Cubatão e Uberaba é desprezível.

Frações disponíveis próximas a 1% foram encontradas para os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra nos lixiviados do solo arenoso e solo arenoso condicionado com fosfogesso, enquanto que para os lixiviados do solo argiloso e solo argiloso condicionado com fosfogesso a fração disponível foi 10 vezes menor. Os dois isótopos de rádio (^{226}Ra e ^{228}Ra) são produtos de decaimento radioativo de séries naturais diferentes do ^{238}U e ^{232}Th, respectivamente, portanto, apresentam concentrações diferentes nos dois solos estudados (TAB 4.1). Entretanto, como apresentam as mesmas propriedades químicas, as frações disponíveis de ^{226}Ra e ^{228}Ra encontradas são similares para todas as amostras analisadas.

O ^{210}Po apresentou maior fração disponível em relação ao ^{210}Pb, para todas as amostras analisadas, pois o chumbo é considerado um dos metais menos móveis no solo (Kabata-Pendias, 2004).

Os resultados obtidos mostram que o solo arenoso apresentou maior fração disponível dos radionuclídeos em relação ao solo argiloso (FIG. 4.8). Para os radionuclídeos ^{210}Pb e ^{210}Po, as frações disponíveis foram 4 e 2,5 vezes maiores no solo arenoso, e para o ^{226}Ra e ^{228}Ra, os resultados foram 9,5 vezes maiores no solo arenoso.

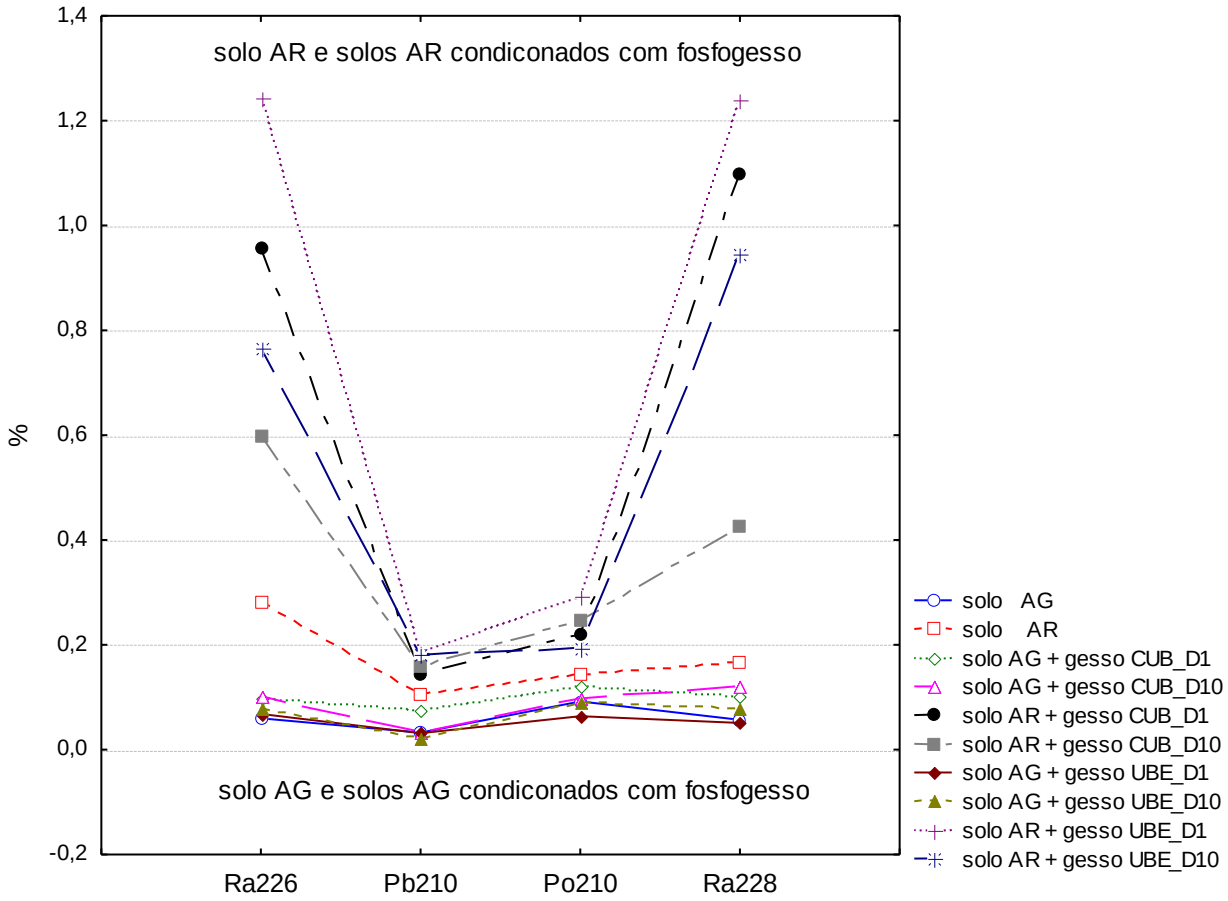


FIGURA 4.8 – Fração disponível para os radionuclídeos

Pode-se concluir que as frações disponíveis dos radionuclídeos nos solos argilosos são menores do que nos solos arenosos, pois os solos argilosos têm maior capacidade de troca catiônica e tendem a reter mais firmemente os radionuclídeos, enquanto que os solos arenosos devido à macroporosidade dos seus grãos favorecem a percolação mais rápida dos radionuclídeos na água. Outro fator que contribui para o aumento da fração disponível dos radionuclídeos é o menor valor de pH do solo arenoso, que em geral facilita a extração de radionuclídeos. O ^{226}Ra e ^{228}Ra foram os radionuclídeos que apresentaram as

maiores frações disponíveis nas amostras de solo arenoso condicionado com fosfogesso. Este comportamento pode ser explicado pela maior labilidade do rádio em relação ao ^{210}Pb e ^{210}Po; além do mais no caso do solo arenoso condicionado com 10 vezes a dose recomendada foram adicionados 22 Bq de ^{226}Ra no solo que apresentava 30 Bq do mesmo radionuclídeo e 17 Bq de ^{228}Ra no solo com 60Bq. Provavelmente, os radionuclídeos que estão sendo disponibilizados, no solo arenoso condicionado com fosfogesso provêm do próprio fosfogesso

A FIG. 4.9 apresenta o resultado da análise de agrupamento de cada radionuclídeo nas frações disponíveis.

