INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DOS RADIONUCLÍDEOS
 ^{226}Ra , ^{228}Ra E ^{210}Pb PRESENTES NOS FERTILIZANTES
FOSFATADOS E NO FOSFOGESSO DE PROCEDÊNCIA
NACIONAL**

ANA CAROLINA RUSSO

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

**Orientadora: Profa. Dra. Barbara Paci
Mazzilli**

**SÃO PAULO
2013**

Aos meus pais Rita e Edison que sempre foram minha fonte de inspiração e motivação, eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe pela sua força e determinação e ao meu pai pelo grande apoio que me auxiliaram e motivaram meus estudos durante estes anos.

A Dra Barbara Paci Mazzilli pela orientação, amizade e, sobretudo à dedicação dispensada a este trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

A Dra Catia H. Rosignoli Saueia de grande importância para a realização deste trabalho. Muito obrigada pela dedicação, incentivo e grande amizade.

A MSc Marcelo Bessa Nisti pela amizade e companheirismo.

A minha irmã Juliana Russo, aos parentes e amigos que apoiam cada fase da minha vida.

Ao meu namorado Diego R. Tudela pelo grande apoio.

A minha colega de pós-graduação: Jéssica Machado.

À CNEN pela bolsa.

A empresa Vale que gentilmente cedeu amostras para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos colegas do LRA sempre muito solícitos: Dra Brigitte Pecequillo, Dr. Marcelo Francis Maduar, MSc. Marcos Medrado Alencar, MSc. Paulo Rene Nogueira, Raquel Rodrigues Bovolini e Dra. Joselene Oliveira.

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DOS RADIONUCLÍDEOS ^{226}Ra , ^{228}Ra E ^{210}Pb PRESENTES NOS FERTILIZANTES FOSFATADOS E NO FOSFOGESSO DE PROCEDÊNCIA NACIONAL

ANA CAROLINA RUSSO

RESUMO

O fosfogesso, também denominado gesso agrícola, sub produto das indústrias de fertilizantes fosfatados, pode ser utilizado como condicionador do solo devido a sua capacidade de proporcionar melhorias ao sistema solo-planta. No entanto, este resíduo concentra os radionuclídeos das séries do U e Th, presentes na rocha fosfatada usada como matéria prima, que podem impactar o meio ambiente. Com a finalidade de se verificar a concentração dos radionuclídeos biodisponíveis, foram analisadas amostras de fosfogesso e de fertilizantes fosfatados monoamônio fosfato e fertilizante superfosfato triplo, de duas procedências nacionais. A determinação da concentração de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb se iniciou com a análise por espectrometria gama. Em seguida as amostras foram submetidas a um processo de extração branda com solução de EDTA- NH_4 (0,05M) para que então o material lixiviado fosse analisado por meio de contagem alfa e beta total em detector proporcional de fluxo gasoso. Foram obtidos valores médios de extração de 1,6% - 1,7% para ^{210}Pb , 0,5% - 1,4% para o ^{226}Ra e 0,1% - 1,0% para o ^{228}Ra nas amostras de fosfogesso. A baixa porcentagem de extração obtida para os radionuclídeos pode ser explicada tendo-se em vista que a solubilidade do fosfogesso variou de 7,7% a 16%. Para os fertilizantes fosfatados do tipo monoamônio fosfato os valores médios de extração foram inferiores a 26% para o ^{226}Ra , inferiores a 10% para o ^{228}Ra e inferiores a 10% para o ^{210}Pb . Apesar da solubilidade da ordem de 77% dos fertilizantes fosfatados do tipo monoamônio fosfato, muito pouco dos radionuclídeos, presentes inicialmente, se concentraram na solução extraída. Para os fertilizantes fosfatados do tipo superfosfato triplo os valores médios de extração foram de 2,3% para o ^{226}Ra , 1,2% para o ^{228}Ra e 11,3% para o ^{210}Pb . Mesmo com a solubilidade de 66% os fertilizantes fosfatados do tipo superfosfato triplo, muito pouco dos radionuclídeos, presentes inicialmente, se concentraram na solução extraída.

BIOAVAILABILITY OF RADIONUCLIDES ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb PRESENT IN THE BRAZILIAN PHOSPHATE FERTILIZERS AND PHOSPHOGYPSUM

ANA CAROLINA RUSSO

ABSTRACT

Phosphogypsum, also called gypsum, by-product of the phosphate fertilizer industry, can be used as soil conditioner since it provides improvements in the soil-plant system. However, this by-product concentrates radionuclides of the U and Th series, present in the phosphate rock used as raw material, which can impact the environment. In order to study the bioavailability of radionuclides, samples of phosphogypsum and phosphate fertilizers (monoammonium phosphate and triple superphosphate) were analyzed. The concentration of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb were determined by gamma spectrometry. The samples were leached with a mild EDTA-NH₄ (0,05M) solution and the radionuclides present in the final solution were determined by total alpha and beta counting on a gas flow proportional counter. The percentage of extraction varied from 1.6% to 1.7% for ^{210}Pb , from 0.5% to 1.4% for ^{226}Ra and from 0.1% to 1.0% for the ^{228}Ra in phosphogypsum samples. The low percentage of extraction obtained for the radionuclides can be partly explained by the low solubility of phosphogypsum, which ranged from 7.7% to 16%. For the monoammonium phosphate samples the percentage of extraction were less than 26% for ^{226}Ra , less than 10% for ^{228}Ra and less than 10% for ^{210}Pb . In spite of the high solubility of 77% of monoammonium phosphate in the EDTA-NH₄ (0,05M) solution, low concentrations of radionuclides were observed in the extracted solution. For the triple superphosphate samples, the percentage of extraction was 2.3% for ^{226}Ra , 1.2% for ^{228}Ra and 11.3% for ^{210}Pb . In spite of the high solubility of 66% of triple superphosphate in the EDTA-NH₄ solution, low concentrations of radionuclides were observed in the extracted solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Tripé da Sustentabilidade.	2
Figura 1.2 - Indústrias responsáveis pela produção da matéria prima rocha fosfática.....	5
Figura 1.3 - Etapas da produção de fertilizante.....	9
Figura 1.4 - Série de decaimento do ^{238}U	11
Figura 1.5 - Série de decaimento do ^{232}Th	12
Figura 1.6 - Pilha de fosfogesso Cubatão.	12
Figura 1.7 - Distribuição dos sistemas radiculares das planta, com e sem o uso de fosfogesso e fixação do Nitrogênio, respectivamente.	16
Figura 1.8 - Aplicação de fosfogesso na agricultura.	17
Figura 3.1 - Imagem Google planta Uberaba.....	19
Figura 3.2 - Imagem Google planta Cubatão	19
Figura 3.3 - Etapas do procedimento experimental.....	21
Figura 3.4 - Espectrômetro gama.....	22
Figura 3.5 - Solução proveniente da precipitação do Ra e do Pb	27
Figura 3.6 - Sucção do material sobrenadante	28
Figura 3.7 - Solução formada de coloração amarelada	29
Figura 3.8 - Amostra de Pb envolta em papel contact	32
Figura 3.9 - Decaimento dos isótopos de Ra (OLIVEIRA, 1993)	33
Figura 3.10 - Equipamento Berthold usado para contagem das amostras	35
Figura 4.1 - Comparação da concentração de atividade de ^{226}Ra total e na solução extraída	48
Figura 4.2 - Comparação da concentração de atividade de ^{228}Ra total e na solução extraída	48
Figura 4.3 - Comparação da concentração de atividade de ^{210}Pb total e na solução extraída	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Indústrias produtoras da matéria prima rocha fosfática	6
Tabela 1.2 - Fertilizantes fosfatados e suas respectivas formas de produção. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 3.1 - Amostras analisadas e seus respectivos locais de produção.	19
Tabela 3.2 - Valores obtidos para LID.....	25
Tabela 3.3 - Limite inferior de detecção	41
Tabela 4.1 - Concentração total, concentração no material lixiviado, porcentagem de extração para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e solubilidade das amostras	44
Tabela 4.2 - Valor médio da concentração total, da concentração no material lixiviado, da porcentagem de extração para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e da solubilidade das amostras.....	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Os minérios fosfatados	3
1.2. Fosfatos no Brasil	4
1.3. Fertilizantes fosfatados no Brasil	6
1.4. Etapas de produção	8
1.5. Fertilizante fosfatado simples.....	9
1.6. Fosfogesso	10
1.7. Aplicações para o fosfogesso na agricultura.....	15
1.8. Justificativa e relevância do trabalho	17
2. OBJETIVOS	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1. Descrição das amostras.....	19
3.2. Determinação da concentração total de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb por espectrometria gama	21
3.2.1. Cálculo da concentração de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb	23
3.2.2. Determinação da auto absorção do ^{210}Pb	23
3.2.3. Determinação do limite inferior de detecção (LID).....	24
3.3. Lixiviação branda em bancada com solução de EDTA-NH ₄ metodologia BCR-700	25
3.4. Determinação de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra por meio de análise radioquímica	26
3.4.1. Determinação do rendimento químico do procedimento	34
3.5. Contagem das amostras de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em detector proporcional de fluxo gasoso.....	34
3.5.1. Determinação da eficiência da contagem alfa total para medida de ^{226}Ra	36
3.5.2. Determinação da eficiência da contagem beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra	37
3.5.3. Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra	38
3.5.4. Determinação da eficiência de contagem beta total para a medida de ^{210}Pb	39
3.5.5. Determinação do limite inferior de detecção (LID) para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb	40

3.5.6. Concentração de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb no lixiviado.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5. CONCLUSÃO.....	51
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1. INTRODUÇÃO

A agricultura brasileira vivencia uma fase de expansão na qual se justifica os esforços para que haja um aumento da produção, objetivando atingir ganhos em produtividade. Para que o Brasil possa vir a ser um dos grandes produtores de alimento com competitividade mundial, deverá ir à busca de uma agricultura eco-eficiente e sustentável tendo o uso dos insumos agrícolas, tais como os fertilizantes e condicionadores do solo, um papel importante neste cenário (CETEM, 2003).

Segundo “World Business Council for Sustainable Development” (WBCSD, 2012), entende-se por eco-eficiência a produção de bens e serviços que tenham preços competitivos no mercado, que venham a satisfazer as necessidades humanas, trazendo uma melhor qualidade de vida às pessoas e que venham a reduzir os impactos ambientais e a utilização de recursos.

O uso de forma consciente dos insumos agrícolas, em busca de uma maior produtividade, vem adquirindo importância crescente nas atividades ligadas à agropecuária brasileira. No entanto, para que esses objetivos sejam atingidos, se faz necessário um conhecimento cada vez mais abrangente dos diversos fatores que afetam o uso eficiente desses insumos, sejam eles qualitativos ou quantitativos. De acordo com Alcarde (1991), o uso de fertilizantes contribui para um aumento da produtividade de 30% a 60%, quando aplicados de forma correta no solo.

Esses fatores podem envolver tanto aspectos relacionados às características do produto, quanto àqueles que envolvem o meio ambiente como um todo, em suas mais diversas esferas tal como solo, planta, recursos hídricos e, conseqüentemente, a sociedade.

Apesar dos fertilizantes e condicionadores de solo fornecerem nutrientes às plantações, eles podem conter elementos tais como metais, radionuclídeos e elementos terras raras que podem ser potencialmente tóxicos e impactantes ao ambiente. O aumento da presença de contaminantes no solo é, em parte, atribuído à aplicação de fertilizantes (OTERO e col., 2005).

De acordo com AGRI (2001) apud CETEM (2003), estudos do ciclo de vida das atividades agrícolas que se iniciam na produção do fertilizante, passando pelo transporte para então finalizar em sua aplicação no solo, revelam que cerca de 90% dos impactos ambientais gerados são derivados das atividades rurais, tais como a exploração das atividades agrícolas, pecuárias, a extração e a exploração vegetal e animal.

Para que os fertilizantes possam vir a ser utilizados de modo a atender a sua demanda na agricultura, sem que tragam impactos negativos ao meio ambiente, PEREIRA e col. (2012) apud SILVA & HALBERSTADT (2012) trazem o modelo de gestão, criado em 1997 por John Elkington, conhecido como Tripé da Sustentabilidade (*Triple Bottom Line*) (Figura 1.1). Este Tripé da Sustentabilidade traz em si o conceito que a gestão do negócio não deve ter como base apenas as questões econômicas e financeiras, mas também, principalmente, as sociais e de meio ambiente, fortalecendo os laços das empresas com a sociedade e a natureza.

Figura 1.1 - Tripé da Sustentabilidade.

Fonte: <http://www.ecodesenvolvimento.org/noticias/ecod-basico-sustentabilidade>

O fosfogesso, ou também denominado de gesso agrícola, sub produto das indústrias de fertilizantes fosfatados pode ser utilizado como condicionador do solo. O fato, é que este resíduo, bem como os fertilizantes fosfatados, concentram os radionuclídeos das séries do U e Th e metais, presentes na rocha fosfatada usada como matéria prima (SAUEIA, 2006; LE BOURLEGAT, 2010) podendo, dessa forma, vir a impactar o meio ambiente.

1.1. Os minérios fosfatados

As fontes primárias de fósforo dos fertilizantes fosfatados são advindas dos concentrados fosfáticos, que apresentam em sua composição valores entre 30 a 38% de P_2O_5 .

Embora a rocha fosfática, quando moída, possa ser aplicada diretamente sobre o solo com a finalidade de fertilizante, a mesma apresenta uma baixa solubilidade. Portanto, é necessário transformá-la em materiais mais solúveis (OGASAWARA e col., 2010).

Os fosfatos, cujas concentrações são de interesse econômico, podem ser encontrados em dois tipos de rochas: sedimentares e ígneas.

Os fosforitos, os depósitos de guano e os alumino-fosfatos são de origem sedimentar já os de origem ígnea estão principalmente associados a ocorrências de rochas de composição ultrabásica e alcalina. Tanto os fosforitos quanto os depósitos de origem ígnea (com exceção dos depósitos de guano e dos aluminofosfatos) estão distribuídos por quase todos os continentes, podendo estar associados a terrenos de diferentes idades além de estarem associados a ambientes tectônicos de média atividade (KULAIF, 1994; DAMASCENO, 1994).

A formação dos depósitos de fosforito ocorre devido à deposição e acumulação de *pellets* fosfáticos, excrementos ou esqueletos de animais marinhos em bacias sedimentares. O fósforo, nos fosforitos, se encontra na forma de apatita carbonatada $[Ca_5(PO_4,CO_3OH)_3F]$ ou hidroxifluorapatita $[Ca_5(PO_4)_3OH,F]$, podendo ocorrer de forma pura, porém, na maior parte dos casos, se encontra misturado a carbonato, areia ou argila para dar origem arenitos, folhelhos e calcários fosfáticos.

Com relação à concentração de P, os depósitos podem variar desde porcentagens muito baixas indo até teores de 35%. Os depósitos de guano são formados devido à acumulação de excrementos de aves marinhas e sua posterior assimilação pelas rochas subjacentes, que em sua maior parte são formadas por calcários coralíferos porosos. Quando sua ocorrência se dá sobre rochas de composição ferro-aluminosa, como, por exemplo, bauxitas, lateritas ou rochas

feldspáticas, são formados os alumino-fosfatos que são depósitos de minerais amorfos de fosfato de alumínio hidratado e fosfato de ferro.

Já os depósitos de fosfato cuja origem é ígnea, sua ocorrência se relaciona a corpos de rochas alcalinas, intrusivas ou extrusivas, ou a veios hidrotermais associados a elas. Em sua maior parte, são estruturas anelares, intrusivas, contendo carbonatitos, nefelina sienitos, rochas ultra-alcalinas, tais como ijolitos e urtitos, e ultramáficas alcalinas, como álcali-piroxenitos. Nessas rochas o fósforo aparece na forma de apatita, principalmente fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}]$, podendo se apresentar, nos mantos de intemperismo que recobrem os maciços, na forma de fosfatos secundários de bário e estrôncio (gorceixita e goyazita) e de terras-raras (rabdofanita) (KULAIF, 1994; DAMASCENO, 1994).

1.2. Fosfatos no Brasil

As reservas de rocha fosfática, oficialmente aprovadas no País no ano de 2008, correspondem a 4.769 milhões de toneladas. Desse total, cerca de 2.510 milhões de toneladas representam as reservas medidas (valores de tonelagens do minério nas reservas são rigorosamente determinados) sendo 231 milhões de toneladas referentes ao P_2O_5 e 1.107 milhões de toneladas se referem às reservas indicadas (reservas com a tonelagem dos minérios computadas parcialmente de medidas e amostras específicas, ou de dados da produção, e parcialmente por extrapolação até distância razoável com base em evidências geológicas) sendo 106 milhões de toneladas referentes ao P_2O_5 . Sendo assim, as reservas brasileiras de fosfato somam 337 milhões de toneladas de P_2O_5 contido (medida + indicada) o que representa cerca de 0,72% das reservas mundiais, quando comparado com os dados disponibilizados pela “U.S. Geological Survey” (USGS) (DNPM, 2008).

No Brasil, as reservas se concentram nos Estados de Minas Gerais com 67,9% desse total, seguido de Goiás com 13,8%, São Paulo com 6,1%, que juntos são responsáveis por 87,8% das reservas do País, e o restante nos Estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia, Paraíba e Tocantins, e entre outros como, Maranhão, Piauí, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Norte.

A Indústria Extrativa Mineral, responsável pela produção da matéria prima rocha fosfática é composta pelas empresas: Copebras, Galvani e Vale Fertilizantes, com atividade nos municípios de Tapira, Araxá, Patos de Minas, e Lagamar no Estado de Minas Gerais; Catalão e Ouvidor em Goiás; Cajati e Registro no estado de São Paulo, Campo Alegre de Lourdes e Irecê no Estado da Bahia e Arraias no Estado de Tocantins (Figura 1.2).

Figura 1.2 - Indústrias responsáveis pela produção da matéria prima rocha fosfática.

Fonte: (LOBO, 2008) (modificado)

A Tabela 1.1 apresenta a descrição da atividade produtiva e localização das indústrias citadas anteriormente.

Tabela 1.1 - Indústrias produtoras da matéria prima rocha fosfática

Razão Social	Atividades Produtivas	Município/UF
GALVANI	Pesquisa mineral, extração e produção de rocha fosfática (concentrado), fosfato parcialmente acidulado, rocha natural de aplicação direta como fertilizante, SSP, SSG, ácido sulfúrico, fertilizantes mistos de N e P; granulação de fertilizante NPK, mistura e ensaque de fertilizantes NPK.	Lagamar/MG, Campo Alegre de Lourdes e Irecê na BA, Angico dos Dias no PI.
VALE FERTILIZANTES	Pesquisa Mineral, extração e produção de rocha fosfática (concentrado), de ácido fosfórico (54%), nítrico e sulfúrico, amônia anidra, sulfato e nitrato de amônio, fertilizantes fosfatados SSP, SSG, TSP, MAP, NPK+M, e FB/ nutrição animal, fertilizantes mistos de “N” e “P” e Serviços. Extração e produção de concentrado (e concentrado ultrafino) de rocha fosfática, fabricação de matérias primas básicas para fertilizantes fosfatados (SSP, SSG, TSP ROP, DAP, MAP, FB, FPM, SSG, GTSP), Amônia Anidra, Uréia técnica e Uréia fertilizante, Metanol, Enxofre, Nitrato de Amônio, Ácidos Sulfúrico, Fosfórico e Nítrico, e fertilizantes mistos de “N” e “P” e Serviços.	Araxá/MG e Cajati – e Cubatão/SP, Rio Grande/RS, Araucária/PR Tapira/ MG, Patos de Minas/ MG, Uberaba/ MG Catalão/GO, Araucária/PR, Piaçaguera/SP
COPEBRAS LTDA	Extração e beneficiamento de rocha fosfática, produção de matérias primas intermediárias, SSP, SSG, TSP, DAP, MAP, FB, SSG, TSPG, de ácido fosfórico e sulfúrico, fertilizantes simples de baixa concentração e fertilizantes mistos de “N” e “P”.	Catalão/GO e Cubatão/SP

Fonte: DPNM, 2008 (modificado)

1.3. Fertilizantes fosfatados no Brasil

Recebem o nome de fertilizantes aqueles produtos que, quando aplicados aos solos, têm como função, o fornecimento de nutrientes aos vegetais, necessários para o seu crescimento e produção (CETEM, 1999).

No Brasil os fertilizantes são denominados, a nível comercial, de potássicos, fosfatados ou nitrogenados a partir do macronutriente primário presente em sua formulação (potássio, fósforo ou nitrogênio), exclusivamente ou em maior quantidade (COPAS, 1994).

Os fertilizantes minerais, categoria na qual se inserem os fertilizantes fosfatados, são aqueles que se constituem por compostos inorgânicos (compostos desprovidos de carbono) e por compostos orgânicos sintéticos, ou seja, aqueles obtidos por processos industriais, como a ureia, por exemplo (ALCARDE e col., 1991). Podem ser subdivididos em dois tipos: fertilizantes simples ou mistos.

Os fertilizantes que apresentam em sua composição um só composto químico, podendo conter um ou mais nutrientes, sejam eles macro, micronutrientes ou ambos são denominados de simples. Dentre esses, os mais comuns, que contenham em sua formulação apenas um macronutriente, são: sulfato de amônio, uréia, nitrato de amônio, nitrato de sódio, superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), termofosfato magnesiano, cloreto de potássio, sulfato de potássio e nitrato de potássio, e com dois macronutrientes: fosfato monoamônico (MAP) e fosfato diamônico (DAP).

Já os denominados fertilizantes mistos são provenientes da mistura de dois ou mais fertilizantes simples. Podem se subdividir em vários tipos, sendo que os mais comuns são as misturas e os fertilizantes complexos. Os primeiros são produtos oriundos da mistura física de dois ou mais fertilizantes simples, que podem se apresentar na forma granulada ou em pó. Os segundos são aqueles que, por serem produtos de processo químico, contêm dois ou mais compostos químicos em cada unidade de grânulo, e podem também receber a denominação de granulados complexos. Os fertilizantes fluidos são um tipo particular de fertilizante complexo (CETEM, 1999).