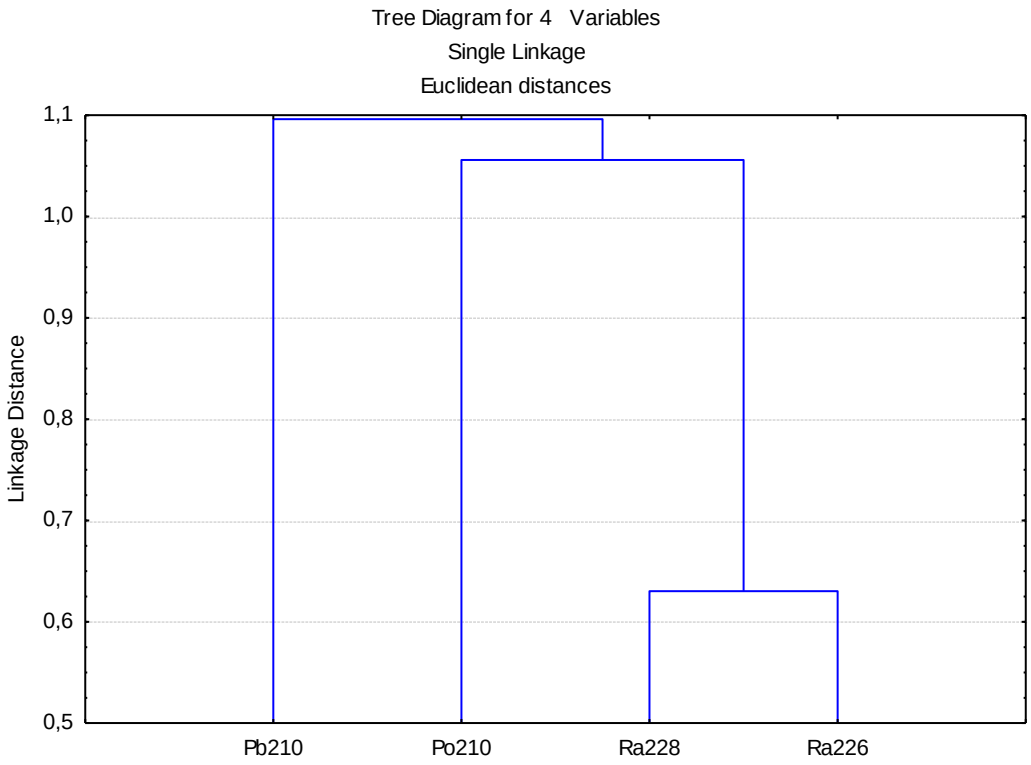


FIGURA 4.9 – Dendrograma empregando agrupamento de cada radionuclídeo nas frações disponíveis.

Na análise de agrupamento de cada radionuclídeo nas frações disponíveis verifica-se a formação de dois grupos de similaridade. O primeiro grupo é composto

pelo radionuclídeo ^{210}Pb; e o segundo grupo composto de ^{210}Po, ^{228}Ra, ^{226}Ra. O resultado do primeiro grupo apresenta o radionuclídeo menos móvel no solo; e o segundo grupo mostra os radionuclídeos com maior mobilidade no solo; uma distância de agrupamento pequena para os radionuclídeos ^{228}Ra e ^{226}Ra demonstra o comportamento químico similar. A FIG. 4.10 apresenta o resultado da análise de agrupamento das frações disponíveis dos radionuclídeos ^{210}Po, ^{228}Ra, ^{226}Ra e ^{210}Pb em todos os solos estudados.

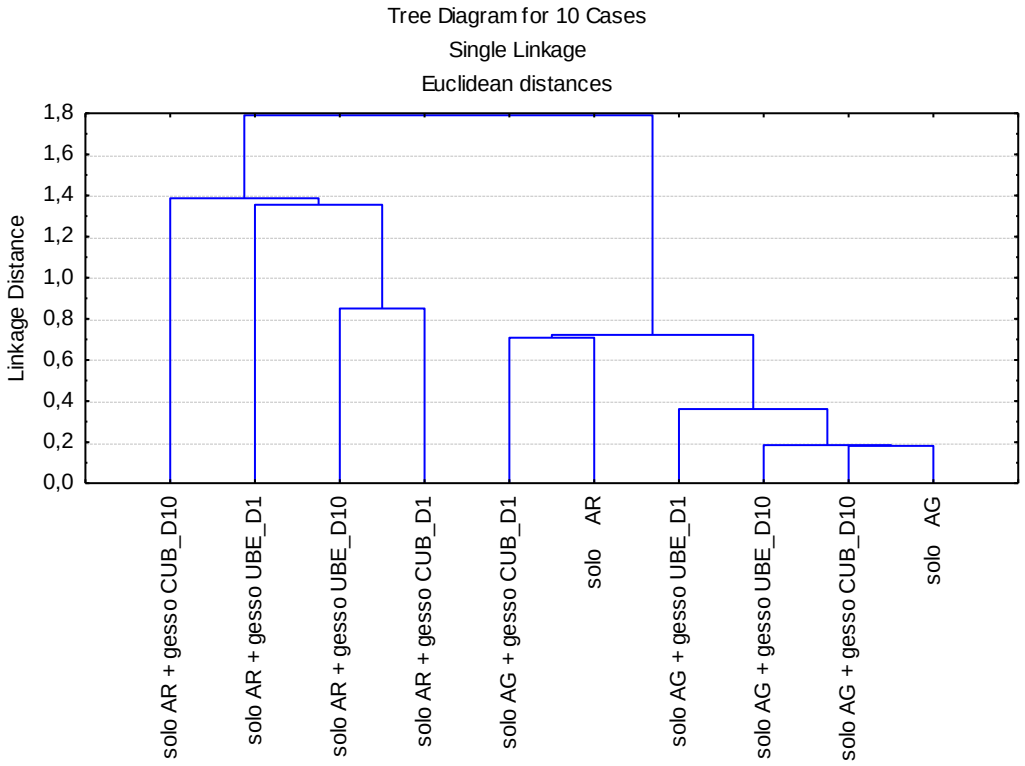


FIGURA 4.10 – Dendrograma empregando os agrupamentos das frações disponíveis dos radionuclídeos ^{210}Po, ^{228}Ra, ^{226}Ra e ^{210}Pb em todos os solos estudados.

Pode-se observar a formação de dois grupos por similaridade. O primeiro grupo é composto das frações disponíveis de todos os solos arenosos condicionados com fosfogesso, e o segundo grupo composto de todas as frações disponíveis do solo argiloso e solos argiloso condicionados com fosfogesso e do solo arenoso. Pode-se concluir que a lixiviação dos radionuclídeos presentes no solo arenoso, no solo argiloso e misturas de solo argiloso condicionado com

fosfogesso são semelhantes. A lixiviação dos radionuclídeos dos solos arenosos condicionados com fosfogesso apresentou um comportamento diferenciado, confirmando uma mobilidade maior dos radionuclídeos ^{210}Po, ^{228}Ra, ^{226}Ra e ^{210}Pb nessas amostras (FIG. 4.8).

Os resultados obtidos para a fração disponível dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{210}Pb, ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{210}Po no solo condicionado com fosfogesso demostraram que mesmo utilizando concentrações de fosfogesso dez vezes acima da dose recomendada, a disponibilização dos radionuclídeos foi desprezível, nas condições experimentais do presente trabalho.