1.4. Etapas de produção

As etapas de produção da indústria de fertilizantes minerais em geral (Figura 1.3) se compõem, basicamente, por:

- Indústria extrativa mineral, fornecendo as matérias-primas básicas para os fertilizantes, que são:
 - Rocha fosfática;
 - Enxofre;
 - Gás natural e subprodutos das refinarias de petróleo;
 - Rochas potássicas.
- Indústria química de fabricação de produtos químicos inorgânicos, produzindo as matérias-primas intermediárias:
 - Ácido sulfúrico;
 - Ácido fosfórico;
 - Amônia anidra.
- Indústria de fabricação de fertilizantes simples, que podem ser:
 - Fosfatados
 - Superfosfato simples (SSP);
 - Superfosfato triplo (TSP);
 - Fosfatos de amônio (MAP e DAP);
 - Termofosfatos;
 - Rocha fosfática parcialmente acidulada.
 - Nitrogenados.
- Indústria de fabricação de fertilizantes mistos e granulados complexos (NPK).

Figura 1.3 - Etapas da produção de fertilizante.

Fonte: IBRAFOS apud Kulaif (1999)

1.5. Fertilizante fosfatado simples

Os fertilizantes fosfatados simples de interesse para este trabalho são: o superfosfato triplo (TSP) e os fosfatos monoamônico (MAP).

O TSP é obtido pela reação da rocha fosfática com ácido fosfórico, segundo a reação:

Equação 1.1

Na produção do MAP a amônia combina-se com o ácido fosfórico e produz os fosfatos de amônio. São produtos com altos teores de fósforo, alta

solubilidade e muito utilizados pelas indústrias de fertilizantes por fornecerem N e P, minimizando os custos.

Equação 1.2

1.6. Fosfogesso

O processo mais utilizado na produção de fertilizantes fosfatados é aquele constituído pelo ataque da rocha fosfatada com ácido sulfúrico concentrado e água, e o principal produto desta reação química é o ácido fosfórico, que é utilizado como matéria prima na produção dos fertilizantes e têm-se como rejeito do processo um resíduo de sulfato de cálcio, denominado fosfogesso, conforme mostra a reação abaixo (RUTHERFORD,1994):

Equação 1.3

Para cada tonelada de ácido fosfórico produzido por via úmida, são gerados cerca de 5 toneladas de fosfogesso. A produção mundial anual de fosfogesso pode ser estimada em 150 milhões de toneladas.

No Brasil, duas principais indústrias (Copebrás e Vale Fertilizantes) são responsáveis pela produção e armazenamento de aproximadamente $5,5 \times 10^6$ toneladas por ano (SANTOS, 2006b; SILVA, 2006). Vale Fertilizantes e Copebrás usam rocha fosfática de Catalão - Goiás, um fosforito, uma rocha ígnea constituída por magnetita, apatita e olivina cortada por abundantes veios de carbonatitos. Ambas as indústrias estão localizadas em Cubatão - São Paulo. A matéria-prima, utilizada por outra unidade da Vale Fertilizantes, vêm de Tapira - Minas Gerais, ela é feita de carbonatito e piroxenito, e outra ainda localizada em Cajati - São Paulo.

O principal problema associado a este material diz respeito ao nível relativamente alto de radionuclídeos naturais da série urânio (Figura 1.4) e do tório (Figura 1.5), que poderiam ter um impacto sobre o meio ambiente. Há uma

preocupação relacionada com a possível contaminação das águas subterrâneas sob pilhas de fosfogesso (Figura 1.6), e exalação do radônio que pode representar um risco para a saúde para as pessoas ocupacionalmente expostas que residem na área de influência de uma pilha (MAZZILLI e col., 2000).

Figura 1.4 - Série de decaimento do ^{238}U .

Fonte: <http://www.profpc.com.br>

Figura 1.5 - Série de decaimento do ^{232}Th .

Fonte: <http://www.profp.com.br>

Figura 1.6 - Pilha de fosfogesso Cubatão.

Fonte: <http://petcivilufjf.wordpress.com/2011/05/28/>

Este resíduo concentra os radionuclídeos das séries naturais do U e Th e metais, presentes na rocha fosfatada usada como matéria prima. Durante o ataque químico do concentrado de rocha, todas as espécies químicas presentes na reação, tanto as estáveis como as radioativas são redistribuídas entre o ácido fosfórico e o fosfogesso produzido. A separação tanto dos elementos estáveis quanto dos radionuclídeos se dá pela solubilidade e características químicas. Estudos realizados mostram que os radionuclídeos (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{232}Th , ^{210}Pb e

^{210}Po) migram para o fosfogesso enquanto que o urânio migra para o ácido fosfórico (MAZZILLI e col., 2000).

Dentre os radionuclídeos presentes no fosfogesso o ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb são de especial interesse devido, entre outras coisas, a maior solubilidade quando comparada aos outros elementos presentes em sua composição. O fato de serem mais solúveis facilita a lixiviação destes elementos podendo então contaminar o ambiente e se tornarem biodisponíveis (MAZZILLI e col., 2000).

Outra característica importante é que estes elementos, quando inalados ou ingeridos podem ser prejudiciais a saúde. No caso do Ra quando ingerido apresenta um comportamento metabólico similar ao do cálcio, podendo então 70% da quantidade incorporada entrar na composição dos ossos e os 30% restantes serem distribuídos nos tecidos moles (OLIVEIRA, 1993). Para o Pb seu principal alvo para a toxicidade é o sistema nervoso. A exposição ao chumbo pode danificar seriamente os rins em adultos ou crianças e, até mesmo, levar a morte (ATSDR, 2007).

Pesquisas visando o desenvolvimento de usos do fosfogesso tornam-se importante tanto do ponto de vista econômico, como tecnológico e ambiental, uma vez que este pode ser considerado como um rejeito abundante, de baixo custo e cujo aproveitamento evitaria o comprometimento ambiental de grandes áreas onde este é armazenado. Além disso, o seu reaproveitamento contribuiria para a preservação de reservas de gesso natural.

Estudos sobre a caracterização radiológica do fosfogesso de procedência brasileira bem como o impacto causado por sua disposição em pilhas vêm sendo realizado, produzindo dissertações e teses. SAUEIA (1998), apresentou em seu trabalho resultados dos níveis de radioatividade, referentes aos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K e ^{210}Po , presentes no fosfogesso e na matéria prima, rocha fosfatada, de origem nacional, e verificou a possibilidade de utilização do fosfogesso como material de construção civil. PAES (2001), avaliou, em seu trabalho, a concentração dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{40}K e dos isótopos de urânio e tório no fosfogesso obtendo, então, informações que poderão servir como subsídio para viabilizar aplicações futuras deste material.

A caracterização química das pilhas de fosfogesso, das duas principais indústrias de ácido fosfórico na época, Copebrás Ltda e Ultrafertil S.A., localizadas em Cubatão, foi feita por SANTOS (2002), por meio da análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI). Segundo a autora, a caracterização radioquímica e elementar do fosfogesso das indústrias, evidenciou que as pilhas são homogêneas e sua composição está relacionada principalmente com a rocha fosfática que lhe deu origem. Além da caracterização química das pilhas, Santos também realizou a avaliação do impacto radiológico ambiental das pilhas.

SAUEIA (2006), analisadas amostras de concentrado de rocha, de fertilizantes (SS, TSP, MAP e DAP) e fosfogesso, de três procedências nacionais, a fim de entender a distribuição dos elementos e dos radionuclídeos no processo de produção de fertilizantes fosfatados, através das técnicas de análise por ativação neutronica, espectrometria alfa e gama.

Além de pesquisas que versam sobre a sua caracterização, há trabalhos indicando sua utilização na agricultura e na construção civil. No trabalho de MAZZILLI e col. (2000), foi determinada a concentração de radionuclídeos das séries naturais incluindo o ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po e isótopos de U e Th, no fosfogesso de procedência nacional e na rocha fosfática. Os resultados deste trabalho mostram que o ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po e o Th se encontram, principalmente, no fosfogesso.

No trabalho de SAUEIA e col. (2005), foi medido o conteúdo de radionuclídeos naturais da série do urânio e do tório, ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{228}Ra em rocha fosfatada brasileira, no ácido fosfórico, no fosfogesso e em amostras de fertilizantes fosfatados, usando alta resolução espectrometria gama. Em SAUEIA & MAZZILLI (2006), foram avaliados os fluxos de radionuclídeos naturais e desequilíbrios radioativos envolvidos no processo industrial brasileiro de produção de ácido fosfórico, para determinar o teor de radioatividade em vários fertilizantes comerciais produzidos, para estimar seu impacto radiológico em solos agrícolas e da exposição a longo prazo devido à sua aplicação. Foi feita a caracterização radiológica da rocha fosfática, fertilizantes fosfatados e fosfogesso, realizada por espectrometria alfa e gama.

SANTOS e col. (2006a) avaliaram a biodisponibilidade de radionuclídeos (^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{232}Th), elementos de terras raras e Ba através da lixiviação sequencial nas amostras de fosfogesso de produtores brasileiros de ácidos fosfóricos. Os resultados da extração seqüencial mostram que a maioria do rádio e chumbo são localizado na fração do óxido de ferro, e que apenas 13 a 18% destes radionuclídeos são distribuídos na fracção mais lábil. Em SANTOS e col. (2006b) mostrou-se que apesar dos radionuclídeos estarem presentes em concentrações relativamente elevadas no fosgesso, não implicam em doses significativas para indivíduos expostos.

Ataves da determinação do teor dos radionuclídeos alfa emissores, realizada por meio de procedimento radioquímico em amostras de fertilizantes fosfatados e fosfogesso, constatou que os níveis de radioatividade presentes nos fertilizantes fosfatados são de mesma ordem de grandeza sobre aqueles encontrados no fosfogesso (SAUEIA e col., 2009).

Atualmente existe uma demanda por parte dos órgãos ambientais e de órgãos ligados ao ministério da agricultura de mais estudos sobre as aplicações do fosfogesso de modo a garantir que não há impactos negativos ao meio ambiente.

1.7. Aplicações para o fosfogesso na agricultura

O fosfogesso pode ser utilizado como condicionador do solo devido a vários fatores, como a alta solubilidade, o que permite que ele penetre mais facilmente no perfil do solo, fornecendo cálcio em alta profundidade, reduzindo a saturação de alumínio, aprofundando o sistema radicular e favorecendo a absorção de água e nutrientes (Figura 1.7) (VAN HAIJ, 1988).

Figura 1.7 - Distribuição dos sistemas radiculares das planta, com e sem o uso de fosfogesso.

Fonte: http://www.nutrion.com.br/Nutrion_Beneficios.asp

A solubilidade do fosfogesso em água é 150 vezes maior que o calcário (VITTI, 1987), conferindo ao fosfogesso maior solubilidade e mobilidade, justificando seus melhores efeitos em solos mais profundos (Figura 1.8).

Os solos agricultáveis brasileiros são considerados ácidos, com pH entre 4,3 e 6,2, pobres em cálcio e magnésio, com teores elevados de alumínio e baixa disponibilidade de fósforo para as plantas (SILVA e col., 2009).

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 fosfogesso 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. 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).

Portanto, estudos mostram que a aplicação de fosfogesso pode melhorar a estrutura do solo e da área cultivável, reduzir a erosão do solo, aumentar os níveis de enxofre e P disponíveis (ABRIL e col., 2008) e melhorar a composição dos fertilizantes, devido à maior solubilidade em relação ao carbonato de cálcio que é usualmente utilizado (GARRIDO e col., 2005), além de apresentar a capacidade de retenção de metais potencialmente tóxicos nos solos (CAMPBELL, e col., 2006; GARRIDO & ILLERA, 2006).

Figura 1.8 - Aplicação de fosfogesso na agricultura.

Fonte: <http://petcivilufjf.wordpress.com/2011/05/28/>

Diante disto, as indústrias de fosfatados vêm buscando aplicações para o fosfogesso, sendo a sua utilização na agricultura uma das possibilidades. Como demonstrado em pesquisas anteriores, o uso de fosfogesso na agricultura não se mostrou impróprio, tendo sido obtidas doses de radiação irrelevante, da mesma ordem de grandeza daquelas oriundas da utilização dos fertilizantes fosfatados (SAUEIA, 2006).

1.8. Justificativa e relevância do trabalho

A especiação de radionuclídeos no fosfogesso e nos fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura brasileira tem sido pouco explorado sob o ponto de vista da disponibilidade. Este parâmetro é relevante, pois uma melhor compreensão do conjunto de fenômenos que controlam a mobilidade dos contaminantes é necessária para uma avaliação correta dos riscos sanitários e ambientais de seu uso.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a biodisponibilidade dos radionuclídeos relevantes do ponto de vista radiológico (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) presentes nos fertilizantes fosfatados e no fosfogesso de procedência nacional em seu uso na agricultura. Para tanto foi feita uma lixiviação branda com solução de EDTA-NH₄ em bancada para determinação das concentrações desses radionuclídeos no material lixiviado.

Estes radionuclídeos (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) foram analisados nas amostras de fertilizantes fosfatados superfosfato triplo (TSP) e monoamônio fosfato (MAP) e no fosfogesso (FG) por meio de espectrometria gama, de modo a se verificar a concentração total destes radionuclídeos nas amostras.

Essas mesmas amostras foram submetidas a um processo de extração branda com solução de EDTA-NH₄, em bancada, para que então o material extraído fosse analisado por processo radioquímico com o auxílio de um detector proporcional de fluxo gasoso com baixa radiação de fundo, uma vez que, a concentração dos elementos analisados neste material (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb) apresentam níveis de concentração muito baixos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Descrição das amostras

As amostras de fertilizantes fosfatados monoamônio fosfato (MAP) e superfosfato triplo (TSP) e fosfogesso (FG) foram cedidas pela empresa Vale Fertilizantes S.A. com localização em Uberaba, MG e em Cubatão, SP (Figura 3.1 e Figura 3.2).

Figura 3.1 - Imagem Google planta Uberaba

Figura 3.2 - Imagem Google planta Cubatão

A Tabela 3.1 apresenta os tipos de amostras analisadas e seus respectivos locais de produção.

Tabela 3.1 - Amostras analisadas e seus respectivos locais de produção.

Amostra	Localidade
Monoamônio fosfato (MAP)	Cubatão (SP) e Uberaba (MG)
Superfosfato triplo (TSP)	Uberaba (MG)
Fosfogesso (FG)	Cubatão (SP) e Uberaba (MG)

As amostras receberam a denominação de UB para aquelas provenientes de Uberaba e CB quando a origem das mesmas era de Cubatão.

Foram realizadas análises com amostras advindas de 5 diferentes pontos da pilha de fosfogesso com procedência de Cubatão (FG CB) e 5 diferentes pontos da pilha de fosfogesso com procedência de Uberaba (FG UB).

Para os fertilizantes fosfatados, 3 repetições para o monoamônio fosfato (MAP) para as duas localidades e 3 repetições para o superfosfato triplo (TSP) proveniente de Uberaba.

O procedimento experimental compreende varias etapas a serem seguidas, a fim de realizar a determinação dos radionuclídeos aqui propostos (Figura 3.3). A determinação da concentração de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb se iniciou com a análise por espectrometria gama afim de se verificar a concentração total destes radionuclídeos nas amostras.

O emprego de procedimentos de extração são frequentemente utilizados para a determinação da disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solos naturais, sedimentos e materiais industriais (LE BOURLEGAT, 2010). A maioria destes procedimentos de extração são variações do procedimento descrito por Tessier (TESSIER e col., 1979) no qual os metais associados a carbonatos, xidos de Fe-Mn, material orgânico e resíduos de silicatos são extraídos respectivamente com cloreto de magnésio, ácido acético ou acetato de sódio, cloreto de hidróxiamônio, e peróxido de hidrogênio e ácido perclórico (LE BOURLEGAT, 2010).

Alguns trabalhos indicam o método BCR-700 (ALVAREZ e col., 2006; BOURLEGAT, 2010) que utiliza somente uma solução de EDTA-NH₄ (pH=7,0), em temperatura ambiente, e decantação para avaliar a disponibilidade de metais nos solos pois simula condições de lixiviação leve.

Diante do exposto, o processo de extrção, no qual foram submetias as amostras, se baseou no método descrito no método BCR-700, para que então o material extraído fosse analisado por processo radioquímico, uma vez que, a concentração dos elementos analisados neste material apresentam níveis de concentração muito baixos.

Figura 3.3 - Etapas do procedimento experimental

3.2. Determinação da concentração total de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb por espectrometria gama

A técnica de espectrometria gama consiste em uma análise não destrutiva através da interação da radiação emitida pela amostra analisada junto a um detector que permite a discriminação das energias emitidas pelos radionuclídeos de interesse. Segundo trabalho de Saueia (2006) fêz-se uso da espectrometria gama para a determinação da concentração total de radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb presentes nas amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados.

Para se determinar o ^{226}Ra é necessário que este esteja em equilíbrio com o ^{214}Pb e o ^{214}Bi . A determinação de sua atividade é feita através da linha de seus produtos de decaimento ^{214}Pb (que emite energias gama de 295,2 e 351,9 keV) e ^{214}Bi (que emite energias gama de 609,3 e 1120,3 keV).

Já o ^{228}Ra é determinado pela medida do pico de 238,6 keV referente à energia gama emitida pelo ^{212}Pb e as energias de 911,1 e 968,9 keV referentes à energia gama emitida pelo ^{228}Ac .

O ^{210}Pb é determinado diretamente por meio de sua linha de 46,5 keV. Foi feito o cálculo de auto absorção baseando-se no método descrito por Cutshall e col. (1983), em função da atenuação da radiação gama de baixa energia pela própria amostra.

Todas as amostras foram secas a temperatura ambiente (até obter massa constante). Após esse pré-tratamento foram então colocadas 100,0 g de cada uma das amostras em frascos de polietileno (F-100), seladas para então serem armazenadas por um período de 30 dias a fim de se possibilitar o equilíbrio radioativo entre o ^{226}Ra e seus produtos de decaimento. Passados os 30 dias as mesmas foram contadas em detector de germânio hiperpuro (marca Canberra) por 50.000 segundos (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Espectrômetro gama

Fonte: Arquivo pessoal

Para a determinação da radiação de fundo do sistema foi realizado o mesmo procedimento anterior, no entanto, utilizando-se água ao invés da amostra nos frascos de F-100, e a medida foi feita por 200.000 segundos.

Os espectros gama obtidos foram analisados por meio do programa Winner Gamma na plataforma do Inter Winner 1998.

O controle de qualidade do equipamento utilizado é realizado três vezes ao ano, participando de um Programa Nacional de Intercomparação de Resultados (PNI), junto ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria IRD/CNEN.

3.2.1. Cálculo da concentração de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb

A concentração de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , obtida através da espectrometria gama, foi calculada por meio da seguinte equação:

$$C = \frac{N - N_0}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot m} \quad (\text{equação 3.1})$$

Onde:

C = concentração em Bq/kg.

N = contagem da amostra.

N_0 = contagem da radiação de fundo.

T = Tempo de medida (s).

η = eficiência de contagem (cps/dps).

γ = intensidade do fotopico (%).

m = massa da amostra (kg).

3.2.2. Determinação da auto absorção do ^{210}Pb

A análise por espectrometria gama trata-se de uma técnica não destrutiva que poderá vir a apresentar problemas quando analisados radionuclídeos de baixa energia. Devido a baixa energia dos fótons emitidos, estes não terão um poder de penetração suficiente, podendo então interagir com a própria amostra, e

por consequência, faz-se necessário a correção da auto-absorção para que a atividade medida no detector represente de forma satisfatória a atividade real.

A correção da auto absorção baseia-se na determinação da transmissão atenuada, utilizando-se de 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 obtido através da seguinte equação:

$$A/O = \frac{\ln(T/I)}{(T/I - 1)} \quad (\text{equação 3.2})$$

Onde:

A/O = fator de auto absorção.

T = intensidade atenuada através da amostra.

I = intensidade atenuada através de um recipiente contendo água.

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. Para a intensidade atenuada I é feita a mesma consideração em relação ao recipiente contendo água.

3.2.3. Determinação do limite inferior de detecção (LID)

Por meio da equação da United States Nuclear Regulatory Commission-USNRC (1980) pôde ser calculado o limite inferior de detecção (LID), para a espectrometria gama, utilizando-se da medida da contagem do frasco F-100 com água por 75.000 segundos:

$$\text{LID} = \frac{4,66 \cdot S_b}{T \cdot \eta \cdot \gamma \cdot m} \quad (\text{equação 3.3})$$

Onde:

LID = limite inferior de detecção (Bq kg^{-1}).

S_b = desvio padrão da contagem da radiação de fundo.

T = tempo de medida(s).

η = eficiência de contagem (cps dps^{-1}).

γ = intensidade do fotopico.

m = massa da amostra (kg).

4,66 = valor que corresponde a um risco pré determinado de que existe certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

A Tabela 3.2 apresenta os valores obtidos para o limite inferior de detecção (LID):

Tabela 3.2 - Valores obtidos para LID

Radionuclídeo	LID (Bq kg^{-1})
^{226}Ra	4,0
^{228}Ra	7,0
^{210}Pb	21,0

3.3. Extração branda em bancada com solução de EDTA-NH₄ (BCR-700)

Para a execução do processo de extração nas amostras de fertilizantes e fosfogesso foi realizada uma adaptação do procedimento de referência para extração com EDTA-NH₄ descrito no BCR-700 (Community Bureau of Reference) da Comissão Européia. Tal metodologia é aplicada para solos e neste trabalho foram utilizados fosfogesso e fertilizantes fosfatados.

Para dar início ao processo de extração, preparou-se uma solução de EDTA-NH₄ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), de concentração final igual a 0,05M, adicionando-se 146,1g de EDTA-NH₄ em 800ml de água destilada, sob agitação. A esta solução foram adicionados 130 ml de solução concentrada de amônia até que todo o EDTA-NH₄ fosse dissolvido. A solução foi diluída em água Milli-Q na relação 1:10 para então ser utilizada nas análises.

Pesaram-se 5,0g de cada uma das amostras para então serem adicionados a elas 50 ml de EDTA-NH₄ (0,05M). As soluções foram levadas à agitação, com barra magnética, por um período de uma hora.

Após a agitação, as amostras foram filtradas, em papel de filtro Whatman 44 (previamente pesado), sobre um béquer de 2L.