4.4 Concentrações de metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg em amostras de solo, fosfogesso e solo com fosfogesso

As medidas das concentrações dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg em amostras de solo, fosfogesso e solo condicionado com fosfogesso foram obtidas a partir do procedimento descrito no item 3.8.

Os metais As, Cd, Cr, Ni, Pb e Se foram analisados nas amostras de solo, fosfogesso e solo condicionado com fosfogesso, pela técnica ICP-OES e CV-AAS. Os resultados de concentração dos metais; valores de concentração dos elementos na Crosta Continental (Wedepohl,1995) e valores dos limites máximos de contaminantes em condicionador de solo e fertilizantes (MAPA, 2006) são apresentados na TAB. 4.4. Os metais As, Cd, Cr, Ni, Pb e Hg apresentaram concentrações mensuráveis nas amostras de solo e solo condicionado com fosfogesso, variando de 0,021 mg kg^{-1} a 29,1 mg kg^{-1}; e o elemento Se apresentou valor abaixo do limite de quantificação do método.

TABELA 4.4 - Concentração e desvio padrão de As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg em amostras de solo, fosfogesso, solo com fosfogesso, Valores de Referência da Crosta Continental, Valores Orientadores da CETESB, Limites Máximos do MAPA (mg kg^{-1})

Descrição da Amostra	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Se	Hg(*)
gesso CUB	<4,5	<1,1	3,4±0,4	1,5±0,5	21,9±0,5	<1	29,3±4,0(*)
gesso UBE	<4,5	<1,1	1,4±0,1	<0,5	6,5±0,5	<1	51,1±0,4(*)
solo AR	<4,5	<1,1	7,7±0,4	1,9±0,2	3,1±0,7	<1	21,5±0,4(*)
solo AR + gesso CUB_D1	<4,5	<1,1	7,9±0,1	2,1±0,5	3,4±0,2	<1	21,1±2,5(*)
solo AR + gesso CUB_D10	6,2±1,6	<1,1	7,7±0,3	2,0±0,3	3,7±0,2	<1	18,6±0,6(*)
solo AR + gesso UBE_D1	<4,5	<1,1	7,5±0,9	2,0±0,3	2,7±0,2	<1	21,4±2,8(*)
solo AR + gesso UBE_D10	<4,5	<1,1	6,5±0,6	1,5±0,4	2,8±0,4	<1	19,8±1,3(*)
solo AG	6,3±2,1	2,2±0,1	29,1±2,6	12,3±3,3	15,9±1,1	<1	26,4±0,5(*)
solo AG + gesso CUB_D1	7,4±1,5	2,3±0,1	25,7±1,2	14,5±4,5	16,2±0,6	<1	24,6±2,8(*)
solo AG + gesso CUB_D10	6,9±1,5	2,3±0,1	27,8±1,7	17,2±2,8	16,9±0,7	<1	25,4±1,6(*)
solo AG + gesso UBE_D1	7,3±0,1	2,2±0,2	27,3±6,5	13,8±4,8	14,9±1,5	<1	22,2±0,1(*)
solo AG + gesso UBE_D10	6,8±0,6	2,3±0,1	28,4±1,0	13,9±4,5	15,5±0,7	<1	23,6±1,7(*)
Valores de referência da Crosta Continental – WEDEPOHL (1995)	1,7	100(*)	126	56	14,8	120(*)	40(*)
Limite Máximo para Fertilizante – MAPA (2006)	10	20	200	-	100	-	0,2
Limite Máximo para Condicionador de Solo – MAPA (2006)	20	8	500	175	300	80	2,5

(*) valor de concentração em µg kg^{-1}

Comparando-se os resultados dos elementos químicos As, Cd, Cr, Ni e Pb, nas amostras de solo arenoso e solo argiloso, constata-se a maior concentração no solo argiloso, com exceção do Hg, que apresentou concentrações da mesma ordem de grandeza (FIG. 4.11). O selênio não foi encontrado acima do limite de quantificação em todas as amostras analisadas. O aumento de concentração de metais no solo argiloso também foi observado para os radionuclídeos (FIG. 4.1).

Os resultados obtidos para os metais no solo foram comparados também com valores de referência da crosta continental (Wedepohl, 1995). Os elementos Cr e Ni apresentaram concentrações inferiores aos valores de referência, os elementos Pb e Hg apresentaram concentrações da mesma ordem de grandeza dos valores de referência e As e Cd apresentaram resultados superiores ao valores de referência da crosta continental.

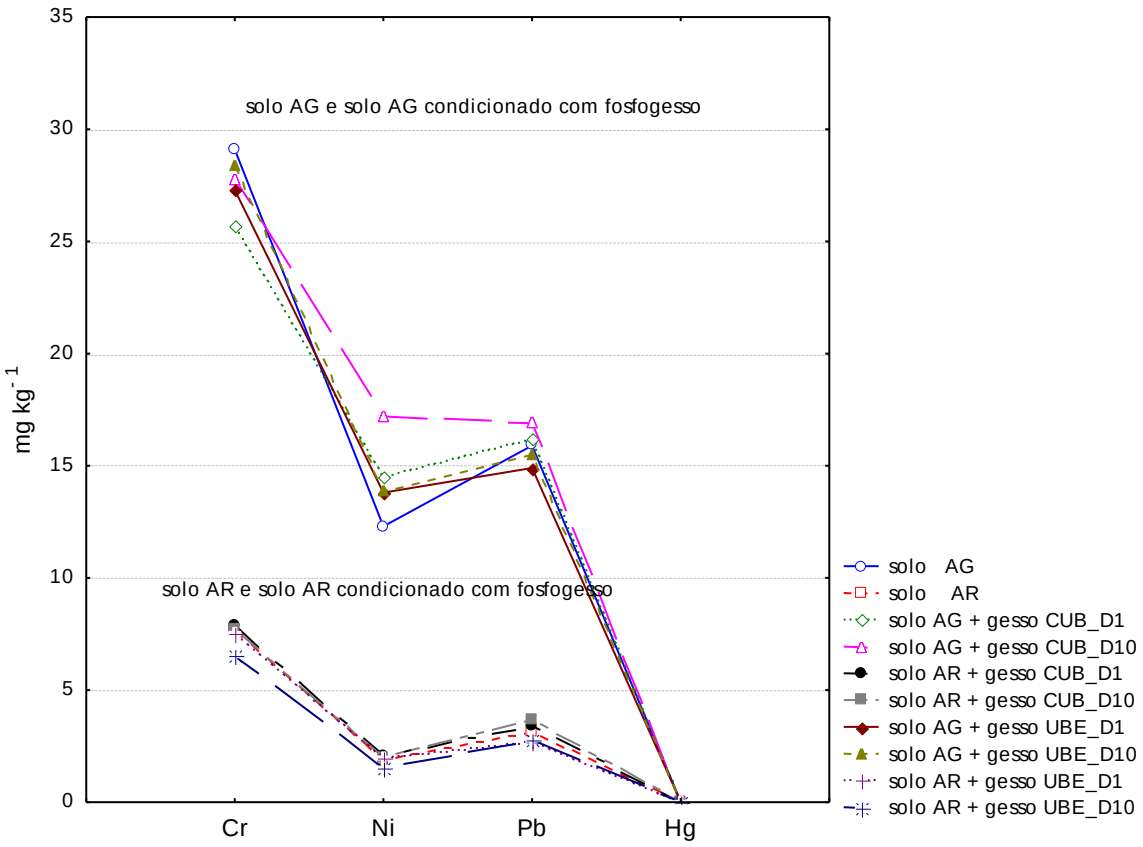


FIGURA 4.11 - Concentração de metais no solo argiloso, no solo arenoso e misturas de solo com fosfogesso

A Instrução Normativa nº 27 de 2006 do MAPA dispõe sobre os limites máximos admitidos de metais tóxicos em fertilizantes e corretivos de solo. O Anexo II trata de níveis máximos admitidos para fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio e macronutrientes secundários e o Anexo IV trata dos limites máximos para condicionadores de solo (MAPA, 2006). Os resultados obtidos no fosfogesso para As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg estão abaixo do valor de limite máximo para condicionador de solo e para fertilizantes do MAPA (MAPA, 2006).

Os resultados dos elementos químicos As, Cd, Cr, Pb, Se e Hg nas amostras de fosfogesso são da mesma ordem de grandeza de valores obtidos na literatura (Silva, 2009; Saueia e col., 2013b).

Os resultados obtidos para os metais nos solos e solos condicionados com fosfogesso apresentaram resultados da mesma ordem de grandeza, significando que não houve acréscimo de metais no solo proveniente da adição do fosfogesso (FIG 4.11).

A FIG. 4.12 apresenta o resultado da análise de agrupamento dos metais em função dos solos e solos condicionados com fosfogesso.

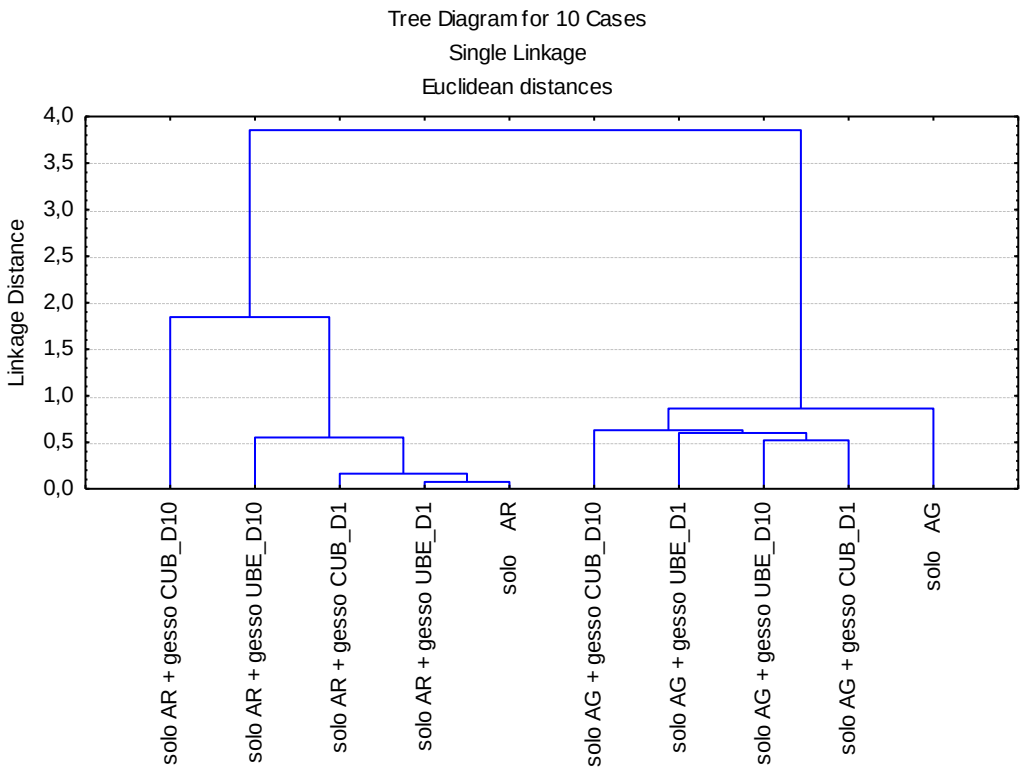


FIGURA 4.12 – Dendrograma de agrupamento dos metais em função dos solos e solos condicionados com fosfogesso

Aplicando-se a análise de agrupamento verificou-se a separação em dois grupos. O primeiro grupo é composto das amostras de solos arenosos com e sem condicionamento, e o segundo grupo composto das amostras de solos argilosos com e sem condicionamento, demonstrando que cada tipo de solo se comporta de maneira diferente. Entretanto, pode-se observar que houve uma separação entre o solo e os solos condicionados com a dose recomendada e 10 vezes a dose recomendada. Comportamento similar foi observado para os radionuclídeos. (FIG. 4.3).

4.5 Concentrações dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg na solução lixiviada

As medidas das concentrações dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg na solução lixiviada foram obtidas a partir do procedimento descrito no item 3.8.

Na TAB. 4.5 são apresentados os resultados de concentração dos elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg nas amostras de solução lixiviada. Os metais Cr e Ni apresentaram concentrações mensuráveis nas amostras de lixiviado dos solos e solos condicionados com fosfogesso, variando de 3,2 µg L^{-1} a 20,4 µg L^{-1}; os elementos As, Cd, Pb, Se e Hg apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método.

As concentrações dos elementos As, Cd, Cr e Ni obtidas nas soluções do lixiviado das colunas de fosfogesso de Cubatão e Uberaba apresentaram resultados acima dos limites de quantificação. As concentrações das amostras de lixiviado para os elementos Pb, Se e Hg não ultrapassaram os limites de quantificação do método.

Bourlegat (2010) avaliou a disponibilidade dos metais presentes no fosfogesso utilizando a metodologia BCR-700. Os resultados obtidos para As, Cd, Cr, Ni e Se são da mesma ordem da grandeza dos resultados obtidos neste trabalho. O chumbo foi o único elemento que apresentou concentração várias ordens de grandeza maior (2,8 mg kg^{-1}) no trabalho de Bourlegat (2010).

TABELA 4.5 - Concentração e desvio padrão de As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg em amostras de lixiviado do solo, fosfogesso e solo com fosfogesso (µg L^{-1}).