Depois de filtrado o material retido no papel foi levado à estufa para a secagem (aproximadamente 60°C), resfriados em dessecador até massa constante e pesado para então serem calculados os valores de solubilidade referente a cada uma das amostras.

Para o calculo, consideraram-se as 5,0g iniciais de amostra como 100% e a massa do filtro com amostra subtraída da massa do filtro sem amostra como sendo a massa da amostra não solubilizada.

3.4. Determinação de ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra e ²²⁸Ra por meio de análise radioquímica

A análise radioquímica consiste em um conjunto de procedimentos técnicos que visam à quantificação de um ou mais radionuclídeos em uma dada amostra. Este emprega algumas etapas tais como, pré-tratamento físico e químico, adição de radiotraçador e/ou carregador e separação radioquímica do radionuclídeos de interesse por meio de diversas técnicas.

Para a determinação dos ²²⁶Ra e ²²⁸Ra utilizou-se a metodologia descrita no Procedimento Operacional PO-LRA-0905 e para o ²¹⁰Pb o PO-LRA-0904, implementadas no Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN.

O PO-LRA-0905 trata da determinação das concentrações de atividade de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra em amostras ambientais, empregando a contagem alfa e beta total, respectivamente, de um precipitado contendo o rádio, neste caso, o Ba(Ra)SO₄, em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770. Já o PO-LRA-0904 se refere a determinação das concentrações de atividade de ²¹⁰Pb em amostras ambientais, empregando a contagem beta total de um precipitado de PbCrO₄ em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770.

As soluções filtradas, da etapa descrita no item 3.3 deste trabalho, tiveram seus conteúdos avolumados, com água deionizada, para 1L. A eles foram adicionados os carregadores de Pb^{2+} (20 mg) e Ba^{2+} , (20 mg) 1 ml de cada um deles. Os carregadores são adicionados a fim de se aumentar as concentrações de Ba(II) e Pb(II) em solução, possibilitando a coprecipitação de Pb e Ra como sulfatos, mesmo quando estes estão presentes em concentrações muito baixas na amostra. Em seguida foram adicionados 10 ml de ácido cítrico 2M ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) para complexação de possíveis interferentes, principalmente Fe(III) e Al(III) que precipitam como hidróxidos na neutralização com hidróxido de amônio concentrado, 7 gotas de vermelho de metila para neutralizar o pH e, sob agitação, hidróxido de amônia (NH_4OH) até que virasse para uma cor amarelada (pH 4,4 à 6,2).

Sobre a chapa aquecedora, previamente aquecida, foram adicionados 50ml de ácido sulfúrico 3M (H_2SO_4) sob agitação. O Ra e Pb precipitam deixando a solução com uma coloração rósea (Figura 3.5). Aguardou-se uma noite para que houvesse a decantação dos sulfatos de bário, de rádio e chumbo precipitados.

Figura 3.5 - Solução proveniente da precipitação do Ra e do Pb

Fonte: Arquivo pessoal

Passadas 24 horas, o sobrenadante foi retirado de cada um dos béqueres por meio de uma bomba de sucção a vácuo para então ser descartado (Figura 3.6). O material precipitado foi transferido para um tubo de centrifuga, lavando-se

bem o recipiente com água deionizada para garantir que todo o material decantado fosse transferido para os tubos.

Figura 3.6 - Sucção do material sobrenadante

Fonte: Arquivo pessoal

Os tubos foram levados à centrifugação onde permaneceram por 10 minutos a 2000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante de cada um dos tubos foi novamente descartado e o precipitado lavado com 20 ml de H_2SO_4 0,1M. Levaram-se novamente os tubos para centrifugação (por 10 minutos a 2000 rpm). A lavagem com ácido sulfúrico evita a solubilização dos precipitados de sulfato de bário, de rádio e de chumbo formados no processo, o que favorece a eliminação de possíveis interferentes.

Passados os 10 minutos, o sobrenadante presente nos tubos de centrifuga foi descartado e a eles foram adicionados 2,0 gramas de ácido nitrilotriacético - NTA ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$), 40 ml de água deionizada, 3 gotas de vermelho de metila, agitando-os com auxílio de baquetas, até que a solução chegasse na coloração rósea.

Foram adicionados aos tubos mais 7 ml de NaOH (6N) para então serem levados à aquecimento, em banho-maria, até que a solução tomasse a coloração de um amarelado límpido (Figura 3.7).

Figura 3.7 - Solução formada de coloração amarelada

Fonte: Arquivo pessoal

As soluções foram agitadas por meio de baquetas até que o precipitado estivesse totalmente dissolvido para então serem adicionados 5ml de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25mg/ml) e ácido acético glacial para acerto do pH (4,5 à 5,0) até que a solução tivesse a coloração rosa, indicando a precipitação do Ra. Aguardou-se uma noite.

A dissolução do precipitado com NTA propicia a complexação do chumbo e do bário. Dentre os complexos formados, o de maior constante de estabilidade é o de chumbo e desta forma, é possível separá-lo do bário e do rádio numa nova precipitação. Esta etapa também elimina interferentes tais como cálcio e principalmente tório, que também precipitam como sulfato.

Nesta etapa do processo, foi precipitado o sulfato de bário e rádio, enquanto o chumbo permanece em solução (inclusive ^{210}Pb e ^{212}Pb , emissores beta, que interferem na contagem do ^{228}Ra) complexado com NTA.

Passadas 24 horas, os tubos (contendo o Ra precipitado) foram levados a centrifugação, onde permaneceram por 10 minutos a 2000 rpm.

Após a centrifugação os sobrenadantes, contendo Pb, de cada um dos tubos foram transferidos para outros tubos de centrifuga e o precipitado do tubo inicial foi lavado com uma pequena quantidade de NA_4Ac 20% e levado novamente a centrifugação por 10 minutos.

Assim como na etapa anterior, o sobrenadante foi retirado e adicionado a solução contendo o Pb.

Nos tubos contendo o precipitado de Ra, foram adicionados 2,0 g de EDTA-NH₄, 30 ml de água deionizada, 5 ml de NH₄OH e 3 gotas de vermelho de metila para então serem agitados, em banho-maria.

Após a dissolução do precipitado foram adicionados 5 ml de (NH₄)₂SO₄ (25 mg/ml) e ácido acético glacial, para acerto do pH (4,5 à 5,0), até que a solução tivesse a coloração rosa, indicando a precipitação do Ra na forma de Ba(Ra)SO₄. Anotou-se o dia e a hora da precipitação.

Esta precipitação, como a anterior, teve por finalidade a eliminação de possíveis elementos interferentes que poderiam vir a precipitar como sulfato, principalmente tório e cálcio. Atentou-se ao ajuste do pH com ácido acético para que estivesse na faixa 4,5 à 5,0, uma vez que se o pH for muito baixo há a possibilidade de que interferentes que estariam presentes na solução pudessem também vir a ser precipitados ou ainda que houvesse uma pequena dissolução do sulfato de bário e rádio devido a formação de hidrogenossulfato.

Após 24 horas, foram pesados papeis de filtro em fibra de vidro Millipore, escrevendo o nome da amostra a ser filtrada em cada um deles. As soluções contendo o Ra foram então filtradas por meio de um sistema a vácuo. Os filtros foram levados para secagem em estufa a 100 °C por 1 hora, resfriados em dessecador e pesados até massa constante.

Aguardaram-se 21 dias para contagem no detector proporcional de fluxo gasoso.

Os tubos contendo a solução de Pb foram levados para aquecimento em banho-maria e foi adicionado 1ml de Na₂S (1M), havendo a precipitação do Pb na forma de sulfeto.

Passadas 24 horas da precipitação, o sobrenadante foi retirado com o auxílio da bomba de sucção, desprezando o material que foi sendo retirado.

O precipitado foi lavado com água deionizada e levado a centrifugação por 30 minutos a 2000 rpm e, em seguida, o sobrenadante foi succionado.

Aos tubos foi adicionado água deionizada (até que o precipitado fosse coberto) para serem levados para banho-maria e em seguida, depois de bem quente, adicionado 1 ml de HNO_3 até que estivesse dissolvido o sulfeto de chumbo. O chumbo permanece em solução e foi formado um precipitado amarelo finamente dividido de enxofre elementar.

As soluções foram então filtradas em sistema comum de filtro com papel Whatman 44 e a solução filtrada foi recolhida em bquer de forma alta.

Os bqueres foram avolumados com água deionizada até completarem 100 ml. Adicionou-se 3 gotas de vermelho de metila e fez-se o acerto do pH (usando-se NH_4Ac 40%) entre 4,5 e 5,0, intervalo ideal para que ocorresse a precipitação do Pb. O acetato de amônio foi adicionado para que a solução estivesse no pH ideal de precipitação do cromato de chumbo.

Em seguida os bqueres foram levados para aquecimento e, com o início da fervura, foram adicionados 2,5 ml de Na_2CrO_4 30% ocorrendo a precipitação do Pb na forma de PbCrO_4 .

Passadas 24 horas da precipitação, foram pesados os papeis de filtro, escrevendo o nome da amostra a ser filtrada em cada um deles. As soluções contendo o Pb foram então filtradas por meio de um sistema de filtração a vácuo em funil Milipore com papeis de filtro de fibra de vidro. Após a filtragem, os papeis de filtro foram levados à estufa (100 °C por 1 hora) para secagem para depois permanecerem resfriando em dessecador. Pesaram-se novamente os filtros para em seguida serem envoltos em papel contact (Figura 3.8).

Figura 3.8 - Amostra de Pb envolta em papel contact

Fonte: Arquivo pessoal

Na etapa do processo radioquímico são separados o Ra e o Pb. No caso do Ra temos presente nas amostras três isótopos alfa emissores o ^{226}Ra , ^{223}Ra e ^{224}Ra cujas meias-vidas são bastante diferentes.

De acordo com Oliveira (1993) esses isótopos podem ser identificados por meio da taxa de crescimento de seus filhos no precipitado. A atividade do ^{226}Ra aumenta numa proporção equivalente à meia-vida do ^{222}Rn (3,8 dias). Já o ^{223}Ra ela aumenta rapidamente e decresce com a meia-vida de 11,2 dias. Por fim, no caso do ^{224}Ra , o isótopo e seus dois primeiros filhos atingem a saturação em segundos e a atividade passa então a decrescer lentamente, enquanto que ^{212}Pb cresce com uma meia-vida de 10,6 horas e o ^{224}Ra decai com uma meia-vida de 3,64 dias (Figura 3.9).

Por esse motivo, como descrito no PO-LRA-0905-03, deve-se realizar a medida de ^{226}Ra após 21 dias. Passado este tempo, a contribuição do ^{224}Ra e do ^{223}Ra é praticamente inexistente, enquanto que atingidas mais de 5 meias-vidas do ^{222}Rn , obtém-se cerca de 95% do equilíbrio radioativo.

Figura 3.9 - Decaimento dos isótopos de Ra (OLIVEIRA, 1993)

No caso do ^{228}Ra sua determinação é relativa à contagem do ^{228}Ac , seu descendente imediato. Sua contagem pode ser realizada a partir de 21 dias da data de precipitação, tempo necessário para que ^{226}Ra entre em equilíbrio radioativo com seus filhos, para que as contribuições dos outros isótopos de rádio emissores alfa ^{223}Ra e ^{224}Ra sejam nulas e que seja suficiente para atingir o equilíbrio entre ^{228}Ra e o ^{228}Ac (OLIVEIRA, 1993).