Descrição da Amostra	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Se	Hg
gesso CUB	142±14	13,8±0,6	29,3±4,1	424±48	<14	<20	<0,4
gesso UBE	243±47	16,5±0,8	55,2±16,0	239±43	<14	<20	<0,4
solo AR	<50	<13	4,2±0,4	20,4±0,2	<14	<20	<0,4
solo AR + gesso CUB_D1	<50	<13	5,9±1,6	11,9±8,8	<14	<20	<0,4
solo AR + gesso CUB_D10	<50	<13	3,2±0,4	10,5±4,5	<14	<20	<0,4
solo AR + gesso UBE_D1	<50	<13	<3	8,1±3,9	<14	<20	<0,4
solo AR + gesso UBE_D10	<50	<13	3,3±0,2	11,0±1,0	<14	<20	<0,4
solo AG	<50	<13	<3	7,8±3,5	<14	<20	<0,4
solo AG + gesso CUB_D1	<50	<13	<3	12,0±3,5	<14	<20	<0,4
solo AG + gesso CUB_D10	<50	<13	<3	5,6±0,1	<14	<20	<0,4
solo AG + gesso UBE_D1	<50	<13	<3	7,4±0,8	<14	<20	<0,4
solo AG + gesso UBE_D10	<50	<13	<3	17,4±1,3	<14	<20	<0,4

Os valores de concentração do elemento Ni, obtidos na lixiviação do solo arenoso e argiloso e do solo condicionado com fosfogesso, evidenciaram que este metal é o mais disponível entre os elementos químicos estudados. Verificou-se, também, que o Ni presente no solo arenoso é mais disponível do que o mesmo elemento presente no solo argiloso. Conclusão semelhante foi obtida para todos os radionuclídeos analisados.

O Cr é encontrado no ambiente nas valências +3 e +6 e seu teor total no solo varia entre 100 e 300 mg kg^{-1} (Domingues, 2009). O Cr^{3+} é o mais estável e mais comum em solos. O Cr^{6+} é extremamente tóxico às plantas, animais e ao homem, e apesar de ser a forma mais solúvel deste metal, não é comumente encontrada no ambiente (González e col., 2006).

O Ni pode ser essencial para algumas atividades metabólicas e assim como o Cr, este metal pode ocorrer em mais de um estado de oxidação, no entanto, no ambiente apenas a forma bivalente é estável (Alloway, 1995).

Silva (2009) estudou a mobilidade de metais em solos condicionados com fosfogesso, sendo que o metal Ni apresentou maior mobilidade no solo em relação ao Pb e Cd.

4.6 Fração disponível para os metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg

A fração disponível obtida utilizando-se a razão entre a concentração de metais no lixiviado e as concentrações dos metais nas amostras de solo, solo condicionado com fosfogesso e fosfogesso são apresentados na TAB. 4.3. Os metais Cr e Ni apresentaram frações disponíveis nos solos e solos condicionados com fosfogesso da ordem de 0,05% a 1%, respectivamente.

Tabela 4.6 – Fração disponível para os elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg (%)

Descrição da Amostra	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Se	Hg
gesso CUB	-	-	0,86	28,3	< 0,06	-	< 1,37
gesso UBE	-	-	3,94	-	< 0,22	-	< 0,78
solo AR	-	-	0,05	1,07	< 0,45	-	< 1,86
solo AR + gesso CUB_D1	-	-	0,07	0,57	< 0,41	-	< 1,90
solo AR + gesso CUB_D10	< 0,81	-	0,04	0,53	< 0,38	-	< 2,15
solo AR + gesso UBE_D1	-	-	< 0,04	0,41	< 0,52	-	< 1,87
solo AR + gesso UBE_D10	-	-	0,05	0,73	< 0,50	-	< 2,02
solo AG	< 0,79	< 0,59	< 0,01	0,06	< 0,09	-	< 1,52
solo AG + gesso CUB_D1	< 0,68	< 0,57	< 0,01	0,08	< 0,09	-	< 1,63
solo AG + gesso CUB_D10	< 0,72	< 0,57	< 0,01	0,03	< 0,08	-	< 1,57
solo AG + gesso UBE_D1	< 0,68	< 0,59	< 0,01	0,05	< 0,09	-	< 1,80
solo AG + gesso UBE_D10	< 0,74	< 0,57	< 0,01	0,13	< 0,09	-	< 1,69

A fração disponível para os metais no fosfogesso para os elementos Cr e Ni foi de aproximadamente 3% e 30%, respectivamente. Para os elementos As, Cd, e Se não foi possível a determinação da fração disponível, pois apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação na matriz de fosfogesso.

A fração disponível obtida na lixiviação do solo arenoso e misturas solo arenoso condicionado com fosfogesso para o Cr foi inferior a 0,1%, mostrando que o Cr está pouco disponível para o meio ambiente.

As frações disponíveis dos metais nos solos argilosos são menores do que nos solos arenosos, pois os solos argilosos têm maior capacidade de troca catiônica enquanto que os solos arenosos ocorrem à percolação mais rápida dos metais para a água. Outro fator que contribui para o aumento da fração disponível dos metais é o menor valor de pH do solo arenoso.

Os resultados da fração disponível foram inferiores a 1%, demonstrando que, embora os elementos de As, Cd, Cr, Ni, Pb e Se estejam presentes no fosfogesso e no solo, os mesmos não se encontram disponíveis para a água. O Hg apresentou fração disponível média abaixo de 2%, cabe salientar, que o resultado de todas as amostras de lixiviado ficaram abaixo limite quantificação do método, que foi de 0,4 $\mu g\ L^{-1}$.

As frações disponíveis dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg no solo e solo condicionado com fosfogesso demostraram que a adição de fosfogesso em concentração de até 10 vezes a dose recomendada não contribuiu para a disponibilização destes elementos. Pode-se concluir que a utilização de fosfogesso como condicionador de solo, mesmo utilizando dez vezes a dose recomendada, a disponibilização dos metais foi desprezível, nas condições experimentais do presente trabalho.

.

5. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi estudar a disponibilidade dos radionuclídeos relevantes do ponto de vista radiológico (^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po) e dos metais e semi-metais (As, Cd, Cr, Ni, Se, Hg e Pb) presentes no fosfogesso de procedência brasileira, levando em consideração sua aplicação em solo agricultável.

O protocolo experimental desenvolvido em escala de laboratório, no qual colunas preenchidas com misturas de solos arenosos e argilosos típicos brasileiros com fosfogesso foram percoladas com água a fim de se avaliar a lixiviação dos metais e radionuclídeos, mostrou-se adequado. É importante salientar que o protocolo desenvolvido além de ser inédito pode ser usado para estudos de disponibilidade de contaminantes presentes em matrizes ambientais.

Foi desenvolvido um procedimento analítico para a determinação sequencial dos radionuclídeos de interesse na solução obtida na lixiviação. Os resultados obtidos permitiram a avaliação da fração disponibilizada dos radionuclídeos inicialmente presentes no solo, solo condicionado com fosfogesso e fosfogesso. A metodologia de extração sequencial de radionuclídeos mostrou-se satisfatória, uma vez que apresentou sensibilidade, precisão e exatidão necessária para a análise dos elementos de interesse na faixa de concentração presente nas amostras analisadas.

Os valores de concentração dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po obtidos no fosfogesso das duas procedências variou de 86 Bq kg^{-1} a 352 Bq kg^{-1}. As concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidas no fosfogesso ficaram abaixo do limite máximo permitido pela resolução da CNEN, atendendo as condições necessárias para o seu uso na agricultura.

As concentrações dos radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po no solo argiloso apresentaram resultados aproximadamente quatro vezes superiores ao solo arenoso. Os radionuclídeos ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{232}Th e ^{228}Ra apresentaram concentrações mensuráveis nas amostras de solo e solo condicionado com fosfogesso, variando de 7 Bq kg^{-1} a 55 Bq kg^{-1}. Os resultados de concentração dos radionuclídeos analisados nos solos condicionados com o fosfogesso das duas procedências são da mesma ordem de grandeza das

concentrações observadas nos solos.

A fração disponível dos radionuclídeos no fosfogesso apresentaram valores inferiores a 0,04%. Pode-se concluir que a lixiviação dos radionuclídeos nas colunas de fosfogesso de Cubatão e Uberaba é desprezível.

As frações disponíveis obtidas para os radionuclídeos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po nas amostras de solo e solo condicionado apresentaram valores inferiores a 1%, demonstrando que, embora os radionuclídeos estejam presentes nas amostras de solo e fosfogesso, a disponibilização dos radionuclídeos foi desprezível, nas condições experimentais do presente trabalho.

As frações disponíveis dos radionuclídeos nos solos argilosos são menores do que nos solos arenosos, pois os solos argilosos têm maior capacidade de troca catiônica e tendem a reter mais firmemente os radionuclídeos enquanto que os solos arenosos devido à macroporosidade dos seus grãos favorecem a percolação mais rápida dos radionuclídeos na água. Outro fator que contribui para o aumento da fração disponível dos radionuclídeos é o menor valor de pH do solo arenoso, que em geral facilita a extração de radionuclídeos.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que a utilização de fosfogesso como condicionador de solo, mesmo utilizando dez vezes a dose recomendada, não contribui para o aumento da disponibilidade dos radionuclídeos para água, nas condições experimentais do presente trabalho.

A metodologia utilizada para a análise de metais mostrou-se satisfatória, uma vez que apresentou sensibilidade suficiente para atender os limites da norma vigente do MAPA.

Os resultados obtidos para os metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg no fosfogesso são inferiores ao limite máximo para condicionador de solo e para fertilizantes estabelecidos pelo MAPA, atendendo as condições necessárias para o seu uso na agricultura.

As concentrações dos elementos As, Cd, Cr, Ni e Pb obtidas no solo argiloso são superiores aos valores encontrados nas amostras de solo arenoso. Para os metais Cr, Ni e Pb, os valores no solo argiloso foram 4, 8 e 5 vezes maiores do que o solo arenoso, respectivamente. Os metais As e Cd apresentaram valores abaixo dos limites de quantificação para praticamente todas as amostras de solo arenoso

e solo arenoso condicionado com fosfogesso. Já os solos argilosos com e sem condicionador apresentaram valores mensuráveis de As e Cd. O metal Hg apresentou concentrações da mesma ordem de grandeza para os dois tipos de solo e solos condicionados com fosfogesso, e o Se não foi encontrado acima do limite de quantificação em todas as amostras analisadas. Os resultados obtidos para os metais nos solos e solos condicionados com fosfogesso apresentaram resultados da mesma ordem de grandeza, significando que não houve acréscimo de metais no solo proveniente da adição do fosfogesso

A fração disponível para os metais no fosfogesso para os elementos Cr e Ni foi de aproximadamente 3% e 30%, respectivamente. Esses metais apresentaram frações disponíveis nos solos e solos condicionados com fosfogesso da ordem de 0,03% a 1,1%, respectivamente.

As frações disponíveis dos metais e semi-metais As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se e Hg no solo e solo condicionado com fosfogesso demostraram que a adição de fosfogesso em concentração de até 10 vezes a dose recomendada não contribuiu para a disponibilização destes elementos.

Os resultados obtidos para a fração disponível de metais e radionuclídeos no solo condicionado com fosfogesso demostraram que mesmo utilizando concentrações de fosfogesso dez vezes acima da dose recomendada, a disponibilização foi desprezível, nas condições experimentais do presente trabalho.

Pode-se concluir que a utilização do fosfogesso como condicionador de solos é viável, no que concerne a disponibilidade dos metais e radionuclídeos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS DO TRABALHO

O trabalho contribuiu para:

- ✓ Agregar valor ao fosfogesso, seguindo a tendência mundial de aumentar a reciclagem de resíduos NORM e/ou sua utilização como subproduto;

- ✓ Utilizar o resíduo fosfogesso de forma viável como condicionador de solos, resultando em melhores produções agrícolas;

- ✓ Diminuir o impacto ambiental decorrente da deposição do fosfogesso em pilhas, a céu aberto, junto às instalações produtoras;

- ✓ Atender a legislação de proteção ambiental cada vez mais restritiva, no sentido de minimizar os resíduos NORM depositados como rejeitos;

- ✓ Evitar o esgotamento de recursos não renováveis, no caso gesso natural, atendendo aos princípios de sustentabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU Jr., C. H., MURAOKA, T. & LAVORANTE, A. F. Relationship between acidity and chemical properties of Brazilian soils. ***Scientia Agricola***, v.60, p.337-343. 2003.

AGENDA21. Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento. Centro de Documentação e Informação, Câmara dos Deputados, Brasília, 1995. Disponível em: http://www.onu.org.br/rio20/img/2012/01/agenda21.pdf.

AGRONELLI. **Fosfogesso:** Distribuição relativa de raízes no perfil do solo. Disponível em: <http://www.agronelliagricola.com.br/>.

ALLOWAY, E. b. B. J. ***Heavy Metals in Soil***. London. 1995

ANGULO, S.C. ***Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil.*** 1999. Tese (Doutorado) – Departamento Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica, São Paulo, 1999.

ARAÚJO, A.P.B.; FERNANDES, A.L.T. O passivo ambiental do fosfogesso gerado nas indústrias de fertilizantes fosfatados e a possibilidade de aproveitamento. ***Enciclopédia Biosfera***, v. 9, n.16, p.2952-2965, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Rochas e solos**. Norma ABNT – NBR6502/95. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA). **Participação das Culturas no Consumo de Fertilizantes**, 2008.

BASSAB, W.O.; MIAZAKI, E.S.; ANDRADE, D.F. ***Introdução à análise de agrupamento.*** IME-USP, São Paulo, 1990.

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

BRASIL. Lei nº 12305, de 3 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a lei nº 9695, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. ***Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil***, Brasília, DF, 3 ago. 2010.

BECEGATO, V.A.; FERREIRA, F.J.F.; MACHADO, W.C.P.; CASSOL, P.C. Monitoramento ambiental da radioatividade de U, Th e K oriunda de fertilizantes fosfatados em área agrícola no sul do Brasil. ***Revista de Estudos Ambientais***, v. 8, n.2, p.5-19, 2006.

BECKER, P. Phosphates and Phosphoric Acid: raw materials,technology, and economics of the wet process. ***Fertilizer Science and Technology Series.*** 2.ed. v.6, p. 752, New York, 1989.