De acordo com Moreira (1993), a atividade do ^{210}Pb é medida no precipitado de cromato de chumbo, através da medida da partícula beta de seu filho ^{210}Bi , após 10 dias da precipitação, tempo necessário para que seja estabelecido o equilíbrio radioativo entre o ^{210}Pb e o ^{210}Bi .

O equilíbrio radioativo existente entre o ^{210}Pb e o ^{210}Bi tratasse de um equilíbrio secular onde a meia vida do pai (22,3 anos) é muito maior que a meia vida do filho (5,01 dias). Quando estes radionuclídeos entram em equilíbrio, o radionuclídeo filho decai com a mesma atividade do radionuclídeo pai.

Transcorrida uma meia vida do ^{210}Bi sua atividade corresponderá à 50% da atividade do ^{210}Pb , duas meias vidas corresponderá à 75% da atividade e três meias vidas à 99% da atividade do pai.

Os reagentes utilizados na separação radioquímica descrita neste procedimento experimental são de grau analítico.

3.4.1. Determinação do rendimento químico do procedimento

Os rendimentos químicos do procedimento radioquímico foram determinados gravimetricamente a partir das massas dos carregadores de chumbo e de bário adicionados.

Tanto para o Pb quanto para o Ra foram adicionados 1 ml de seus respectivos carregadores.

Para o Pb, 1 ml da solução de carregador de concentração igual a 20 mg/ml corresponde a uma massa de PbCrO_4 de 31,2 mg, ou seja, 100% de rendimento químico nas análises de Pb corresponde a 31,2 mg de PbCrO_4 . Já para a o Ra, 1 ml da solução de carregador de concentração igual a 20mg/ml, corresponde a uma massa de BaSO_4 de 34,0 mg, ou seja, 100% de rendimento químico nas análises de Ra corresponde a 34,0 mg de BaSO_4 .

3.5. Contagem das amostras de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb em detector proporcional de fluxo gasoso

Essa técnica que técnica utiliza o detector do tipo proporcional de fluxo gasoso com baixo *background* que tem como vantagem o fato de apresentar uma baixa radiação de fundo e, conseqüentemente, um limite inferior de detecção também muito baixo (OLIVEIRA, 1993).

O funcionamento de um detector como este baseia-se na interação das partículas carregadas alfa e beta com o meio gasoso por meio dos fenômenos de excitação e/ou a ionização das moléculas de gás (mistura argônio-metano).

Sendo a detecção baseada na multiplicação dos pares de íons formados pela passagem de radiação através do gás e ainda esta multiplicação ser constante para uma mesma condição de operação, a proporcionalidade entre a energia da radiação cedida ao meio de detecção e a amplitude do pulso resultante é mantida.

Passado os dias de espera para contagem (10 dias para o Pb e 21 dias para os Ra) as amostras foram levadas para contagem em detector proporcional de fluxo gasoso (Figura 3.10).

Figura 3.10 - Equipamento Berthold (LB 770) usado para contagem das amostras

Fonte: Arquivo pessoal

Para a contagem de ^{210}Pb , o material precipitado foi colocado em plaqueta de aço inox, coberto com folha de papel aluminizada (mylar), onde permaneceram por 3 ciclos de 120 segundos. Segundo Moreira (1993) a folha de papel aluminizada tem a função de deter as partículas beta de baixa energia que o ^{210}Pb emite (0,016 MeV 85% e 0,06 MeV 15%).

Para o ^{226}Ra o material precipitado foi colocado em plaqueta de aço inox e contado por 3 ciclos de 120 segundos.

Já para o ^{228}Ra foram contadas as mesmas amostras do material precipitado utilizado na contagem do ^{226}Ra porém, com a utilização de uma filtro de papel sobre elas, que tem por objetivo barrar as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra (40 keV).

Antes de cada contagem, tanto de Ra quanto de Pb, foram feitas as contagens de seus respectivos *backgrounds* (ou radiação de fundo). Para isso, foram feitas contagem das plaquetas de aço inox mais o filtro (sem amostra) no

caso do ^{226}Ra , contagem das plaquetas de aço inox mais o filtro (sem amostra) e um filtro de papel sobre aquele para ^{228}Ra e contagem da plaqueta de aço inox, coberto com folha de papel aluminizada (mylar) mais o filtro (sem amostra) para o ^{210}Pb .

O controle de qualidade do equipamento utilizado é realizado três vezes ao ano, participando de um Programa Nacional de intercomparação PNI de resultados, junto ao Instituto de Radioproteção e Dosimetria IRD/CNEN.

3.5.1. Determinação da eficiência da contagem alfa total para medida de ^{226}Ra

Para a determinação da eficiência de contagem alfa total para a medida de ^{226}Ra baseou-se nas Instruções de Trabalho utilizada no laboratório (IT-LRA-0905.1-03).

A calibração do detector proporcional de fluxo gasoso a fim de se determinar a eficiência para a medida alfa total de amostras de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ é realizada por meio de um padrão de referência de ^{241}Am . Estas fontes especialmente preparadas contém aproximadamente 500 pCi (18,5 Bq) do isótopo ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,6$ anos), atividade esta suficiente para proporcionar uma razoável taxa de contagem em um tempo de medida relativamente curto.

O sistema de contagem aqui utilizado, o detector proporcional Berthold LB, possui 10 detectores circulares (geometria 2π ; diâmetro de 2 polegadas) que são calibrados simultaneamente. Para tal feito, devem ser preparados três padrões de ^{241}Am eletrodepositados com atividades muito próximas P_1 ($11,86 \pm 0,38$ Bq), P_2 ($8,21 \pm 0,31$ Bq) e P_3 ($15,59 \pm 0,50$ Bq) que serão contados em cada detector. Desta forma, a eficiência pode ser determinada utilizando-se a expressão:

$$\text{EF}\alpha(^{226}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{A_{\text{corr}}(^{241}\text{Am}) \cdot 60 \cdot \text{RQ}} \quad (\text{equação 3.4})$$

Onde:

$EF\alpha(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem alfa para a medida de ^{226}Ra , calculada pelo padrão de ^{241}Am (cps/dps).

R_n = taxa de contagem alfa total medida (cpm).

B_g = background alfa total do detector (cpm).

$A_{\text{corr}}(^{241}\text{Am})$ = atividade de ^{241}Am corrigida para a data da medida, em Bq.

RQ = rendimento químico da eletrodeposição do padrão de ^{241}Am .

Os padrões P1, P2 e P3 devem ser contados em cada detector, sendo realizadas no total 30 medidas (3x10 detectores). O tempo de medida definido para a contagem alfa é de 200 minutos e a voltagem de operação do detector é de 1.650 volts. Destas medidas, obtém-se finalmente uma eficiência alfa média para cada um dos detectores. O valor médio de eficiência de contagem alfa total para ^{226}Ra foi de 0,195.

3.5.2. Determinação da eficiência da contagem beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra

De acordo com o documento citado no item anterior, quando realizamos a medida beta total das amostras de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$, estão presentes os isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra , uma vez que estes foram separados quimicamente. 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). Assim, é obtido uma taxa de contagem beta total relativa a ^{226}Ra e seus filhos e ^{228}Ac , tornando-se necessário a determinação de 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 é determinada a partir da medida beta total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{226}Ra . Na medida, deve-se colocar sobre a amostra uma folha de papel de filtro quantitativo

Whatman 50, cujo objetivo é barrar as partículas beta de baixa energia do ^{228}Ra (40 keV).

A eficiência beta para ^{226}Ra pode ser determinada pela expressão:

$$EF\beta(^{226}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{A_{\text{corr}}(^{226}\text{Ra}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (\text{equação 3.5})$$

Onde:

$EF\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total para a medida de ^{226}Ra , calculada pelo padrão de ^{241}Am (cps dps⁻¹).

R_n = taxa de contagem beta total medida (cpm).

B_g = radiação de fundo beta total do detector (cpm).

$A_{\text{corr}}(^{226}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ^{226}Ra corrigida para a data da medida, em Bq.

RQ = rendimento químico da eletrodeposição do padrão de ^{241}Am .

O valor médio de eficiência de contagem beta de ^{226}Ra para a medida de ^{228}Ra foi de 0,598.

3.5.3. Determinação da eficiência de contagem beta de ^{228}Ra

A eficiência beta para ^{228}Ra é determinada pela medida beta total de amostras de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ obtidas com a adição de um padrão de ^{228}Ra . Como já foi dito no item anterior, 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.

A eficiência beta para ^{228}Ra pode ser determinada pela expressão (IT-LRA-0905.1-03):

$$EF\beta(^{228}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{A_{\text{corr}}(^{228}\text{Ra}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (\text{equação 3.6})$$

Onde:

$EF\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total para a medida de ^{228}Ra , calculada pela padrão de ^{241}Am (cps/dps).

R_n = taxa de contagem beta total medida (cpm).

B_g = radiação de fundo beta total do detector (cpm).

$A_{\text{corr}}(^{228}\text{Ra})$ = atividade do padrão de ^{226}Ra corrigida para a data da medida, em Bq.

RQ = rendimento químico da eletrodeposição do padrão de ^{241}Am .

O valor médio de eficiência de contagem beta de ^{228}Ra foi de 0,332.

3.5.4. Determinação da eficiência de contagem beta total para a medida de ^{210}Pb

A eficiência beta para ^{210}Pb é determinada a partir da medida beta total de amostras de PbCrO_4 obtidas de acordo com o procedimento radioquímico descrito no documento PO-LRA-0904. São preparadas cinco amostras de PbCrO_4 com atividades aproximadas de 5 Bq por amostra de um padrão de ^{210}Pb , realizando-se três medidas em cada detector e com tempo de medida de 400 minutos. A medida é realizada com uma folha de papel aluminizado tipo mylar sobre a amostra, que tem por objetivo barrar as partículas beta de baixa energia do ^{210}Pb , sendo portanto, contadas somente as partículas beta emitidas pelo ^{210}Bi , que está em equilíbrio com o ^{210}Pb .

Para a determinação da eficiência de contagem beta total para a medida do ^{210}Pb baseou-se nas Instruções de Trabalho utilizada no Laboratório de Radiometria Ambiental (IT-LRA-0905.2-03) fazendo uso da seguinte equação:

$$EF\beta(^{210}\text{Pb}) = \frac{R_n - B_g}{A_{\text{pad}}(^{210}\text{Pb}) \cdot 60 \cdot RQ} \quad (\text{equação 3.7})$$

Onde:

$EF\beta(^{210}\text{Pb})$ = eficiência de contagem beta total para a medida de ^{210}Pb

R_n = taxa de contagem beta total medida (cpm).

Bg = background beta total do detector (cpm).

$A_{\text{pad}}(^{210}\text{Pb})$ = atividade do padrão de ^{210}Pb corrigida para a data da medida, em Bq.

RQ = rendimento químico.