BERISH, C.W. Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in Central Florida. ***Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum.*** v.2, p. 1-29, Orlando, FL, 1990.

BORN, H.; LENHARO, L.R.; KAHAN, H. Mineralogical characterization of apatites from Brazilian phosphate deposits with reference to flotation behavior. **Mineral Resources and the Environment.** V.15, p.117-126, 1996.

BOURLEGAT, F. M. ***Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura*.** 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, 88p. Disponível em;<http://www.teses.usp.br> Acesso em : 20 abril 2014.

CARBONELL-BARRACHINA, A.; De LAUNE, R. D.; JUGSUJINDA, A. Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions. ***Waste Management***, v.22, n.6, p.657-665. 2002.

CARNELO, L. G. L.; de MIGUEZ, S. R.; MARBÁN, L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. ***Science of The Total Environment***, v.204, n.3, p.245-250. 1997.

CARVALHO, J. R. P., ASSAD, E. D. Análise espacial da precipitação pluviométrica no Estado de São Paulo: Comparação de métodos de interpolação. ***Engenharia Agrícola***, v. 25, n.2, p.377-384, 2005.

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, 1990.

CHOURA, M.; KESKES, M.; CHAARI, D.; AYADI, H. Study of the Mechanical Strength and Leaching Behavior of Phosphogypsum in a Sulfur Concrete Matrix. ***Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology***. V. 9, p. 08-13, 2015.

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

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN). ***Nível de isenção para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira.*** Resolução n° 147. Brasilía, 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). ***Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005, e dá outras providências***. Decisão de Diretoria Nº 045-2014-E/C/I. São Paulo, 2014.

CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. Radionuclides, heavy metals and fluorine incidence at Tapira phosphate rocks, Brazil, and their industrial (by) products. ***Environmental Pollution***., v. 139, p. 232-243, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA***). Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas***. Resolução n° 420. Brasília, 2009.

CONTRERAS, M.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; GÁZQUEZ, M.J.; MORALES-FLÓREZ, V.; SANTOS, A; ESQUIVIAS, L.; BOLÍVAR, J.P. Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO2 sequestration. ***Waste Management.*** v. 45, p. 412–419, 2015.

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

CUTSHALL, N.; LARSEN, I.L.; OLSEN, C.R. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: absorption corrections. ***Nuclear Instruments Methods*****,** v.206, p.309-312, 1983.

DEGIRMENCI, N., Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. ***Construction and Building Materials***. v. 22, p. 1857-1862, 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). ***Informe Mineral***. Ministério das Minas e Energia. Brasília, 1976.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). ***Anuário Mineral Brasileiro. Balanço Mineral Brasileiro***. Ministério das Minas e Energia. Brasília, 2014.

DOMINGUES, T. C. G. ***Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação.*** 2009. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) - Instituto Agronômico, Campinas. 86 p. Disponível em:<http://www.iac.sp.gov.br> Acesso em: 22 junho 2014.

DUMAT, C.; QUENEA, K.; BERMOND, A.; TOINEN, S.; BENEDETTI, M. F. Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils. ***Environmental Pollution***, v.142, p.521-529, 2006.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). ***Uso de Fosfogesso nos Solos do Cerrado.*** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). ***Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento.*** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2010.

EUROPEAN COMMUNITIES (EU). ***DIRETIVA 2013/59/EURATOM DO CONSELHO.*** Publicado no Jornal Oficial da União Europeia em 5 de dezembro de 2013, 2014c.

EVERITT, B. ***Cluster Analysis***. Social Science Research Council, Londres, 1980.

FAVARO, D.I.T.; DAMATTO, S.R.; MOREIRA, E.G.; MAZZILLI, B.P.; CAMPAGNOLI, F. Chemical characterization and recent sedimentation rates in sediment cores from Rio Grande reservoir, SP, Brazil. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 273(2), p. 451-463, 2007.

FONSECA, D. S.; SILVA, T. H. C. ***Sumário Mineral Brasileiro – Fosfato.*** Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Brasília, 2013.

GONZÁLEZ, R.C.; SIMUNEK, J.; SAUVÉ, S.; ADRIANO, D. Mechanisms and Pathways of Trace Element Mobility in Soils. ***Advances in Agronomy*****,** v.91, p.111-178. 2006.

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

HULL, C.D.; BURNETT, W.C. Radiochemistry of Florida phosphogypsum. ***Journal of Environmental Radioactivity*****,** v.32(3), p.213-238. 1996

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***The principles of Radioactive Waste management,*** Safety Series 111-F, IAEA, Viena, 1995.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***Isotopes Table***, Viena, 2000.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***Application of the concepts of exclusion, exemption and clearance.*** Safety Standards Series Safety Guide Nº RS-G-1.7, Vienna, 2005a.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***Derivation of the activity concentration values for exclusion, exemption and clearance.*** Safety Report Series 44, Vienna, 2005b.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***Management of NORM Residues***. TECDOC 1712, Vienna, 2013a.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***Radiation Protection and Management of Norm Residues in the Phosphate Industry.*** Safety Reports Series No. 78, Vienna, 2013b.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Phosphogypsum - Liquid Scintillation Counting and Alpha Spectrometry for ^{210}Po, ^{210}Pb, ^{226}Ra, Th and U Radioisotopes.*** IAEA/AQ/34, Vienna, 2014a.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). ***Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards.*** General Safety Requirements Part 3, Vienna, 2014b.

INTERWINNER. **InterWinner (WinnerGamma) Spectroscopy Program Family Version 6.0**, EG&G ORTEC, 2004.

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 Ciências do Solo*.** v. 33, p. 1481-1488, 2009.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements--an environmental issue. ***Geoderma***, v.122, n.2-4, p.143-149. 2004.

KASHEM, M. A.; SINGH, B. R. The effect of fertilizer additions on the solubility and plant-availability of Cd, Ni and Zn in soil. ***Nutrient Cycling in Agroecosystems***, v.62, p.287-296. 2002.

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

KYZIOL, J. TWARDOWSKA, I.; SCHMITT-KOPPLIN, P. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). ***Chemosphere***, v. 63, n.11, p.1974-1982, 2006.

LARIZZATTI, F.E; FÁVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P.; PIOVANO, E. L. Multielemental determination by instrumental neutron activation analysis and recent sedimentation rates using ^{210}Pb dating method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 249 (1), p.263-268, 2001.

LAMBERT, R.; GRANT, C.; SAUVÉ, S. Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. ***Science of The Total Environment***, v.378, n.3, p.293-305. 2007.

LOPES, C. M. ***Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH.*** 2009, Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ-USP), Piracicaba, 101 p. Disponível em: <http://www.teses.usp.br> Acesso em: 22 junho 2014.

LUTHER, S.M.; DUDAS, M.J.; RUTHERFORD, P.M. Radioactivity and chemical characteristics of Alberta phosphogypsum. ***Water, Air and Soil Pollution.*** v. 69, p. 277–290. 1993.