O valor médio de eficiência de contagem beta para ^{210}Pb foi de 0,308

3.5.5. Determinação do limite inferior de detecção (LID) para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb

O limite inferior de detecção (LID), para a metodologia empregada, com confiabilidade de 95% é dada por:

$$\text{LID} = \frac{4,66 \cdot \sqrt{R_n}}{T_c \cdot \text{EF} \cdot \text{RQ} \cdot Q} \quad (\text{equação 3.8})$$

Onde:

LID = limite inferior de detecção (mBq L^{-1}).

EF = eficiência de contagem (cps dps^{-1}).

Q = quantidade de amostra (L).

Rn = contagem de um branco do processo.

Tc = tempo de medidas (s).

4,66 = valor que corresponde a um risco pré-determinado de que existe certo nível de atividade na amostra, quando na realidade não existe e de que não existe atividade presente na amostra quando na realidade existe, considerando-se um nível de confiança de 95%.

A Tabela 3.3 apresenta os valores médios obtidos para o limite inferior de detecção dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb .

Tabela 3.3 - Limite inferior de detecção

Radionuclídeo	LID (Bq L ⁻¹)
²¹⁰ Pb	0,001
²²⁶ Ra	0,001
²²⁸ Ra	0,001

3.5.6. Concentração de atividade de ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²¹⁰Pb no lixiviado

A concentração de atividade de ²²⁶Ra pode ser obtida a partir da seguinte expressão:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot RQ \cdot EF \cdot \alpha \cdot f_{abs} \cdot [1 + k(1 - e^{-\lambda t})]} \cdot Q \quad (\text{equação 3.9})$$

Onde:

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade de ²²⁶Ra, em Bq L⁻¹.

R_n = taxa de contagem alfa total da amostra (cpm).

B_g = taxa de radiação de fundo alfa total (cpm).

RQ = rendimento químico.

$EF\alpha$ = eficiência de contagem alfa total, calculado pelo ²⁴¹Am (cps dps⁻¹).

f_{abs} = coeficiente de auto-absorção do ²²⁶Ra no precipitado de Ba(Ra)SO₄.

$\lambda^{222}\text{Rn} = 0,181 \text{ d}^{-1}$.

t = tempo desde a precipitação até a contagem (d).

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

$$k = \frac{f_{abs}(^{222}\text{Rn}) + f_{abs}(^{218}\text{Po}) + f_{abs}(^{214}\text{Po})}{f_{abs}(^{226}\text{Ra})} = 6,2 \quad (\text{equação 3.10})$$

A expressão que fornece a concentração de atividade de ^{228}Ra a partir da medida de beta total é:

$$A(^{228}\text{Ra}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot R_Q \cdot \text{Ef}\beta(^{228}\text{Ra}) \cdot Q} - \frac{\text{Ef}\beta(^{226}\text{Ra}) \cdot A(^{226}\text{Ra})}{\text{Ef}\beta(^{228}\text{Ra})} \quad (\text{equação 3.11})$$

Onde:

$A(^{228}\text{Ra})$ = atividade de ^{228}Ra , em Bq/L.

R_n = taxa de contagem alfa total da amostra (cpm).

B_g = taxa de radiação de fundo alfa total (cpm).

R_Q = rendimento químico.

$\text{Ef}\beta(^{228}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total, calculado pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps dps⁻¹).

$\text{Ef}\beta(^{226}\text{Ra})$ = eficiência de contagem beta total, calculado pela medida de um precipitado padrão de $\text{Ba}(^{226}\text{Ra})\text{SO}_4$ (cps dps⁻¹).

$A(^{226}\text{Ra})$ = atividade calculada para o ^{226}Ra , em Bq L⁻¹.

Q = quantidade de amostra (L).

A concentração de atividade de ^{210}Pb nas amostras é calculada pela equação:

$$C(^{210}\text{Pb}) = \frac{R_n - B_g}{60 \cdot R_Q \cdot \text{Ef}\beta \cdot V \cdot (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{equação 3.12})$$

C = concentração da amostra em Bq/L.

R_n = taxa de contagem beta total da amostra (cpm).

B_g = taxa de contagem da radiação de fundo beta total (cpm).

R_Q = rendimento químico.

$\text{Ef}\beta$ = eficiência de contagem beta total (cps dps⁻¹).

V = volume da amostra (L).

$\lambda ^{210}\text{Pb} = 0,138 \text{ d}^{-1}$.

t = tempo desde a precipitação até a contagem (d)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores obtidos para a concentração total e a concentração no material lixiviado dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , e a porcentagem de extração dos mesmos para as amostras de fertilizantes fosfatados (MAP e TSP) e fosfogesso, de duas procedências. Na mesma Tabela 4.1 são apresentados também os valores de solubilidade das amostras.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores médios da concentração total e da concentração no lixiviado dos radionuclídeos; da porcentagem de extração para as amostras de fertilizantes fosfatados (MAP e TSP) e fosfogesso, das duas procedências; e da solubilidade das amostras.

Tabela 4.1 - Concentração total, concentração no material lixiviado, porcentagem de extração para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e solubilidade das amostras

Amostra		Conc. total (Bq kg ⁻¹)			Conc. lixiviado (Bq L ⁻¹)			Extração %			Sol. %
		^{226}Ra	^{228}Ra	^{210}Pb	^{226}Ra	^{228}Ra	^{210}Pb	^{226}Ra	^{228}Ra	^{210}Pb	
FG CB	P1	324±10	262±16	433±63	0,010±0,002	< 0,001	0,05±0,01	0,8	ND	2,4	7,9
	P2	316±7	281±3	401±27	0,010±0,002	< 0,001	0,02±0,01	0,4	ND	1,1	8,6
	P3	317±7	266±1	421±45	< 0,001	< 0,001	0,04±0,01	ND	ND	2,1	10
	P4	308±2	267±4	397±29	0,005±0,001	< 0,001	0,03±0,01	0,3	ND	1,6	7,0
	P5	180±4	324±3	283±20	0,007±0,002	< 0,001	0,01±0,01	0,8	ND	0,9	5,2
FG UB	P1	296±7	319±2	323±11	0,010±0,002	< 0,001	0,04±0,01	0,9	ND	2,5	19
	P2	274±9	305±5	300±49	0,020±0,002	0,020±0,003	0,01±0,01	1,5	1,1	0,8	16
	P3	357±5	455±13	372±5	0,020±0,002	0,020±0,003	0,02±0,01	1,2	0,7	0,9	17
	P4	291±12	332±4	312±16	0,030±0,002	0,020±0,003	0,03±0,01	2,0	1,3	1,7	22
	P5	245±4	218±4	245±14	0,020±0,002	< 0,001	0,03±0,01	1,3	ND	2,4	6,0
MAP UB		<4	219±25	<21	< 0,001	< 0,001	< 0,001	ND	ND	ND	81
	P1	10±4	293±74	<21	0,010±0,002	< 0,001	< 0,001	13	ND	ND	77
		<4	242±4	<21	< 0,001	0,120±0,025	< 0,001	ND	10	ND	76
MAP CB		17±2	46±4	37±12	< 0,001	< 0,001	0,02±0,02	ND	ND	13,1	78
	P1	9±1	126±11	40±2	0,005±0,002	< 0,001	< 0,001	11	ND	ND	74
		10±7	59±5	36±20	0,004±0,002	< 0,001	0,01±0,01	8,8	ND	7,4	74
TSP UB		115±6	171±9	125±36	0,010±0,004	< 0,001	0,10±0,01	2,4	ND	16,7	67
	P1	105±28	189±13	175±54	0,010±0,001	< 0,001	0,10±0,01	1,8	ND	11,3	64
		98±4	375±4	182±17	0,010±0,002	0,02±0,005	0,05±0,01	2,8	1,2	5,8	67

Tabela 4.2 - Valor médio da concentração total, da concentração no material lixiviado, da porcentagem de extração para os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb e da solubilidade das amostras

Amostra		Conc. total Bq kg ⁻¹			Conc. lixiviado Bq L ⁻¹			Extração %			Sol. %
		^{226}Ra	^{228}Ra	^{210}Pb	^{226}Ra	^{228}Ra	^{210}Pb	^{226}Ra	^{228}Ra	^{210}Pb	
FG CB	Média	289	280	387	0,008	0,001	0,03	0,5	0,1	1,6	7,7
	DPR *	21	9	15	51	-	53	65	45	39	32
FG UB	Média	293	326	310	0,02	0,02	0,03	1,4	1,0	1,7	16
	DPR	14	26	15	35	55	44	30	59	48	38
MAP UB	Média	10	251	-	0,01	0,12	-	26	10	-	78
	DPR	57	15	-	58	58	-	76	58	-	3
MAP CB	Média	12	77	38	0,005	-	0,02	10	-	10,3	75
	DPR	36	56	6	59	-	67	59	-	64	3
TSP UB	Média	106	245	161	0,01	0,02	0,08	2,3	1,2	11,3	66
	DPR	8	46	19	-	58	35	20	60	50	3

*DPR – Desvio Padrão Relativo

Para as amostras de FG de Cubatão, os valores de concentração total para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foram, em média, de 289 Bq kg^{-1} , 280 Bq kg^{-1} e 387 Bq kg^{-1} , respectivamente. Para o FG de Uberaba, os valores para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foram de 293 Bq kg^{-1} , 326 Bq kg^{-1} e 310 Bq kg^{-1} , respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com dados apresentados na literatura (Saueia, 2006; Saueia et al., 2009).

Para os fertilizantes fosfatados do tipo MAP:

Nas amostras de Uberaba não foi observada a presença de ^{210}Pb e nas amostras de Cubatão, a concentração média de ^{210}Pb foi de 38 Bq kg^{-1} . A concentração média de ^{226}Ra foi de 10 Bq kg^{-1} para o MAP de Uberaba e de 12 Bq kg^{-1} para o MAP de Cubatão. A concentração média de ^{228}Ra foi de 251 Bq kg^{-1} para o MAP de Uberaba e de 77 para o MAP de Cubatão. Todos estes valores são baixos e próximos aos valores médios encontrados para radionuclídeos naturais no solo, publicados pelo UNSCEAR (2000), em que constam os seguintes valores: 140 Bq kg^{-1} para ^{40}K , 46 Bq kg^{-1} para o ^{238}U , 46 Bq kg^{-1} para o ^{226}Ra e 11 Bq kg^{-1} para o ^{232}Th . A única exceção foi o ^{228}Ra que apresentou uma concentração maior no MAP de Uberaba. Os dados obtidos estão de acordo com dados apresentados na literatura (Saueia & Mazzilli, 2006). Esses resultados eram esperados, pois segundo trabalho de Mazzilli e col., 2000, o fertilizante fosfatado MAP não possui, em grande quantidade, os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb uma vez que, durante o processo de ataque químico do concentrado de rocha, eles migram para o fosfogesso enquanto que o urânio migra para o ácido fosfórico, utilizado como matéria prima na fabricação do MAP, de acordo com a equação a seguir:

Para os fertilizantes fosfatados do tipo TSP:

Os valores médios de concentração total para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb foram de 106 Bq kg^{-1} , 245 Bq kg^{-1} e 161 Bq kg^{-1} . Os resultados obtidos estão de acordo com dados apresentados na literatura (Saueia & Mazzilli, 2006) e são da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos para FG da mesma procedência. Este resultado era esperado, pois a reação de formação do TSP ocorre diretamente entre o concentrado de rocha fosfática e o ácido fosfórico, de acordo a equação a seguir:

Os valores da porcentagem de extração dos radionuclídeos inicialmente presentes nas amostras de FG e fertilizantes fosfatados para o material lixiviado, permitem concluir que:

Valores médios de extração de 1,6% - 1,7% para ^{210}Pb , 0,5% - 1,4% para o ^{226}Ra e 0,1% - 1,0% para o ^{228}Ra foram obtidos nas amostras de fosfogesso. A baixa porcentagem de extração obtida para os radionuclídeos pode ser explicada, em parte, tendo-se em vista que a solubilidade do FG, para os radionuclídeos estudados (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb), é baixa (7,7% a 16%). Segundo o trabalho de Santos (2002) isso se deve ao fato do Ra e o Pb estarem presentes junto à fração residual do material. Para os fertilizantes fosfatados do tipo MAP os valores médios de extração foram inferiores a 26% para o ^{226}Ra , inferiores a 10% para o ^{228}Ra e inferiores a 10% para o ^{210}Pb . Apesar da alta solubilidade dos fertilizantes fosfatados do tipo MAP (da ordem de 77%), muito pouco dos radionuclídeos, presentes inicialmente, se concentraram na solução extraída. Para os fertilizantes fosfatados do tipo TSP os valores médios de extração foram de 2,3% para o ^{226}Ra , 1,2% para o ^{228}Ra e 11,3% para o ^{210}Pb . Apesar da alta solubilidade dos fertilizantes fosfatados do tipo TSP (da ordem de 66%), muito pouco dos radionuclídeos, presentes inicialmente, se concentraram na solução extraída. Os altos valores para DPR podem ser explicados pelo fato da concentração obtida para os radionuclídeos no material extraído estarem muito próximo aos seus respectivos LIDs.

A seguir são apresentados os gráficos referentes à concentração total de atividade dos radionuclídeos (^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra) e a concentração destes na solução extraída (Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3, Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6).

Figura 4.1 - Concentração de atividade de ^{226}Ra nas amostras analisadas

Figura 4.2 - Concentração de atividade de ^{228}Ra nas amostras analisadas

Figura 4.3 - Concentração de atividade de ^{210}Pb nas amostras analisadas

Figura 4.4 - Concentração de atividade de ^{226}Ra na solução extraída das amostras analisadas

Figura 4.5 - Concentração de atividade de ^{228}Ra na solução extraída das amostras analisadas

Figura 4.6 - Concentração de atividade de ^{210}Pb na solução extraída das amostras analisadas

Como pode ser observado nas Figura 4.1, Figura 4.2, Figura 4.3, Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6 a atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb junto à solução extraída, ou seja, os radionuclídeos que poderiam vir a estar disponíveis no solo, representam uma fração muito pequena da atividade total presentes nas amostras.

5. CONCLUSÃO

A escolha das metodologias para a determinação da atividade total dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , espectrometria gama, e para a determinação dos radionuclídeos na solução extraída, contagem alfa e beta total em detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, mostrou-se satisfatória, uma vez que ambas apresentaram sensibilidade, precisão e exatidão necessárias para a análise destes elementos nas faixas de concentração presentes nas amostras.

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- A maior presença de Ra e Pb no fosfogesso, quando comparado ao fertilizante fosfatado MAP, era esperado uma vez que na etapa de produção onde ocorre o ataque químico do concentrado de rocha as espécies químicas são redistribuídas ocorrendo a migração do ^{226}Ra , ^{228}Ra e do ^{210}Pb para o fosfogesso. O mesmo não é observado para o fertilizante TSP uma vez que sua produção se dá diretamente da rocha fosfática possuindo então concentrações desses radionuclídeos de mesma ordem de grandeza do fosfogesso.
- Embora os radionuclídeos estejam inicialmente presentes nas amostras de fosfogesso, os mesmos não foram encontrados na solução extraída com EDTA-NH₄ (0,05 M).
- Apesar da alta solubilidade dos fertilizantes fosfatados muito pouco de seus radionuclídeos presentes inicialmente foram extraídos no processo de extração com EDTA-NH₄ (0,05 M), ou seja, os mesmos não estariam facilmente disponíveis ao meio ambiente.

Diante do exposto, muito pouco dos radionuclídeos presentes inicialmente nas amostras foram extraídos pela solução de EDTA-NH₄ (0,05 M), demonstrando que não estão disponíveis na fração solúvel do material.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRIL, J.M.; GARCÍA-TENORIO,R.; ENAMORADO,S.M.; HURTADO,M.D.; ANDREU, L.;DELGADO,A. The cumulative effect of three decades of phosphogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain: 226Ra, 238U and Cd contents in soils and tomato fruit. *Sci Total Environ.* v.403, p.80-88, 2008.
- ALCARDE, J.C.; GUIDOLIN, J.A.; LOPES, A.S. Os adubos e a eficiência das adubações. 2.ed. São Paulo, ANDA, 1991. (Boletim Técnico, 3)
- ALVAREZ, J.M., LOPEZ-VALDIVIA, L.M., NOVILLO, J., OBRADOR, A.; RICO, M.I. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, v.132, n.3-4, p.450-463. 2006.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for lead, 2007.
- CAMPBELL,C.G.; GARRIDO, F.; ILLERA,V.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M.T. Transport of Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. *Appl Geochem.*, v. 21(6), 1030-1043, 2006
- CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. Rio de Janeiro. 1999.
- CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável. Rio de Janeiro. 2003.
- COPAS - COMPANHIA PAULISTA DE FERTILIZANTES. Informações anuais- IAN. Rio de Janeiro, Comissão de Valores Mobiliários, 1994.
- CUTSHALL, N.; LARSEN, I.L; OLSEN, C.R. Direct analysis of ²¹⁰Pb in sediment samples: absorption corrections. **Nuclear Instruments Methods**, v.206, p.309-312, 1983.
- DAMASCENO, E.C. Importância geológica, econômica e tecnológica dos minerais industriais não-metálicos. In: WORKSHOP RECURSOS MINERAIS NÃO-METÁLICOS PARA O ESTADO DE SÃO PAULO, São Paulo, 1994. Resumos expandidos. São Paulo, SBG-Núcleo SP, 1994. p.1-6.
- DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral. Fosfato. Ministério das Minas e Energia. Brasília, DF. 2008
- GARRIDO, F.; ILLERA,V.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M.T. Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Appl. Geochem.*, v. 20(2), p. 397-408, 2005.

- GARRIDO, F.; ILLERA, V. Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock. *European J. Soil Sci.*, v. 57(2), p. 95-105, 2006.
- KULAIF, Y.; DAMASCENO, E.C. Rochas fosfáticas no estado de São Paulo. In: Workshop recursos minerais não-metálicos para o estado de São Paulo, São Paulo, 1994. Resumos expandidos. São Paulo, SBG Núcleo SP, 1994. p.57-61.
- KULAIF, Y. A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. In: Série Estudos e Documentos, Rio de Janeiro, 1999. 244p.
- LE BOURLEGAT, F.M. **Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.
- LOBO, V. O Mercado e o Desafio da Indústria de Fertilizantes no Brasil. BUNGE FERTILIZANTES, 2008.
- MAZZILLI, B.P., PALMIRO, V., SAUEIA, C.H.R., NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *J. Environ. Radioact.*, v.49, n.1, p.113-122, 2000.
- MOREIRA, S.R.D. **Determinação de ^{210}Pb em águas minerais da cidade de Águas da Prata.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1993.
- NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS, Evaluation of Occupational and Environmental Exposures to Radon and Radon Daughters in the United States, NCRP Report 78 (1984).
- NISTI, M.B; CAMPOS, M.P; MAZZILLI, B.P. Natural radionuclides content and radon exhalation rate from Brazilian phosphogypsum piles. INCC. 2010
- OGASAWARA, E.; KULAIF, Y.; FERNANDES, F.R.C. A indústria brasileira de fertilizantes (cadeia npk, enxofre, rocha fosfática e potássio) - projeções de 2010 a 2030, 2010.
- OLIVEIRA, J. **Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em águas minerais da cidade de Águas da Prata.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1993.
- OTERO, N., VITÒRIA, L., SOLER, A. & Canals, A. Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry*, v.20, n.8, p.1473-1488. 2005.
- PAES, V.P.; **Caracterização radioquímica do ^{226}Ra , ^{40}K e dos isótopos de urânio e tório no fosfogesso.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.
- RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci. Total Environ.*, 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** . Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.
- SANTOS, A.J.G., MAZZILLI, B.P., FÁVARO, D.I.T., SILVA, P.S.C. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. J. Environ. Radioact., v.87, p.52-61, 2006a.
- SANTOS, A.J.G., SILVA, P.S.C., MAZZILLI, B.P., FÁVARO, D.I.T. Radiological characterization of disposed phosphogypsum in Brazil: evaluation of the occupational exposure and environmental impact. Radiat. Protec. Dosim., v.121(2), p.179-185, 2006b.
- SAUEIA, C. H.R. **Caracterização radioquímica do fosfogesso e implicações radiológicas de sua utilização como material de construção**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1998.
- SAUEIA, C.H.R.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T. Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v.264, n.2, p. 445-448, 2005.
- SAUEIA, C.H.R. **Distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- SAUEIA, C.H.R.; MAZZILLI, B.P. Distribution of Natural Radionuclides in the Production and Use of Phosphate Fertilizers in Brazil. J. Environ. Radioact. v.89, p.229-239, 2006.
- SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P.; TADDEI, M. H. 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. J.Radioanal. Nucl. Chem. v. 281, p. 201-204, 2009.
- SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; FÁVARO, D.I.T. Environmental contamination by technologically enhanced naturally occurring radioactive material – TENORM: A case study of phosphogypsum, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 269(3), 2006. p.739-745.
- SILVA, C.B.; TADDEI, M.H.; CIQUEIRA, M.C.; KNUPP, E.A.N.; PALMIERI, H.E.L.; JACOMINO, V.M.F. Nuclide, metal and non metal levels in percolated water from soils fertilized with phosphogypsum. In: International Nuclear Atlantic Conference INAC, Rio de Janeiro, Brazil, 2009.
- SILVA, V.A.; HALBERSTADT, K.F. Destinação sustentável dos resíduos da cadeia produtiva da agroindústria. 1º FÓRUM INTERNACIONAL ECOINNOVAR Santa Maria/RS. 2012.
- SOUSA, D.M.G.; REIN, T.A.; LOBATO, E.; RITCHEY, K.D. Sugestões para diagnose e recomendação de gesso em solos de cerrado. In: II Seminário sobre o uso do gesso na agricultura. Uberaba, MG. 1992.

- 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.
- UNSCEAR. Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Sources, effects and risks of ionizing radiations, New York, NY, 2000.
- VAN RAIJ, B. Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular no subsolo. Associação Nacional para Difusão de adubos, p.88, 1988.
- VITTI, G.C. Acidez do solo, calagem e gessagem. In: Curso de atualização em fertilidade do solo. Ilha Solteira, SP. Fundação Cargill. 1987.
- WBCSD - World Business Council for Sustainable Development. Eco-efficiency, North Yorkshire. 2000. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sed/sed-53.pdf. Acesso em: 10 out. 2012.