MADUAR, M. F.; CAMPOS, M. P.; MAZZILLI, B. P.; VILLAVERDE, F. L. Assessment of external gamma exposure and radon levels in a dwelling constructed with phosphogypsum plates. ***Journal of Hazardous Materials***. v. 190, p. 1063-1067, 2011.

MAESTRO. **Software: Maestro for Windows (Emulation software for Gamma Spectroscopy) Model A65-B32 version 5.30**, EG&G ORTEC, 2001.

MALAN, J.J. Utilization of phosphogypsum: structure and achievements. ***Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum.*** v.1, p. 131-139, 1988.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; da COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. ***Environmental Pollution***, v.111, n.3, p.429-435. 2001.

MATOS, T. H. C. *Caracterização hidro-mecânica do fosfogesso e das misturas solo-fosfogesso.* 2011. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental Universidade de Brasília, Brasília, 139 p, 2011.

MAY, A.; SWEENEY, J.W. Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida. ***The Chemistry and Technology of Gypsum. ASTM Special Technical Publication***. Nº. 861, p. 116–139, 1984.

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

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, p.1574-1586, 2012.

MAZZILLI, B.P.; SAUEIA, C.H.R. Leachability of natural radionuclides and rare earth elements in Brazilian phosphate fertilizers and phosphogypsum. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIAL (NORM), 7th, Abr. 22-26, 2013, Beijing, China. Vienna: IAEA, 2013. Disponível em <http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/P1664/PDF/PUB_1664_Posters.pdf> Acesso em 20 abril 2014.

MIN Y.; JUESHI Q.; YING, P. Activation of fly ash lime systems using calcined phosphogypsum. ***Construction and Building Materials***, v. 22, p. 1004–1008, 2008.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V. ***Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*****,** Poder Executivo, Brasília, DF, 09 jun. 2006. Seção 1, p. 15-16.

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. 17-48, 2013.

NISTI, M.B.; SAUEIA, C.R.; MALHEIRO, L.H.; GROPPO, G.H.; MAZZILLI, B.P. Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum. ***Journal of Environmental Radioactivity,*** v. 144, p. 120-126, 2015.

NZIGUHEBA, G.; SMOLDERS, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. ***Science of The Total Environment***, v.390, n.1, p.53-57. 2008.

OLIVEIRA, K.A.P. ***Aplicação do fosfogesso na agricultura do cerrado e suas implicações radiológicas.*** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN/MG, Minas Gerais. 128 p. 2008.

OLIVEIRA, K.A.P. ***Fator de transferência de elementos terras raras em solos tropicais tratados com fosfogesso.*** Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 133 p. 2012.

Papastefanou, C., Stoulos, S., Ioannidou, A. & Manolopoulou, M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v.89 (2), 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.

PERES, A.C. ***Modelo para o estabelecimento de valores orientadores para elementos radioativos no solo.*** 2007. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN/SP, São Paulo. 125 p. Disponível em: <http://www.teses.usp.br> Acesso em: 30 setembro 2013.

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. 651-658, 2010.

RAIJ, B.V. ***Avaliação da fertilidade do solo***. 2.ed. Campinas: Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, 1983.

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

RANDLE, K; AL-JUNDI, J. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,*** v. 249 (2), p. 361–367, 2001.

ROUIS, M.J.; BENSALAH, A. Phosphogypsum management in Tunisia: environmental problems and required solutions. ***Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum.*** v.1, p. 87-105, 1990.

RUBY, E.C; FIGUEIREDO, A.M.G.; MODESTO, R.P.; LEMOS, M.M.G. Tório e urânio em solos agrícolas do Estado de São Paulo. In: XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica, 13-18 de outubro, 2013, Diamantina, MG.

RUTHERFORD, P.M., DUDAS, M.J.; SAMEK R.A. Environmental Impacts of Phosphogypsum. ***The Science of The Total Environment***, v.149, p.1-38, 1994.

SANTOS, A.J.G. ***Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de ^{226}Ra e ^{210}Pb.*** 2002. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. 166p. Disponível em :<http://www.teses.usp.br> Acesso em: 18 junho 2013.

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

SAUEIA, C.H.R. ***Distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfotados no Brasil***. 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. 127p. Disponível em :<http://www.teses.usp.br> Acesso em: 20 maio 2013.

SAUEIA, C.H.; 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(2), 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.; MAZZILLI, B.P.; TADDEI, M.H.T. Sequential radioanalytical method for the determination of U and Th isotopes, ^{226}Ra and ^{210}Po using alpha spectrometry in samples of the Brazilian phosphate industry. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,*** V.281, p.201-204, 2009.

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,*** V.297, p.189-195, 2013a.

SAUEIA, C.H.R.; MAZZILLI, B.P.; LE BOURLEGAT, F. M.; COSTA, G.J.L. Distribution of potentially toxic elements in the Brazilian phosphogypsum and phosphate fertilizers. In: Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, 16th, Set. 23-27, 2012, Roma, Itália. E3S Web of Conferences. 2013b. DOI:10.1051/e3sconf/20130104005.

SILVA, D. F. ***Micronutrientes e metais pesados em fosfogesso – acúmulo, mobilidade e fator de transferência em latossolos do cerrado.*** 2009. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 100p., Minas Gerais, 2009.

SILVA, C.G.B. ***Implementação e aplicação de metodologia para dosagem de metais e não metais em águas de drenagem de solos adubados com fosfogesso.*** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN/MG, Minas Gerais. 123 p. 2010.

SILVA, J. C. ***Mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de latossolo argilosa com cinza de carvão e contaminação do solo*.** 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, 120p. Diponível em;<http://www.teses.usp.br> Acesso em : 20 outubro 2015.

SIQUEIRA, M.C. ***Caracterização radioquímica do fosfogesso para sua utilização na agricultura na região do cerrado.*** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo. 155 p. 2009.

SOUSA, D.M.G.; REIN, T.A.; LOBATO, E.; RITCHEY, K.D. Sugestões para diagnose e recomendação de gesso em solos de cerrado, In: SEMINÁRIO SOBRE O USO DO GESSO NA AGRICULTURA, 2., 1992, Uberaba, Brasil. ***Proceedings...*** Uberaba: Instituto Brasileiro de Fosfato, 1992 p. 139-158.

STEVENSON, F.J. ***Humus Chemistry: genesis, composition, reactions***. 2. ed. New York: John Wiley, 1994.

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

TAHER, M.A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. ***Resources**, **Conservation** and **Recycling.*** v. 52, p. 28–38, 2007.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Global Environment Outlook (GEO-5) - Environment for the future we want, Malta, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, EPA SW-846/3052, 1996.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). ***UNSCEAR 2000 Report Vol. I – Sources and effects of ionizing radiation.*** Report to the General Assembly, with scientific annexes United Nations, New York, 2000.

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.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. ***Geochimica et Cosmochimica Acta.*** v. 59, n.7, p.1217-1232, 1995.

WEIGUO, S.; MINGKAI, Z.; QINGLIN, Z. Study of lime-fly ash-phosphogypsum binder. ***Construction and Building Materials***. v. 21, p. 1480–1485, 2007.